

CAPÍTULO 5:

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1 DENSIDAD DE LAS MUESTRAS INYECTADAS

En las Tablas 5.1.1 y 5.1.2 se presentan las densidades a partir de muestras de probetas y placas inyectadas obtenidas de forma experimental (ρ_M) de acuerdo a la metodología descrita en la Sección 4.2.1 (*Balanza de Mohr*) y estimada (ρ'_M) a partir de la densidad de los componentes puros, considerando:

- Ley Aditiva de Mezcla (LAM) definida por la siguiente expresión:

$$\rho'_M = x_{\text{PET}} \rho_{\text{PET}} + x_X \rho_X \quad (5.1.1)$$

donde ρ_{PET} y ρ_X son las densidades del PET-1 y fase dispersa ($X = \text{PC}$ ó PHEB), respectivamente, y x_{PET} y x_X son las fracciones másicas nominales de cada componente de la mezcla, respectivamente.

- Asumiendo volumen aditivo de los componentes, lo que define una expresión equivalente a la ec. 4.2.1.

Puede observarse que a pesar de la diferencia entre las densidades del PC y del PHEB (1,210 vs. 1,196 g/cm³, respectivamente), a igual contenido de estos polímeros en la mezcla, la disminución en la ρ_M respecto a la densidad del PET-1 es prácticamente equivalente. Paralelamente, la diferencia entre los valores medidos y los estimados no supera en ningún caso el 0,5%, destacando que se obtiene una mejor estimación empleando la ec. 4.2.1.

Vale acotar que aunque las estimaciones realizadas son buenas, las mismas asumen que tanto el PET-1 como las fases “modificadoras” (PC y PHEB) en las mezclas solidifican de forma equivalente a cuando se encuentran como materiales puros. Sin embargo, la posibilidad de transesterificación entre los componentes puede afectar la regularidad estructural de sus cadenas, influyendo en mayor o menor grado en su densificación, más aún, en el caso del PET-1, si se encuentran dadas las condiciones para que se presente un proceso de cristalización.

Tabla 5.1.1: Densidad medida y estimada a 23°C en muestras inyectadas de las composiciones de las mezclas PET/PC estudiadas.

Material	Densidad Medida ρ_M [g/cm ³]	Estimada (ρ'_M) de Acuerdo a:	
		Ley Aditiva de Mezcla ρ'_M [g/cm ³]	Volumen Aditivo ρ'_M [g/cm ³]
<i>Probetas Halterio: Espesor de 4,6 mm</i>			
PET-1	1,355 ± 0,001	1,355	1,355
PC05	1,346 ± 0,001	1,348	1,347
PC10	1,335 ± 0,001	1,341	1,339
PC20	1,321 ± 0,002	1,326	1,324
PC30	1,306 ± 0,001	1,312	1,309
PC	1,212 ± 0,004	1,212	1,212
<i>Placas: Espesor 2,0 mm</i>			
PET-1	1,351 ± 0,001	1,351	1,351
PC05	1,343 ± 0,001	1,344	1,343
PC10	1,334 ± 0,002	1,337	1,335
PC20	1,317 ± 0,001	1,322	1,320
PC30	1,302 ± 0,001	1,308	1,305
PC	1,208 ± 0,002	1,208	1,208

Tabla 5.1.2: Densidad medida y estimada a 23°C en muestras inyectadas de las composiciones de las mezclas PET/PHEB estudiadas.

Material	Densidad Medida ρ_M [g/cm ³]	Estimada (ρ'_M) de Acuerdo a:	
		Ley Aditiva de Mezcla ρ'_M [g/cm ³]	Volumen Aditivo ρ'_M [g/cm ³]
<i>Probetas Halterio: Espesor de 4,6 mm</i>			
PET-1	1,355 ± 0,001	1,355	1,355
PH05	1,345 ± 0,001	1,347	1,346
PH10	1,337 ± 0,001	1,339	1,337
PH20	1,320 ± 0,001	1,323	1,320
PH30	1,304 ± 0,001	1,308	1,302
PHEB	1,197 ± 0,004	1,197	1,197
<i>Placas: Espesor 2,0 mm</i>			
PET-1	1,351 ± 0,001	1,351	1,351
PH05	1,343 ± 0,001	1,343	1,342
PH10	1,335 ± 0,001	1,335	1,334
PH20	1,318 ± 0,001	1,320	1,317
PH30	1,301 ± 0,001	1,304	1,300
PHEB	1,195 ± 0,001	1,195	1,195

Dado que el modelo de volumen aditivo definido por la ec. 4.2.1 aporta la mejor estimación de ρ'_M , se ha empleado éste para calcular lo que sería la densidad de la fase de PET-1 en la mezcla ($\rho_{PET,M}$) a partir del valor medido de ρ_M de cada mezcla y suponiendo que la ρ_{PC} o ρ_{PHEB} en la mezcla, por ser un polímero esencialmente amorfo, no varía apreciablemente respecto a su densidad como componente puro a pesar de los cambios estructurales inducidos posiblemente por la transesterificación (aparentemente más acusados según resultados calorimétricos, véase Sección 5.2.2) que en realidad debe afectar especialmente la ρ_{PET} bajo condiciones de cristalización. Una vez calculada dicha densidad se puede estimar la **cristalinidad másica** ($X_{c,\rho}$) del PET-1 en las mezclas según la ec. 2.1.1, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 5.1.3.

Un aspecto a destacar es que para llevar a cabo dicha determinación es necesario el establecimiento del valor de densidad para el PET 100% amorfo (ρ_a) y 100% cristalino (ρ_c), que pudieran estar influenciados por el contenido de comonomero(s). Según Fakirov *et al.* [100], la influencia del contenido de dietilenglicol (DEG) sobre la densidad de la fase cristalina del PET no es tan acusada para contenidos inferiores al 3%, ya que las unidades estructurales basadas en éste suelen ser expulsadas del registro cristalográfico sin modificar las dimensiones de la celda unitaria y el espesor lamelar. Esta sería la situación para el material empleado en el presente estudio, ya que el contenido de DEG, según las determinaciones realizadas vía *Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN- H^1)*,⁷ es de 2,57% mol, por lo que se pudiera tomar 1,515 g/cm³ como valor probable para ρ_c y que el cómero de ácido isoftálico tampoco afecta apreciablemente dicha densidad, dado que también debería ser expulsado del registro cristalográfico.

Por lo que respecta al valor ρ_a se ha citado que éste es sensible al contenido de DEG cuando es superior a 3-4%, disminuyendo con el aumento del contenido de dicho cómero, aunque por lo general es usado en la literatura un valor de 1,334 g/cm³ [99-101]. De ahí que se haya optado por considerar dos valores de ρ_a :

- 1,341 g/cm³, asumiendo sólo el efecto del DEG para contenidos inferiores a 4% mol.
- 1,334 g/cm³, tomando en cuenta el posible efecto adicional del contenido de ácido isoftálico (en este caso del 2,32% mol), lo que podría equivaler a un contenido de DEG superior al 4,3% mol según Fakirov *et al.* [101].

Como se observa en la Tabla 5.1.3, el PET-1 puro y sus mezclas muestran una $X_{c,p}$ igual o menor a 11-13%, por lo que las condiciones de enfriamiento impuestas durante el moldeo por inyección no han sido suficientes para suprimir la cristalización. Como cabría esperar, en todos los casos $X_{c,\rho}$ es mayor en las probetas halterio que en las placas, dado el mayor espesor que presentan las probetas dificultando la disipación de calor durante el enfriamiento en el molde. Estos resultados son relevantes de cara a la inspección visual (transparencia) de las muestras

⁷ Véase resultados obtenidos por *RMN* en la Sección 3.4, Tabla 3.4.1 y para más detalles véase el Anexo A.

Tabla 5.1.3: Cristalinidad másica estimada de la fase de PET-1 en las mezclas estudiadas.

Material	Cristalinidad Másica Estimadas, $X_{c,\rho}$ [%]:			
	Probetas Halterio		Placas	
	$\rho_a=1,341 \text{ g/cm}^3$	$\rho_a=1,334 \text{ g/cm}^3$	$\rho_a=1,341 \text{ g/cm}^3$	$\rho_a=1,334 \text{ g/cm}^3$
PET-1	9,1 ± 0,7	13,1 ± 0,7	6,6 ± 0,3	10,7 ± 0,3
<i>Mezclas PET/PC:</i>				
PC05	8,3 ± 0,6	12,3 ± 0,6	6,3 ± 0,4	10,4 ± 0,4
PC10	6,1 ± 0,3	10,2 ± 0,3	5,4 ± 0,3	9,6 ± 0,3
PC20	6,7 ± 0,6	10,8 ± 0,6	4,3 ± 0,2	8,4 ± 0,2
PC30	6,5 ± 0,4	10,6 ± 0,4	3,3 ± 0,5	7,5 ± 0,5
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>				
PH05	8,4 ± 0,5	12,4 ± 0,5	6,7 ± 0,4	10,8 ± 0,4
PH10	8,8 ± 0,5	12,7 ± 0,5	7,3 ± 0,5	11,3 ± 0,5
PH20	9,0 ± 0,5	13,0 ± 0,5	7,2 ± 0,7	11,2 ± 0,7
PH30	9,3 ± 0,5	13,3 ± 0,5	7,0 ± 0,4	11,1 ± 0,4

inyectadas de las mezclas, el estudio de las transiciones térmicas y la evaluación de su comportamiento mecánico.

Al comparar los resultados obtenidos para ambos sistemas de mezclas y teniendo en cuenta el error experimental, se puede establecer la primera diferencia entre estos sistemas de mezclas: la adición de PC produce una reducción de la $X_{c,\rho}$ de la fase de PET-1, mientras que el PHEB parece no tener mayor efecto, lo cual podría estar sugiriendo que la transesterificación se presentan en mayor grado en las mezclas PET/PC.

5.1.2 INSPECCIÓN VISUAL DE LAS MUESTRAS INYECTADAS

En las Figuras 5.1.1 y 5.1.2 se presentan, a modo comparativo, la apariencia de las probetas tipo halterio y placas inyectadas, de las que se puede establecer las siguientes observaciones:

- Las probetas halterio de PET-1 exhibieron una buena transparencia, mientras que en el caso de las placas, se debe mencionar que aunque se espera transparencia por el espesor involucrado, la traslucidez observada es un efecto aparente debido al acabado superficial que presentaba la cavidad del molde.
- El aumento del contenido de PC, promueve un cambio óptico gradual de transparente a opaco en ambos tipos de muestras inyectadas siendo más intensa en las probetas halterio por su mayor espesor. Mediciones exploratorias de propiedades ópticas realizadas en las placas, han permitido establecer que la fracción de luz transmitida se reduce de 89,0 a 80,9% cuando se pasa de 0 a 20% en peso de PC.

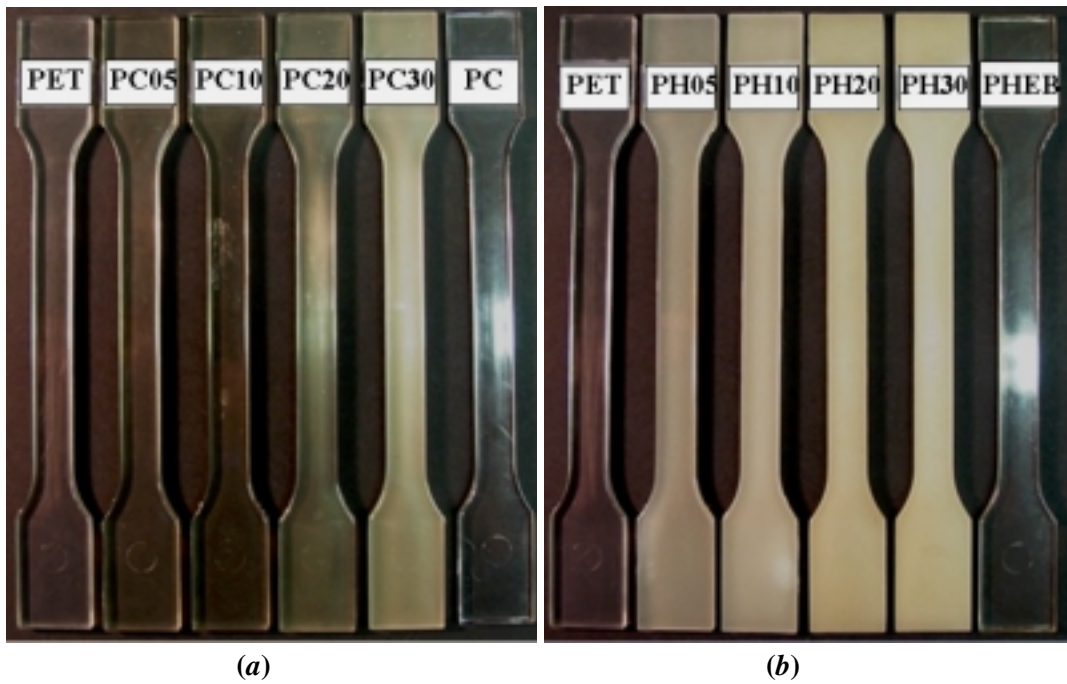


Figura 5.1.1: Muestras de las probetas tipo halterio del PET-1 y de las mezclas preparadas con éste: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.



Figura 5.1.2: Muestras de las placas inyectadas del PET-1 y de las mezclas preparadas con éste.

- En el caso de las mezclas con PHEB y para ambos tipos de muestras inyectadas, el aumento de su contenido genera un cambio óptico mayor respecto al PC, al observarse opacidad incluso para la mezcla con menor contenido de PHEB (PH05).
- En ambos sistemas se observa amarillamiento en todo el rango de composiciones de mezclas preparadas, el cual parece intensificarse con el incremento de contenido de PC o PHEB. Mediciones preliminares del índice de amarillamiento en las placas de PET/PC indicaron que éste presenta un valor de 1,1 en el PET-1 y en el PC, y que aumenta entre 10,4 a 8,2 cuando existe un 10 y 20% de PC en la mezcla (PC10 y PC20), respectivamente.

La transparencia observada en la probeta de PET-1 puro, indica que a pesar de la **crystalinidad** (X_c) existente, la morfología de la fase cristalina (tamaño esferulítico y espesor lamelar) no origina procesos apreciables de dispersión la luz que originen opacidad en las probeta. La X_c en las mezclas es igual o inferior a la generada en el PET-1 puro, por lo que la opacidad observada pareciera no ser una consecuencia del proceso de cristalización, pudiéndose atribuir la existencia de cómo mínimo dos fases en el estado sólido con diferentes densidades.

En la sección anterior se observó que la ρ del PET-1 era superior a las del PC y PHEB, por lo que la única condición para que se presente transparencia es que exista un mecanismo que aumente la miscibilidad entre los componentes de la mezcla, que en este caso sería promovido por el copolímero formado en las posibles reacciones de transesterificación.

En el caso de las mezclas PET/PC, dicho copolímero podría actuar tanto como compatibilizante de los componentes como agente emulsificante, favoreciendo la fina dispersión de la fase bisfenólica, especialmente positivo a nivel óptico, para bajos contenidos en ésta (PC05 y PC10). Por lo que respecta a las mezclas PET/PHEB, y en las condiciones de procesamiento empleadas, la formación de dicho copolímero pareciera estar impedida o por lo menos es mínima, quizás como consecuencia de la baja velocidad de transesterificación que ha sido referenciada por Porter y Wang para este sistema de mezcla [17].

En un principio, el amarillamiento observado en todas las muestras, e inclusive en la granza recién extrudida, pudiera asociarse a cierta degradación del sistema que debería también promover disminución de la masa molecular (MW). No obstante, las evidencias encontradas tras los ensayos para la determinación del *Índice de Fluidéz Volumétrico (MVR)* descartan dicha hipótesis (véase Sección 5.1.3), por lo que puede ser tomada como una consecuencia adicional de las reacciones de transesterificación.

Pilati *et al.* [109] establecieron que la existencia de trazas de catalizadores en base a Titanio, como el butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$) son capaces de promover reacciones secuenciales entre el PET y el PC. Inicialmente, estos compuestos catalizan las reacciones de degradación de PET que conducen a la formación de grupos carboxilos terminales, que luego sufren reacciones de acidólisis y forman grupos $-COOH$ terminales en segmentos de PC. Estos últimos participan en una reacción colateral de descarboxilación que libera CO_2 , formándose grupos fenoles terminales a los cuales se debe el amarillamiento observado (véase Sección 2.2.2A).

En el caso de los sistemas en estudio, no ha sido posible establecer de forma veraz la naturaleza del catalizador empleado en la síntesis del PET-1; no obstante, conversaciones mantenidas con el proveedor hacen pensar el uso de catalizadores en base a Antimonio, de menor reactividad que los de Titanio [16,28,106], pero que considerando la historia termomecánica de la mezcla, pudiera promover la formación de dichos grupos cromóforos.

5.1.3 EVALUACIÓN DE LA FLUIDEZ DEL FUNDIDO

El carácter altamente higroscópico aunado a la sensibilidad a la degradación térmica del PET hacen que la técnica de medición del *Índice de Fluidéz Gravimétrico* o *Volumétrico* (*MFI* o *MVR*) esté contraindicada, prefiriéndose trabajar con el parámetro conocido como *Índice de Viscosidad* o *Viscosidad Intrínseca* (*IV*) determinada por viscosimetría en solución. No obstante, desde un punto de vista tecnológico, la correlación entre dicho parámetro y las condiciones de procesamiento no es tan sencilla o directa, careciendo muchas veces de sentido práctico en el establecimiento de parámetros de procesamiento.

Basados en las evidencias bibliográficas encontradas sobre el uso del *MFI* o *MVR* [25,35,37,107], se procedió a la determinación del *MVR* en condiciones controladas de humedad y temperatura con el fin de minimizar los riesgos de degradación hidrolítica. En la Figura 5.1.3 se aprecia que la adición de cualquiera de los dos sistemas poliméricos basados en Bisfenol A promueve una reducción apreciable del *MVR* (aumento de viscosidad) que en principio podría estar asociado a un aumento de la masa molecular del sistema, si se considera la similitud del *MVR* entre el PET-1 extrudido y el PC (35 ± 2 y 31 ± 1 cc/10 min) y la mayor fluidez para el PHEB (58 ± 1 cc/10 min) para las condiciones de ensayo.

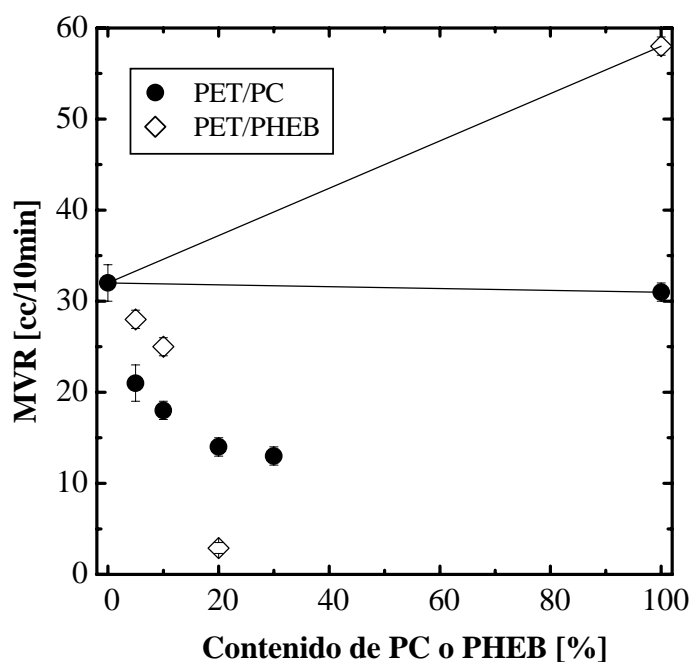


Figura 5.1.3: Variación del *Índice de Fluidéz Volumétrico* (*MVR*) a 260°C y carga de 5,0 kg como función del contenido de fase dispersa en las mezclas PET/PC y PET/PHEB.

Resultados similares son presentados para PET/PC por Pesetskii *et al.* [37] (280°C/2,16 kg) y totalmente opuestos por Ignatov *et al.* [111] (270°C/2,16 kg) y García *et al.* [35] (300°C/1,2 kg), quienes lo atribuyen a reacciones de degradación en el PET por excesiva exposición térmica durante el ensayo o en el proceso de mezclado en el fundido (> 15 min).

Por otro lado, Miller *et al.* [203], a través de ensayos de *Reometría Dinámica*, hacen referencia a un aumento acusado en la viscosidad de mezclas PET/PC: 50/50 durante los primeros 15 minutos de ensayo y que atribuyen al aumento de la masa molecular según las determinaciones realizadas por *Cromatografía de Exclusión de Tamaño (SEC)*, consistente con los resultados obtenidos y planteamientos realizados en el presente trabajo.

De hecho, durante el moldeo por inyección de las mezclas PET/PC se observó un aumento del par de torsión del husillo, que en conjunto con la formación de gases, generaron problemas durante el proceso, siendo el cambio de viscosidad (aumento del par) tomado como evidencia inicial de transesterificación, además de la existencia de reacciones colaterales finales que promueven la formación de etilén carbonato cíclico y liberación de CO₂ (para más detalles véase Sección 2.2) [16,28,107].

En el caso de las mezclas de PET/PHEB, las evidencias que pudieran soportar las observaciones aquí presentadas son de tipo indirecto, dada la ausencia de trabajos centrados en este sistema, siendo el punto de referencia las mezclas con otros poliésteres (PBT, Hytrel[®] y LCP). En su mayoría hacen referencia a un aumento del par del motor del equipo de transformación una vez superada la plastificación de la mezcla y cierto período de estabilización, coincidiendo en plantearlo como consecuencia de las reacciones de transesterificación que da lugar a ramificaciones y/o entrecruzamiento entre los componentes de las mezclas, e inclusive, la formación de copolímeros tipo injerto [39,43,204].

Analizando en detalle la Figura 5.1.3, las mezclas PC05 y PC10 presentan menores *MVR* que sus homólogas PH05 y PH10, lo que podría sugerir que la velocidad de reacción en las mezclas PET/PC es superior a la de PET/PHEB, coincidiendo con lo citado por Porter y Wang [17] y con los resultados de Miller *et al.* [203]. Al comparar la mezclas PC20 y PH20, se observa una mayor reducción, respecto al PET extrudido, en el caso del sistema con PHEB, lo que pareciera contradecir el planteamiento anterior. No obstante, habría que considerar la naturaleza de los productos que pueden formarse como consecuencia de la transesterificación en estos sistemas y que pudiera ser dependiente de la cantidad de componente bisfenólico añadido.

En general, se suele considerar que un aumento de la masa molecular como consecuencia del procesamiento en algunos polímeros se produce por vía del entrecruzamiento. En el caso de las mezclas PET/PC, considerando la estructura química de los polímeros implicados y los tipos de reacciones que se presentan en la transesterificación, el aumento de la masa molecular se daría por un crecimiento de la longitud de la cadena y se estima poco probable un mecanismo de entrecruzamiento dominante, de acuerdo con las evidencias de solubilidad encontradas en la literatura [111].

En el caso de las mezclas PET/PHEB, una observación experimental que cabe mencionar fue que durante las paradas realizadas en los procesos de transformación aplicados (extrusión,

inyección) en mezclas con un contenido superior al 10% en peso de PHEB, si el tiempo de residencia del material dentro del equipo llegaba a ser excesivo, se detectaba un aumento apreciable de la viscosidad del fundido al punto de que éste presentaba mayor opacidad y una apariencia “cuasi-sólida”. Lo anterior, en adición a la aparición de un hinchamiento notable del extrudado durante la determinación del *MVR* de la mezcla PH20 y la imposibilidad de determinar la fluidez del PH30, estaría confirmando la formación de ramificaciones largas y entrecruzamientos en estos sistemas.

5.1.4 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A) POLÍMEROS PUROS

En la Figura 5.1.4 y la Tabla 5.1.4, se muestra el espectro obtenido para el PET-1 y la asignación de bandas de absorción infrarroja asociadas a los grupos químicos característicos del polímero, así como las señales no características identificadas, respectivamente.

Tras realizar un análisis cualitativo de las bandas presentes no ha sido posible identificar con claridad señales que puedan ser asignadas a las unidades isoftálicas y dietilenglicólicas que cabría esperar dada su naturaleza copolimérica. Evidentemente, lo anterior es consecuencia del contenido reducido de estos grupos en el polímero y que sus señales características se encuentran solapadas y/o acopladas con las señales propias de las unidades tereftálicas y etilenglicólicas del PET-1 en las regiones de $1150-1090\text{ cm}^{-1}$ y $740-720\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, se ha encontrado una señal no característica a 3632 cm^{-1} que indica la presencia de humedad, lo cual es consecuencia de la alta tendencia del PET a absorber agua.

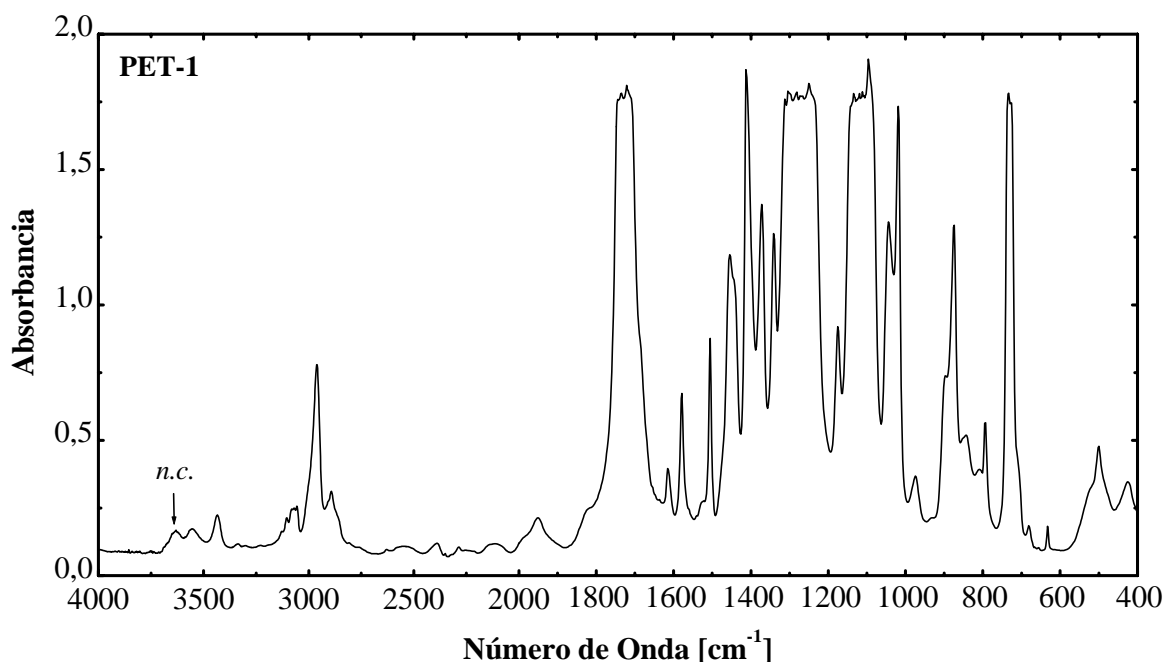


Figura 5.1.4: Espectro *ft-IR* obtenido de una película moldeada por compresión de PET-1. La flecha indica una señal no característica (*n.c.*)

Tabla 5.1.4: Asignación de bandas de absorción relevantes del espectro IR del PET-1 [205,206].

Número de Onda [cm ⁻¹]	Asignación	Tipo de Vibración	Observación
<i>Señales Características:</i>			
3554	Enlace O–H asociados de alcoholes	v	Se encuentran formando puentes de hidrógeno, tiende a ser ancha y, en polímeros, a menudo se manifiesta en múltiples bandas.
3370-3230	Grupos –COOH terminales	v: simétrica	Es una señal ancha, múltiple y muy débil.
3435	Grupo carbonilo del éster (>C=O)	v	Sobretono, respecto a la respuesta de este grupo a 1720 cm ⁻¹ .
3300-3035	Enlace C–H de anillos aromáticos	v	Generalmente, múltiples bandas de baja intensidad.
2962, 2890	Grupos –CH ₂ –	v	Múltiples señales y puede incluir la vibración de otros grupos alquílicos.
2180-1880	Enlaces C–H del anillo aromático	γ	Sobretono, respecto a la respuesta de estos enlaces en la región de 880-730 cm ⁻¹ .
1720	Grupo carbonilo (>C=O) de éster alifático-aromático	v	Presenta un doblete, señal en 1738 cm ⁻¹ .
1619, 1580, 1505	Enlaces C–C del anillo aromático	δ	Por lo general, la señal a 1505 cm ⁻¹ tiende a ser la más intensa.
1459	Grupo –CH ₂ –	δ: asimétrica	-
1301-1252	Enlaces C–O del éster (–COO–)	v: asimétrica	Entre 1410-1200 se tiene el δ _{O–H} que pudiera estar solapada, aunque tiende a ser moderada y sin importancia práctica.
1141-1098	Enlaces C–O del éster (–COO–)	v: simétrica	Puede estar solapada con ν _{C–O} de un alcohol alifático primario (ej. grupo terminal del PET) o secundario. Asimismo se tiene el ν _{C–O–C} asimétrico de éteres alifáticos (ej. DEG). Ambos casos pueden ser señales intensas y en forma de doblete.
738, 728	Enlaces C–H de anillos aromáticos con carbonilos en posiciones <i>para</i>	δ: mixta	Los sustituyentes C=O del anillo hacen que la señal aparezca a menores número de onda respecto a la región típicamente asociada a sustituyentes en posición <i>para</i> : 860-780 cm ⁻¹ .
<i>Señal no Característica (n.c.):</i>			
3632	Enlace O–H del agua	v: simétrica	También asociada a grupos –OH libres en alcoholes (no forman puentes de hidrógeno).

v: estiramiento o tensión, δ: flexión en el plano (deformación del enlace), γ: flexión fuera del plano (distorsión)

Analizando el espectro *ft-IR* obtenido para el PC (Figura 5.1.5 y Tabla 5.1.5), se detecta una señal bien definida, aunque de baja intensidad, a 3532 cm^{-1} asignada al estiramiento del enlace O–H de un grupo fenólico. Se pudiera considerar que correspondería a los grupos terminales del PC, pero la baja concentración esperada para estos grupos, no permite explicar la intensidad y claridad con que se detecta esta señal.

Adicionalmente, se aprecia otra banda o señal múltiple aún más intensa en la región de $2300\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$ atribuida a derivados de compuestos que presentan grupos carbono-nitrogenados del tipo $\text{-X}\equiv\text{C}$ y -X=Y=Z [205,206]. Estas señales en conjunto con la observada a 3532 cm^{-1} indicaría la existencia de un aditivo anti-UVA, del tipo *benzotriazol* (véase Figura 5.1.6), de uso frecuente en la estabilización de polímeros para prevenir la fotodegradación [10].

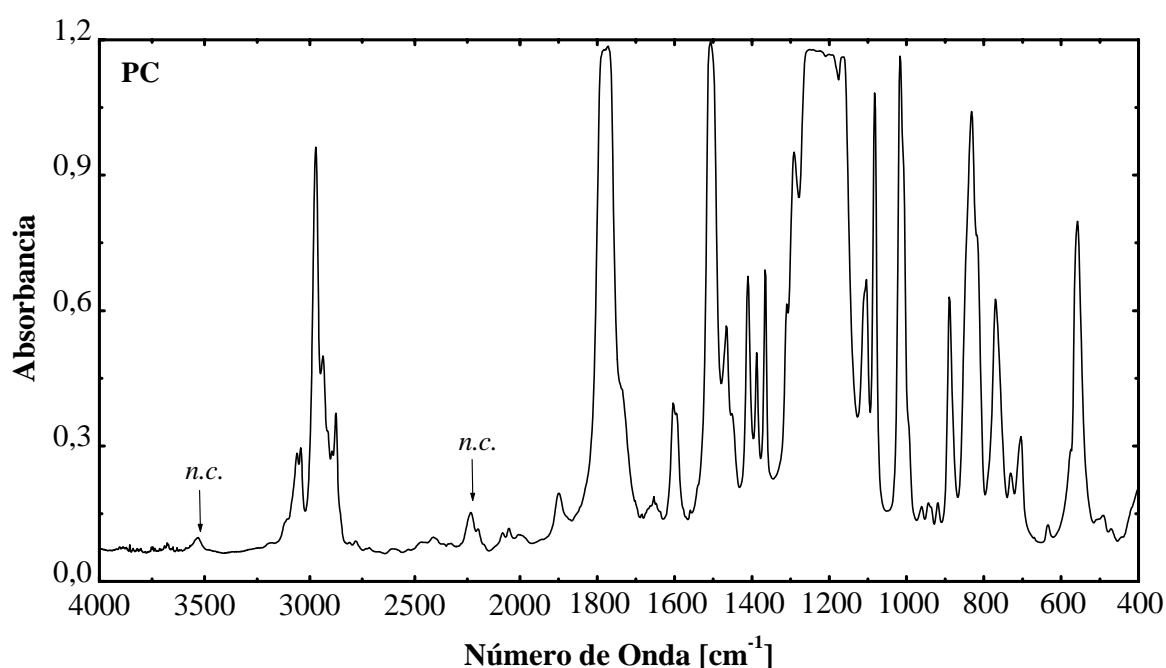
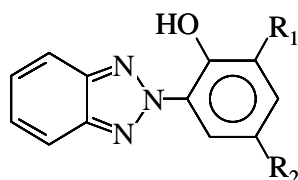


Figura 5.1.5: Espectro *ft-IR* obtenido de una película moldeada por compresión de PC. Las flechas indican señales no características (*n.c.*)



R_1 , R_2 : Sustituyentes alquílicos

Figura 5.1.6: Estructura típica de un *benzotriazol* empleado como un aditivo anti-UVA.

Tabla 5.1.5: Asignación de bandas de absorción relevantes del espectro IR del PC [205,206].

Número de Onda [cm ⁻¹]	Asignación	Tipo de Vibración	Observación
<i>Señales Características:</i>			
3300-3035	Enlaces C–H de anillos aromáticos	v	Generalmente, múltiples bandas de baja intensidad.
2971, 2937, 2876	Grupos –CH ₃	v: simétrica	Múltiples señales y puede incluir la vibración de otros grupos alquílicos.
2150-1865	Enlaces C–H del anillo aromático	γ	Sobretono, respecto a la respuesta de estos enlaces en la región de 880-730 cm ⁻¹ .
1771	Grupo carbonilo del carbonato (>C=O)	v	-
1603, 1508	Enlaces C–C del anillo aromático	δ	-
1466	Grupo –CH ₃	δ: asimétrica	Señal típicamente de intensidad moderada.
1388, 1365	Grupo >C(CH ₃) ₂	δ: simétrica	Doblete donde típicamente la señal a mayor número de onda es la más débil.
1290	Enlace C–O unido al carbonilo	v: asimétrica	-
1260-1210	Enlace C–O unido al anillo aromático	v: asimétrica	Forma una banda ancha en conjunto con la señal debida a la vibración γ de los grupos metilos geminales y v del enlace C–O unido al carbonilo.
1221, 1198	Grupo >C(CH ₃) ₂	γ	Generalmente intensa y formando doblete.
1165	Enlaces C–O unido al carbonilo	v: simétrica	-
868-740	Enlaces C–H de anillos aromáticos	γ	Para un anillo bisustituido en posición <i>para</i> .
<i>Señales no Características (n.c.):</i>			
3532	Enlace –O–H de grupo fenólico	v	Por su intensidad, no se atribuye que se deba a los grupos –OH terminales del PC.
2300-2150	Derivados de tipo –X≡Y y –X=Y=Z	v: asimétrico en el grupo –XYZ	En este rango, se presenta la respuesta de diversos grupo carbono-nitrogenados (ej. –N ⁺ =C ⁻ , –C=C=N, –C=N ⁺ =N ⁻)

v: estiramiento o tensión, δ: flexión en el plano (deformación del enlace), γ: flexión fuera del plano (distorsión)

Finalmente, en la Figura 5.1.7 se presenta el espectro de la película de PHEB. Al compararlo con el espectro del PC se observan señales equivalentes en las mismas regiones de número de onda correspondiente al grupo bisfenólico (común a ambos), por lo que en la Tabla 5.1.6 se señalan sólo las bandas características del PHEB. La diferencia más destacable se centra en la banda asociada a la vibración tipo estiramiento (v) de los grupos –OH sustituyentes en el segmento alifático de su unidad estructural, cuya señal característica se presenta en la región de 3689 a 3150 cm⁻¹.

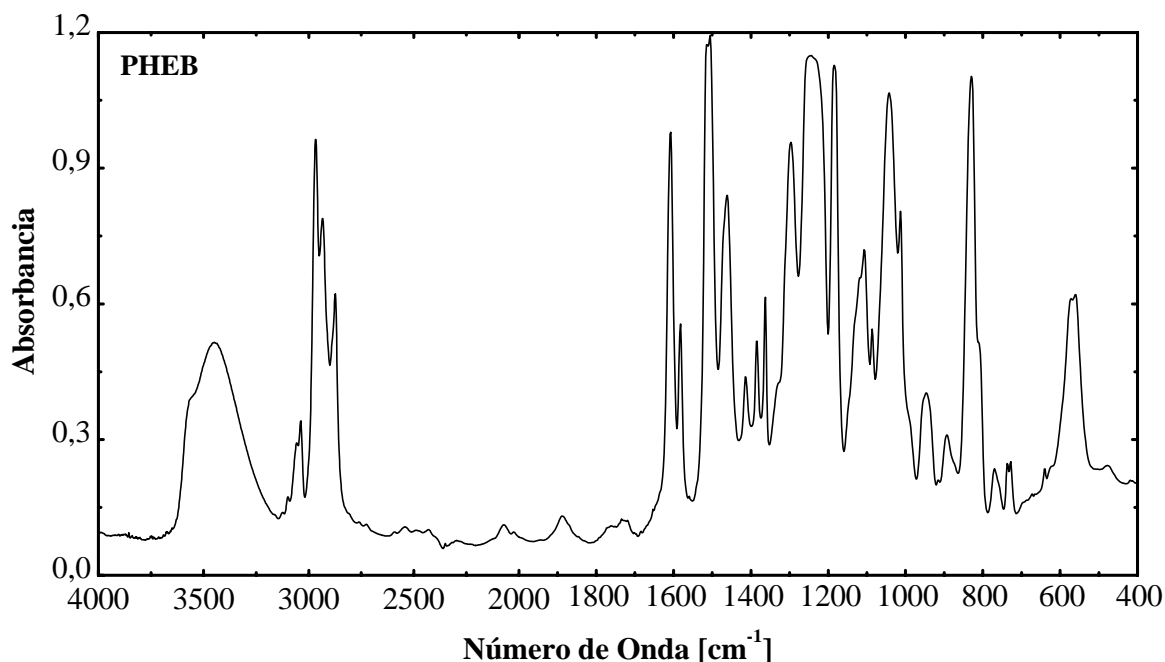


Figura 5.1.7: Espectro *ft-IR* obtenido de una película moldeada por compresión de PHEB.

Tabla 5.1.6: Asignación de bandas de absorción características del espectro IR del PHEB que difieren con el PC [205,206].

Número de Onda [cm ⁻¹]	Asignación	Tipo de Vibración	Observación
3570	Enlaces O–H libres de alcoholes	v	No forman puentes de hidrógeno, siendo una señal típicamente moderada y aguda.
3450	Enlaces O–H asociados de alcoholes	v	Forman puentes de hidrógeno, siendo una señal fuerte y ancha, que implica una distribución de vibraciones.
2180-1690	Enlaces C–H del anillo aromático	γ	Sobretono, respecto a la respuesta de estos enlaces en la región de 880-730 cm ⁻¹ .
1609, 1582, 1506	Enlaces C–C del anillo aromático	δ	Se diferencia del PC el cual presenta sólo 2 señales agudas y definidas.
1247	Grupo éter aromático-alquílico	v: asimétrica	Forma una banda ancha en conjunto con la señal debida a la vibración γ de grupos metilos geminales.
1221, 1198	Grupo >C(CH ₃) ₂	γ	A diferencia del PC, la señal a menor numero de onda se encuentra aislada.
1112	Enlace C–O de un grupo >CH–OH	v	Tiende a presentarse como un doblete.
1042	Grupo éter aromático-alifático	v: simétrica	Moderada a levemente intensa.
868-740	Enlaces C–H de anillos aromáticos	γ	Para un anillo bisustituido en posición <i>para</i> .

v: estiramiento o tensión, δ: flexión en el plano (deformación del enlace), γ: flexión fuera del plano (distorsión)

Se ha de destacar que dentro de esta misma región estarían los correspondientes al grupo fenólico terminal, en menor cuantía relativa. Otra señal característica que cabría esperar sería la correspondiente a la vibración de tipo ν del puente éter aromático-alifático ($1275-1200\text{ cm}^{-1}$), no obstante, parece estar enmascarada por otras señales (véase Tabla 5.1.5) [207].

B) MEZCLAS PET/PC

En el estudio de las reacciones de transesterificación en estos sistemas, se han considerado tanto bandas de absorción características de los componentes que se ven o no modificadas como bandas que se originan como consecuencia de las nuevas estructuras químicas que son formadas, siendo las bandas más estudiadas las indicadas en la Tabla 5.1.7 [28-31,35,106].

En la Figura 5.1.8 se muestran los espectros *ft-IR* obtenidos para estos sistemas, donde se aprecia que la banda de absorción del estiramiento (ν) del carbonilo del grupo carbonato aromático del PC ($\cong 1775\text{ cm}^{-1}$) muestra un desplazamiento ligero y progresivo de 1777 cm^{-1} hasta 1774 cm^{-1} a medida que la proporción de PC añadido disminuye. Asimismo, la señal asignada a los carbonilos del grupo éster del PET-1 (1722 cm^{-1}) presenta un desplazamiento hasta los 1718 cm^{-1} con el aumento de PC.

Según Wang *et al.* [29] dichos desplazamientos indican un cambio del entorno químico de estos grupos, que pudieran ser consecuencia de la transesterificación que ocurre en el sistema. Sin embargo, no ha sido posible detectar la banda correspondiente a la vibración (δ) de los grupos éster aromáticos (1070 cm^{-1}) característicos del posible copolímero formado.

Tabla 5.1.7: Asignación de bandas de absorción infrarroja que han sido empleadas en el estudio de mezclas PET/PC.

Número de Onda [cm^{-1}]	Asignación	Origen
1780-1775	Estiramiento (ν) del carbonilo en un grupo carbonato aromático (fase amorfa).	Propia del PC
1768	Estiramiento (ν) del carbonilo en un grupo carbonato aromático (fase cristalina, observado en muestras preparadas en solución).	Propia del PC
≈ 1770	Estiramiento (ν) del carbonilo en un grupo carbonato aromático-alifático (véase Figura 2.2.1).	Del copolímero formado por la transesterificación
≈ 1740	Estiramiento (ν) del carbonilo en un grupo éster aromático (véase Figura 2.2.1).	Del copolímero formado por la transesterificación
1725-1720	Estiramiento (ν) del carbonilo en un grupo éster alifático.	Propia del PET
≈ 1070	Vibración (δ) de un grupo éster aromático (véase Figura 2.2.1).	Del copolímero formado por la transesterificación
727	Vibración mixta (δ) de los grupos tereftálicos.	Propia del PET

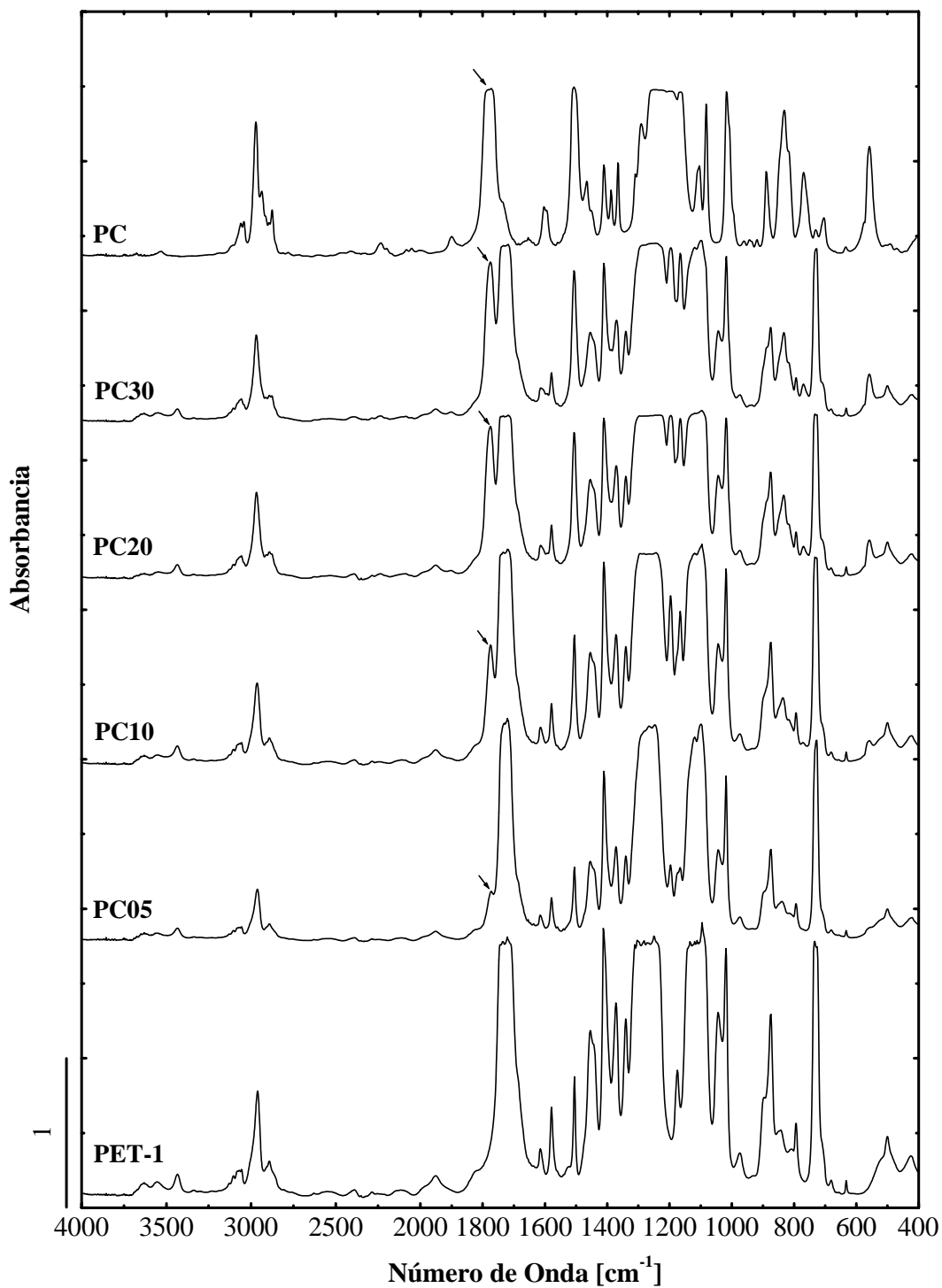


Figura 5.1.8: Espectros *ft-IR* obtenidos de películas moldeadas por compresión a partir de grana de mezclas de PET/PC. Las flechas indican una señal característica de PC.

Comparando los resultados con lo publicado por Wang *et al.* [29], Suzuki *et al.* [28] y Zheng *et al.* [30], la ausencia de la banda a 1070 cm^{-1} puede ser consecuencia de la alta proporción de PET y que las condiciones de mezclado empleadas tienen asociadas cortos tiempos de residencia en el fundido (ej. caso de una extrusora doble husillo). Según estos autores, la manifestación de esta señal se logra cuando se alcanza una alta homogeneización como consecuencia de una fuerte extensión de reacciones de transesterificación; en otras palabras, plantean que en las etapas iniciales la inmiscibilidad inherente entre el PET y el PC no favorece la cinética de las reacciones de transesterificación, pero a medida que la fracción de copolímero formado aumenta y se intensifica su acción compatibilizante/emulsificante, éste promueve la miscibilidad y/o interacción entre las fases del sistema, lo que contribuye a un aumento de la velocidad de reacción.

Otra banda de absorción a considerar es la correspondiente al estiramiento (ν) del grupo citado anteriormente, presente a 1740 cm^{-1} [29-31,106]. En las mezclas de este estudio pudiera estar solapada con las correspondientes a los ésteres alifáticos presentes. No obstante, no hay que olvidar, tal y como propone Berti *et al.* [16], que en esta misma región ($1780\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$) pueden presentarse las señales correspondientes a grupos éster provenientes de cinco (5) tipos diferentes de carbonilos: los grupos éster aromáticos y alifáticos y los grupos carbonatos aromáticos, alifáticos y aromáticos-alifáticos. Adicionalmente habría que considerar que los dos últimos grupos carbonatos no estén presentes en la concentración suficiente para su detección, ya que su velocidad de descomposición vía reacciones colaterales es muy alta [16].

Así, para el análisis cuantitativo de la extensión de transesterificación en función de la proporción de PC añadido, se han considerado las relaciones de absorbancias siguientes:

- A_{1775}/A_{1720} : Relación que ha sido utilizada para la construcción de curvas de calibración de la composición de mezclas PET/PC, en ausencia de transesterificación, con el propósito de caracterizar la composición de mezclas PET/PC preparadas en el fundido [25].
- A_{1775}/A_{727} : Asociada a la cantidad relativa de tríadas de grupos carbonatos aromáticos en estado amorfo respecto a todas las unidades de tereftalato y esta relación refleja tanto la extensión de las reacciones de transesterificación como la degradación de grupos carbonatos [28,30].

Tal y como se aprecia en la Figura 5.1.9, las relaciones A_{1775}/A_{1720} y A_{1775}/A_{727} siguen el mismo comportamiento, presentando una tendencia aproximadamente lineal hasta un 20% de PC en las mezclas, composición a la cual se observa un cambio de comportamiento.

Los resultados sugieren que hasta un 20% de PC la extensión de reacciones de transesterificación sería directamente proporcional al contenido de PC. Ya para un 30% en peso de éste, pareciera que en las condiciones impuestas de mezclado no se alcanzase los niveles de reacciones de intercambio que le tocaría, quizás como consecuencia de una separación de fases (con dimensiones apreciables) en el fundido dada la inherente inmiscibilidad del sistema, lo que dificultaría la acción emulsificante/compatibilizante además de catalítica del copolímero formado.

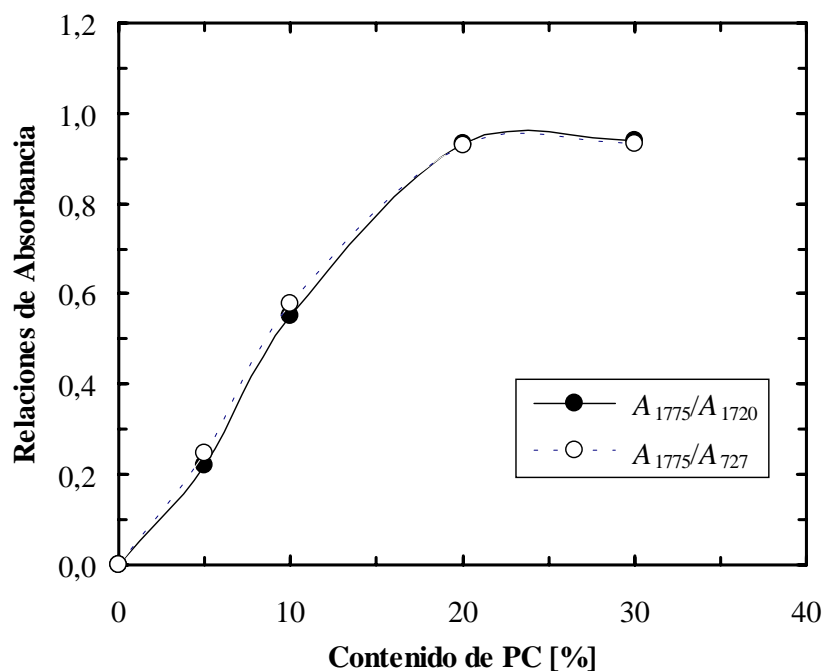


Figura 5.1.9: Variación de las relaciones de absorción como función del contenido de PC en las mezclas PET/PC.

Sin embargo, no hay que obviar dos aspectos importantes. Por un lado, la posibilidad de competencia entre las reacciones de transesterificación y las reacciones colaterales (liberación de etilén carbonato cíclico) y de degradación térmica (descarboxilación y pirolisis de grupos etilén y dietilén carbonatos), que podrían ocasionar la disminución de la proporción de grupos carbonatos en el sistema (véase Sección 2.2). Se puede llegar a plantear que la competencia entre estas reacciones ocasionen una reducción de la masa molecular, lo que pudiera ser la razón de que la mezcla PC30 exhibiera un *MVR* muy similar a la mezcla PC20 (véase Figura 5.1.3).

En segundo término y como consecuencia de la opacidad que presentaba la muestra, se puede presentar una interferencia por efecto óptico, aspecto que ha sido planteado por Chen y Birley [25]. Sin embargo, al observar la Figura 5.1.8, las bandas entorno a 1780 y 727 cm^{-1} no muestran saturación en el espectro para ninguna de las mezclas.

C) MEZCLAS PET/PHEB

En la bibliografía consultada se hace referencia que al mezclar PHEB con otros poliésteres o polímeros afines, las reacciones que tienen lugar durante el mezclado en el fundido son de alcoholisis a partir de los grupos hidroxilos sustituyentes presentes en el PHEB [42,43,204], constituyendo puntos de inserción para la formación de ramificaciones y entrecruzamientos. Por otro lado, es reconocido que el puente éter, otro grupo químico característico, es poco reactivo y su escisión procede sólo en condiciones bastante rigurosas: en presencia de ácidos fuertes concentrados y temperaturas elevadas [207].

No se debe olvidar la presencia de grupos terminales hidroxílicos, por lo que aunque evidentemente se encuentran en muy bajo contenido frente a los hidroxilos sustituyentes de

cadena, la reacción de estos conducen a un incremento en la longitud de la cadena del copolímero formado [12,186]. En las Figuras 5.1.10 y 5.1.11 se esquematizan las reacciones de alcoholólisis que pueden ser esperadas entre el PET-1 y el PHEB.

Los estudios por espectroscopia *ft-IR* que se referencian en la literatura sobre mezclas de PHEB con poliésteres diferentes al PET, se han centrado en la caracterización de fracciones solubles (PHEB), mostrando la aparición de la banda de absorción de los grupos carbonilos, sustentando la ocurrencia de reacciones de transesterificación y que las mismas llegan a ser importantes de acuerdo a la intensidad de las bandas, si se tiene presente que tales fracciones deben presentar sólo una parte de las ramificaciones y ausencia de entrecruzamientos [45,204]. En ningún caso se hace referencia a un seguimiento de otras bandas de absorción ni de análisis basado en relaciones de absorbancias.

En la Figura 5.1.12 se presentan los espectros para estas mezclas, indicándose las bandas de absorción asociadas a las diferentes vibraciones (enlaces O–H y C–O) de los grupos hidroxilos del PHEB. Se puede observar que la señal de estiramiento (ν) del enlace O–H de los grupos hidroxilos asociados (formando puentes de hidrógenos) del PHEB ($\cong 3450 \text{ cm}^{-1}$), presenta una distribución ancha de vibraciones y que se solapa con la vibración de los grupos hidroxilos libres a 3570 cm^{-1} . En las mezclas aparece una señal aguda e invariante en número de onda a 3435 cm^{-1} , la cual no debe ser atribuida a variación alguna de las vibraciones de los enlaces O–H, ya que corresponde al sobretono del carbonilo del grupo éster alifático del PET-1 (véase Tabla 5.1.4).

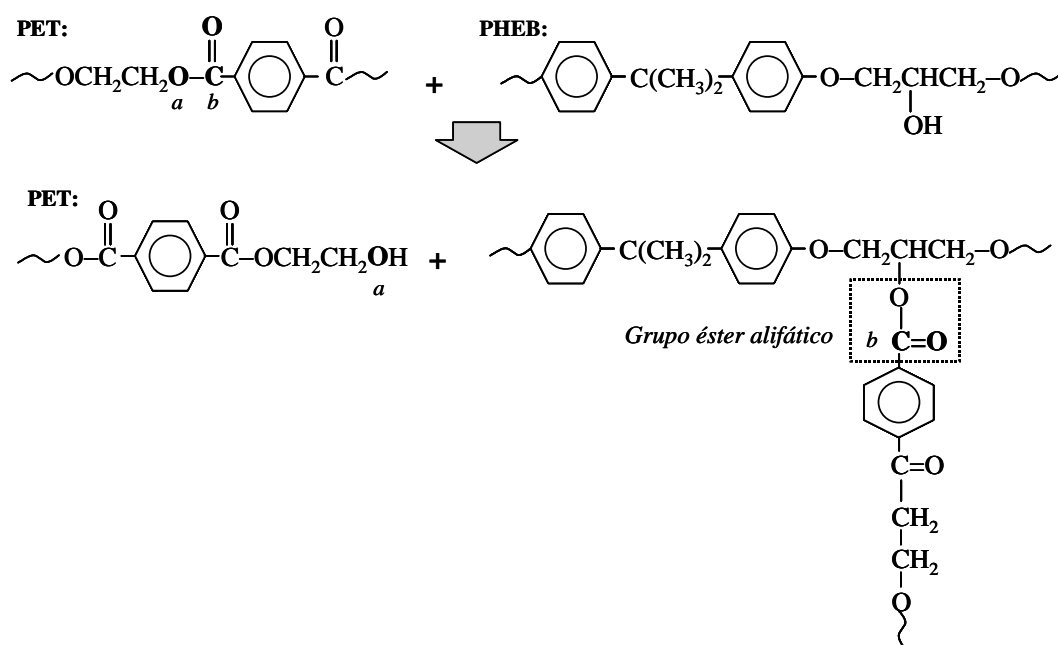


Figura 5.1.10: Alcoholólisis a partir de grupos hidroxilos sustituyentes del PHEB con los grupos éster del PET.

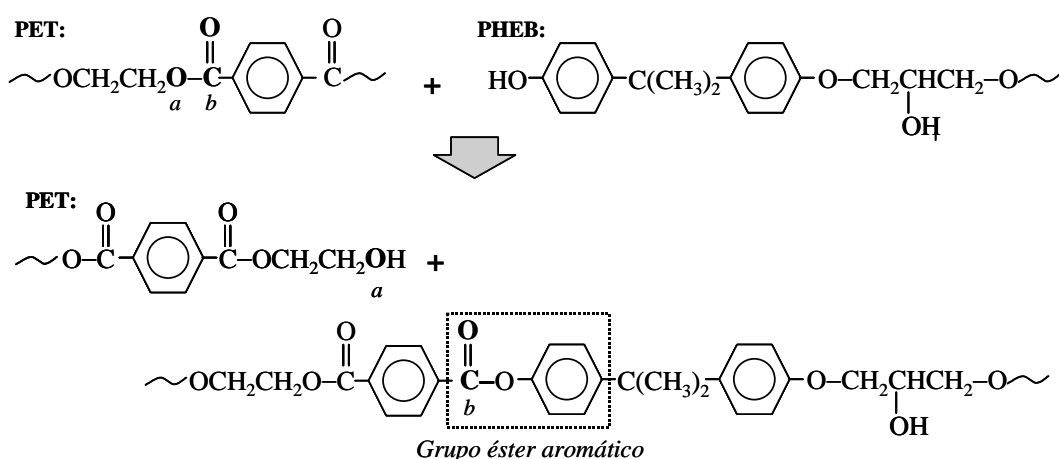


Figura 5.1.11: Alcohólisis a partir de grupos hidroxilos terminales del PHEB con los grupos éster del PET.

En lo referente a las vibraciones de los enlaces O–H libres y asociados en las mezclas, se observan modificaciones de la señal en forma y reducción del intervalo de número de onda donde se concentran dichas vibraciones, pudiéndose mencionar que: no se logra detectar un pico alrededor de 3450 cm^{-1} correspondiente a los O–H asociados y que la banda de los O–H libres ubicada en 3570 cm^{-1} en PHEB puro, se ve desplazada apreciablemente en la mezcla PH30 hacia 3553 cm^{-1} para luego continuar desplazándose paulatinamente hasta los 3536 cm^{-1} en la mezcla PH05 (Figura 5.1.12).

Con respecto al otro grupo participante en la alcohólisis, como lo serían los ésteres alifáticos del PET, se ha detectado un desplazamiento de la banda de absorción del alargamiento del carbonilo ubicándose en todas las mezclas en 1718 cm^{-1} , que a diferencia de las mezclas PET/PC no presenta un desplazamiento progresivo con el aumento del contenido de PHEB.

Lamentablemente se dificulta realizar el seguimiento de variaciones en intensidad y desplazamiento de señales en el espectro de otros grupos que pudieran verse modificados o formados, por ejemplo: el estiramiento del carbonilo a 1740 cm^{-1} de los grupos éster aromáticos formados (Figura 5.1.12), que por su reducida concentración y solapamiento con la vibración de estiramiento de los carbonilos del grupo éster alifático del PET-1 son imposible de detectar; o un cambio en la posición de la banda de absorción del estiramiento del enlace C–O de los grupos hidroxilos del PHEB, ya que se conjuga con las señales equivalentes del PET-1 y las vibraciones de otros grupos (véase Tablas 5.1.6 y 5.1.4).

Finalmente, en un intento por realizar algún tipo de evaluación cuantitativa, en la Figura 5.1.13 se presenta las relaciones de absorbancia que se han considerado relevantes: relación entre la banda a 3570 cm^{-1} con las bandas a 1720 cm^{-1} y a 727 cm^{-1} . Se observa que de forma similar al caso de las mezclas PET/PC, el grupo característico sensible a ser modificado en el PHEB (grupo hidroxilo) sigue el mismo comportamiento hasta PH20, aunque la magnitud de la variación es apreciablemente menor, relacionándose con un menor grado de reactividad en estos sistemas para las condiciones de procesamiento empleadas y en concordancia con la diferencia en la tendencia observada en la X_c (por densidad) de la fase de PET-1 entre ambas mezclas.

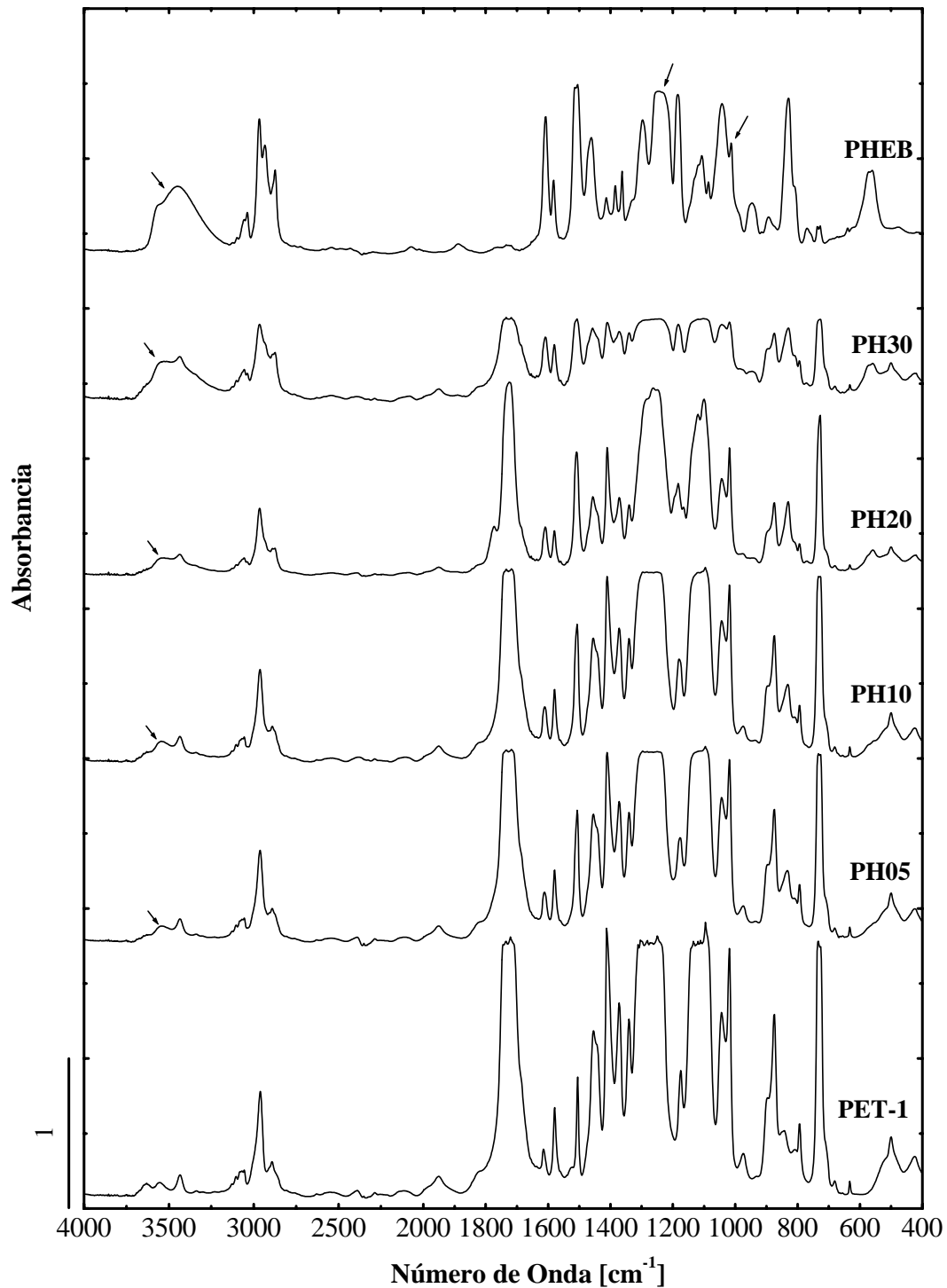


Figura 5.1.12: Espectros *ft-IR* obtenidos de películas moldeadas por compresión a partir de granza de mezclas de PET/PHEB. Las flechas indican las bandas de absorción de las diferentes vibraciones en los grupos hidroxilos característicos del PHEB.

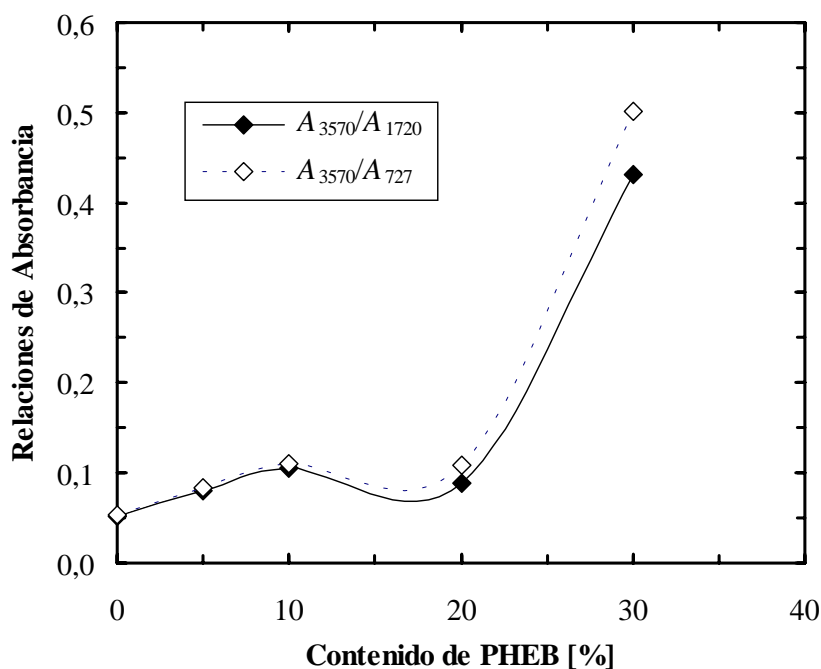


Figura 5.1.13: Variación de las relaciones de absorbanza en función del contenido de PHEB en las mezclas PET/PHEB.

La tendencia observada en la Figura 5.1.13 difiere a la encontrada en las mezclas PET/PC, al presentarse un cambio brusco en la tendencia para la mezcla PH30. Nuevamente, una posible explicación recae en la calidad óptica de la película preparada para esta composición de mezcla, donde la opacidad se acentúa, e incluso, afectando la calidad del espectro, observándose saturación y una pérdida de relación coherente entre las intensidades de las bandas considerando la composición de la mezcla (Figura 5.1.12).

5.1.5 RECAPITULACIÓN

De acuerdo con las evidencias obtenidas a través de la *Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (ft-iR)* y la determinación del *Índice de Fluidez Volumétrico (MVR)*, ambos sistemas de mezclas muestran evidencias de la ocurrencia de reacciones de transesterificación entre el PET-1 y la fase bisfenólica añadida, que promueven el aumento de la masa molecular (MW) del sistema a mayor contenido de fase dispersada a expensas de un posible cambio en la distribución de masas moleculares respecto a los polímeros puros.

Asimismo, la cinética de dichas reacciones y la naturaleza macromolecular de los productos formados son dependientes de las características moleculares y contenido de la fase bisfenólica presente: el PC presenta una mayor velocidad en las reacciones de transesterificación con el PET-1 que el PHEB, lo cual se corrobora en el hecho de que la **crystalinidad** (X_c) estimada de la fase de PET-1 en las mezclas, a partir de datos de densidad, tiende a disminuir con el aumento del contenido de PC, mientras que se mantiene prácticamente invariante en el caso de incorporar PHEB a la mezcla.

Los resultados de *MVR* y las observaciones realizadas durante el procesamiento de las mezclas, sugieren que el aumento de la *MW* en las mezclas PET/PC se da preferencialmente por la vía de reacciones de extensión de cadena, mientras que en las mezclas PET/PHEB hay evidencias de que ocurren reacciones que llevan a la formación de ramificaciones y/o entrecruzamientos.

De lo anterior, si bajo las mismas condiciones de procesamiento el PET-1 puro experimenta un aumento de la fluidez, y las mezclas, en cambio, un descenso respecto a la granza de PET-1 original, se podría pensar que el control sobre la transesterificación permitiría reducir pérdidas en la *MW* del PET-1 al ser procesado (por ejemplo, controlar la sensibilidad a la presencia de humedad y condiciones de procesamiento o el ajuste de la viscosidad para su reciclaje).

No obstante, la ocurrencia de reacciones de transesterificación bajo las condiciones de mezclado impuestas en este trabajo no permitieron la completa homogenización del sistema, hecho que se evidenció por el aumento de opacidad a mayor contenido de fase bisfenólica, siendo más acusado en las mezclas PET/PHEB. Dicha opacidad no es justificable en términos del desarrollo de una estructura cristalina por parte de la fase PET-1 en la mezcla, ya que éste como material puro presentó una excelente transparencia con una cristalinidad (X_c) entre 11-13% en el caso más crítico (probetas halterio). De ahí que se infiera la existencia de, como mínimo, dos fases en las mezclas estudiadas.

La diferencia en el grado de opacidad entre ambos sistemas sugiere que las mezclas PET/PC (menos opacas) deben presentar una fase dispersa de menor tamaño y mejor distribuida que las mezclas PET/PHEB, lo cual sería consistente con la mayor capacidad de transesterificación en el primero, que promovería una mayor concentración del copolímero producto de estas reacciones y por tanto ejercer su acción compatibilizante/emulsificante en la mezcla.

5.2 PROPIEDADES TÉRMICAS

El estudio de las propiedades térmicas realizado cubrió los aspectos siguientes:

- Evaluación del comportamiento de cristalización y fusión de diversos grados de PET y de las mezclas de PET-1 con PC y PHEB, bajo diferentes condiciones de enfriamiento y/u origen de la muestra (extrusión vs. inyección), llevado a cabo por *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*.
- Identificación de relajaciones térmicas como la transición vítrea y transiciones secundarias o subambiente de las mezclas basadas en PET-1, siendo la primera estudiada usando la técnica de *DSC y Análisis Térmico Dinámico-Mecánico (DMTA)*, mientras que las transiciones secundarias fueron evaluadas para el caso de las mezclas de PET/PC por medio de *DMTA*.
- Determinación de algunas propiedades de interés tecnológico e industrial de las mezclas: *Temperatura de Reblandecimiento Vicat* y *Temperatura de Distorsión bajo carga (HDT)*.

5.2.1 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL PET USADO EN LAS MEZCLAS

Se realizó el estudio del comportamiento térmico “estándar” del PET-1 (y sus mezclas) para dos condiciones extremas de enfriamiento, previa eliminación de la historia térmica (memoria cristalina), como se resume a continuación:

- Un enfriamiento brusco (E1) dentro del calorímetro a una velocidad nominal de 200°C/min, buscando minimizar o evitar la cristalización de las muestras, para luego registrar el comportamiento térmico durante su calentamiento controlado a 10°C/min (C1).
- Un enfriamiento lento (E2) a 10°C/min realizado en la misma muestra de PET una vez terminado el tratamiento C1, con el propósito de propiciar la cristalización de ésta, registrándose tanto el termograma de enfriamiento como del calentamiento posterior (C2).

Considerando que el PET exhibe sensibilidad a la degradación termomecánica, termooxidativa e hidrolítica durante su procesamiento [208], se decidió realizar la extrusión del PET-1 en las mismas condiciones que fueron preparadas las mezclas. Esto con el propósito de disponer de datos que permitieran discriminar, de ser posible, entre el efecto de la adición de una fase polimérica reactiva al PET y la posibilidad de que las condiciones de extrusión impusieran cambios en su estructura molecular.

En la Figura 5.2.1 se presentan los termogramas correspondientes al comportamiento térmico estándar del PET-1, tanto de muestras sin procesar como extrudidas, bajo las condiciones de ensayo definidas en los tratamientos C1, E2 y C2; mientras que en la Tabla 5.2.1 se muestran los parámetros o propiedades que caracterizan las transiciones térmicas observadas en los termogramas de esta Figura.⁸

⁸ Véase Sección 4.2.4A para familiarizarse con la “nomenclatura” usada para cada parámetro o propiedad térmica estudiada.

Al comparar las propiedades térmicas de ambos tipo de muestras de PET-1 (Tabla 5.2.1), se observa que la *región de transición vítrea* no presenta variaciones relevantes en la $T_{g,m}$ en los tratamientos C1 y C2; en cambio, los valores de ΔC_p en ambos calentamientos, para el PET-1 extrudido, son ligeramente inferiores a la muestra sin procesar. Similarmente, se observan pocas diferencias para la *crystalización desde el fundido* (E2) en T_c y sólo los valores de $T_{c,o}$ y $X_{c,c}$ para el PET-1 extrudido son ligeramente superiores.

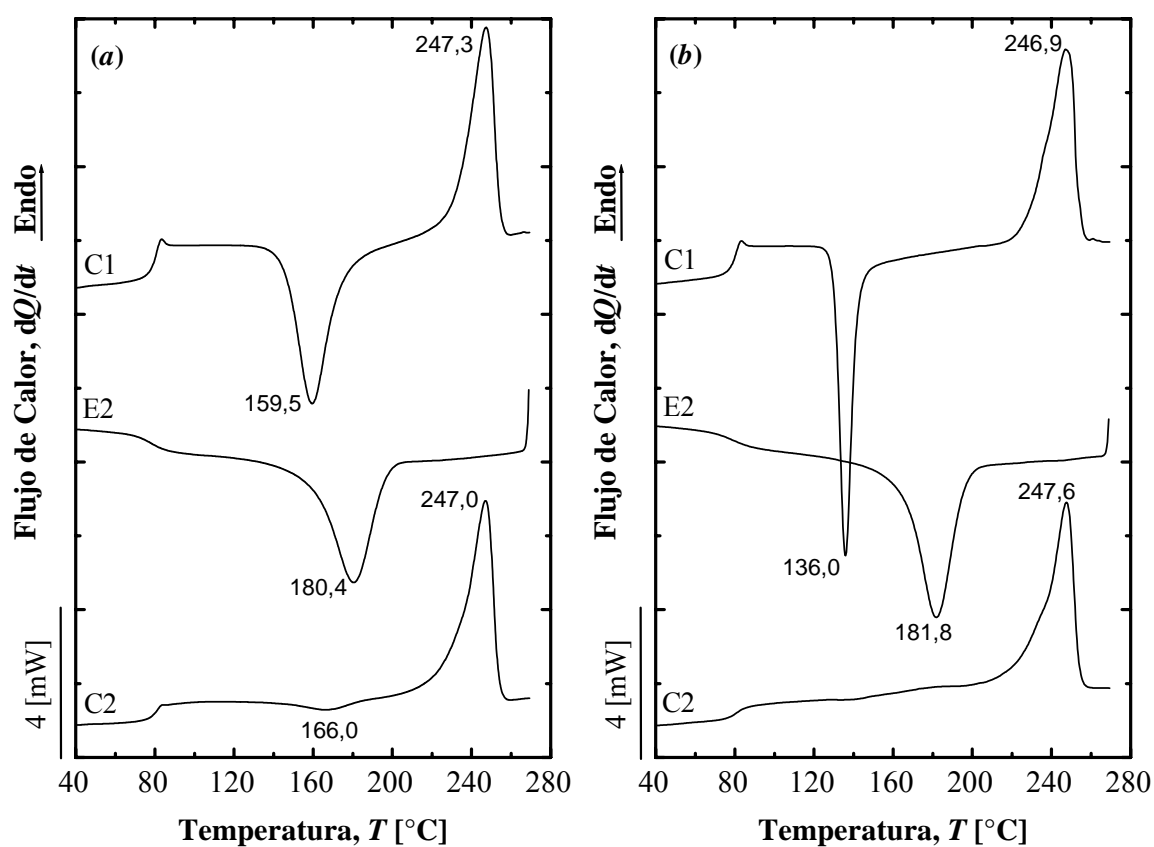


Figura 5.2.1: Comportamiento térmico a 10°C/min de muestras de PET-1 (a) sin procesar y (b) extrudida a 270°C y 120 rpm. C1: Fusión posterior a un enfriamiento brusco; E2 y C2: Enfriamiento controlado y posterior fusión (Los valores adyacentes a los termogramas indican la posición de los picos en °C).

Tabla 5.2.1: Propiedades térmicas determinadas a partir de los termogramas del C1, E2 y C2 para muestras de PET-1 sin procesar y extrudida a 270°C y 120 rpm.

Tratamiento	Transición	Parámetros	PET sin Procesar	PET Extrudido
C1	<i>Vítrea</i>	$T_{g,o}$ [°C]	77,5 ± 0,5	77 ± 1
		$T_{g,m}$ [°C]	79,4 ± 0,4	79,3 ± 0,6
		ΔC_p [J/g°C]	0,40 ± 0,03	0,33 ± 0,02
	<i>Cristalización en frío</i>	$T_{cc,o}$ [°C]	146 ± 2	130 ± 1
		T_{cc} [°C]	159,5 ± 0,9	136,0 ± 0,4
		$X_{c,cc}$ [%]	30 ± 2	26,5 ± 0,6
	<i>Fusión</i>	T_m [°C]	247,3 ± 0,7	246,9 ± 0,6
		$X_{c,m}$ [%]	29 ± 2	27 ± 1
	E2	<i>Cristalización desde el fundido</i>	$T_{c,o}$ [°C]	197 ± 2
T_c [°C]			181 ± 1	181,8 ± 0,4
$X_{c,c}$ [%]			28 ± 2	29,8 ± 0,8
C2	<i>Vítrea</i>	$T_{g,o}$ [°C]	78 ± 1	75,9 ± 0,8
		$T_{g,m}$ [°C]	80,1 ± 0,6	80,6 ± 0,7
		ΔC_p [J/g°C]	0,17 ± 0,02	0,14 ± 0,02
	<i>Cristalización en frío</i>	$T_{cc,o}$ [°C]	140 ± 3	n.d.
		T_{cc} [°C]	166,9 ± 0,2	n.d.
		$X_{c,cc}$ [%]	2,6 ± 0,3	n.d.
	<i>Fusión</i>	T_m [°C]	247,0 ± 0,8	247,6 ± 0,4
		$X_{c,m}$ [%]	31 ± 2	31 ± 1

n.d.: no detectada

Respecto a la **fusión**, no hay variaciones significativas en el comportamiento térmico de esta transición en términos de T_m (considerando el error) entre las diferentes muestras de PET-1, independientemente de la condición de enfriamiento. Sin embargo, las diferencias surgen en la cristalinidad generada en dichos tratamientos ($X_{c,m}$):

- En PET-1 extrudido durante el C1 presenta una $X_{c,m}$ ligeramente menor respecto a la muestra no procesada.
- En el C2, aunque ambas muestras presentan una fracción similar de cristales que funden ($X_{c,m} = 31\%$), destaca que en el caso de la muestra no procesada una fracción reducida de estos ha sido formada durante el calentamiento (*cristalización en frío*, $X_{c,cc} = 2,6\%$), mientras que en la muestra extrudida dicha cristalización prácticamente no logra ser detectada.

Las diferencias en cómo el PET-1 desarrolla su *cristalización en frío* son más marcadas cuando se comparan los termogramas C1 de la Figura 5.2.1, donde la muestra extrudida presenta $T_{cc,o}$ y T_{cc} menores que la de la muestra no procesada (ej. T_{cc} varía de 145,6°C a 136,0°C), e incluso una señal exotérmica más intensa y aguda. En la Tabla 5.2.1 se puede observar que $X_{c,cc}$

es igual a $X_{c,m}$, lo que indicaría que la muestra extrudida al inicio del tratamiento C1 es esencialmente amorfa, por lo que la reducción en T_{cc} en el PET-1 extrudido no es atribuible a un efecto nucleante de cristales preexistentes.

Las variaciones observadas en las transiciones térmicas mencionadas pudieran ser atribuidas a una disminución de la masa molecular (MW) y posible cambio en su distribución, por efecto de las condiciones de extrusión, tal y como estaría indicando el leve aumento del *Índice de Fluidéz Volumétrico (MVR)* respecto a la granza original (véase Sección 5.1.3), coincidiendo con lo publicado por Chen y Birley [27]. Se sabe que una consecuencia directa de una reducción de la MW en polímeros como el PET es el aumento de la velocidad de cristalización favoreciendo todo proceso de cristalización tanto desde el fundido como a partir del estado sólido [49].

5.2.2 PROPIEDADES CALORIMÉTRICAS DE LAS MEZCLAS EXTRUDIDAS

A) ENFRIAMIENTO BRUSCO DE LAS MEZCLAS

En la Figura 5.2.2 se presentan los termogramas del tratamiento C1 posterior a un enfriamiento brusco. En cada uno de los montajes de termogramas se puede apreciar el comportamiento térmico del PC y PHEB, que por ser polímeros amorfos sólo exhiben una región de transición vítrea.

Una inspección preliminar de los termogramas indica ciertas variaciones en el comportamiento térmico del PET-1 (muestra no procesada) provocadas por la adición de una fase minoritaria de PC o PHEB y que se resumen a continuación:

- *Región de transición vítrea del PET-1.* Las mezclas PET/PC no muestran variaciones apreciables a simple vista en $T_{g,o}$ y $T_{g,m}$, mientras que en las mezclas PET/PHEB se aprecia cierta disminución en dichos parámetros con el aumento del contenido de PHEB. En general, el salto entálpico (ΔC_p) pareciera disminuir a mayor cantidad de segunda fase; en cambio, la intensidad del pico de envejecimiento (relajación entálpica) parece ser más sensible a la composición en el caso de las mezclas PET/PC.
- *Cristalización en frío del PET-1.* En las mezclas PET/PC el aumento del contenido de PC, en particular, a partir de la mezcla PC10, conduce a un aumento en T_{cc} , reducción de la intensidad de la señal y ensanchamiento del rango de temperatura donde ocurre la transición (principalmente hacia la región de alta temperatura). Para las mezclas PET/PHEB el efecto es opuesto, observándose que el valor de T_{cc} disminuye paulatinamente a mayor contenido de PHEB, sin un cambio apreciable en intensidad y ancho de la señal exotérmica.
- *Fusión.* En las mezclas PET/PC se aprecia cierta disminución en T_m y reducción de la intensidad (área) de la señal de fusión con el aumento del contenido de PC. En cambio, las mezclas PET/PHEB no muestran modificaciones importantes en T_m ni en la intensidad de la señal en función de la composición de mezcla.

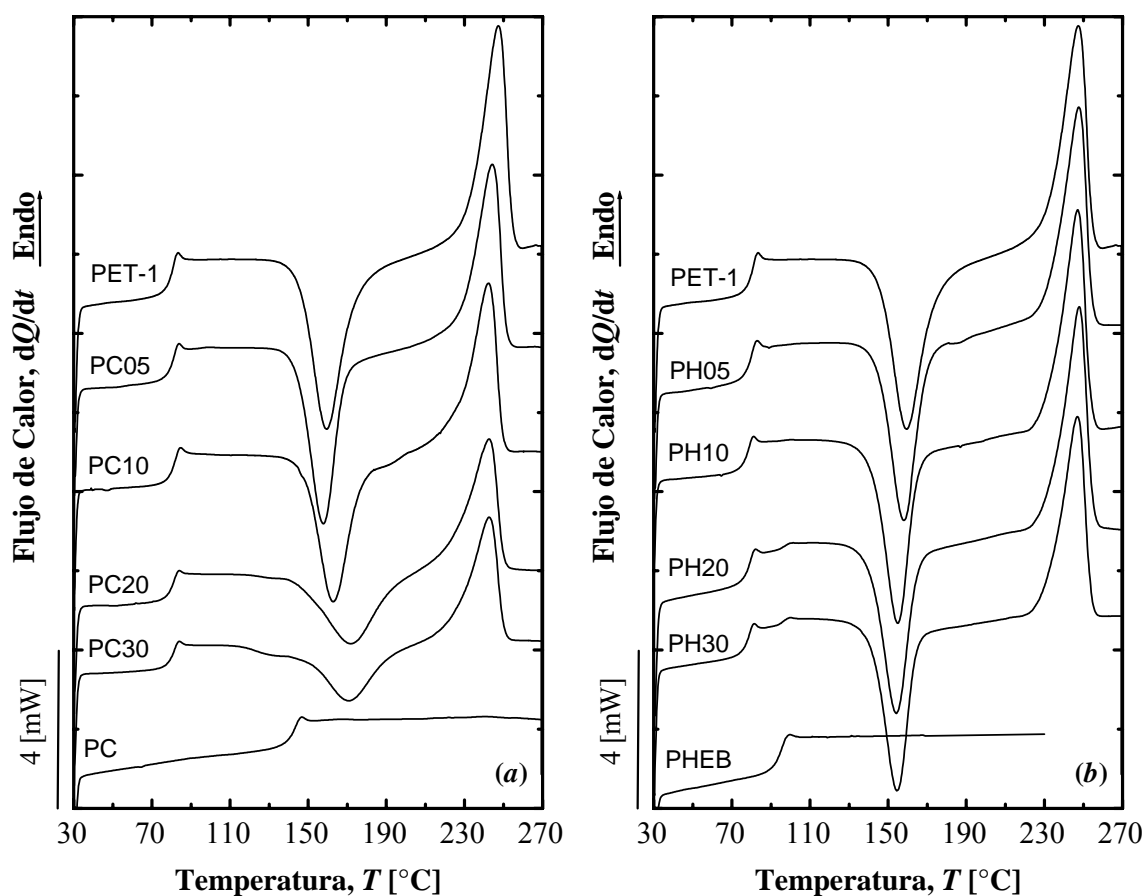


Figura 5.2.2: Termogramas del calentamiento 1 de muestras extrudidas de las mezclas de PET enfriadas bruscamente (E1), previo borrado de historia térmica: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

- *Región de transición vítrea de la(s) fase bisfenólica(s)*. En las mezclas PET/PC no ha sido posible detectarla para el PC, la cual pudiera estar siendo apantallada por el proceso de *crystalización en frío* del PET-1 [18,39,113]; mientras que en las mezclas PET/PHEB se puede observar con claridad transición vítrea del PHEB en las mezclas con mayor contenido en éste (PH20 y PH30).

1) *Región de transición vítrea*

En primera instancia se ha de establecer que todas las mezclas se encuentran en estado amorfo, al verificarse que la **crystalinidad** desarrollada durante la *crystalización en frío* ($X_{c,c}$) es equivalente a la determinada a partir de la señal de *fusión* ($X_{c,m}$), por lo que el comportamiento de la región de transición vítrea discutido a lo largo de esta sección no presenta efecto alguno de cristales preexistentes.

En la Figura 5.2.3 se representa la variación de $T_{g,m}$ de cada fase en función del contenido de fase bisfenólica añadida para cada sistema de mezcla (Tabla B.2 del Anexo B). Para la fase de

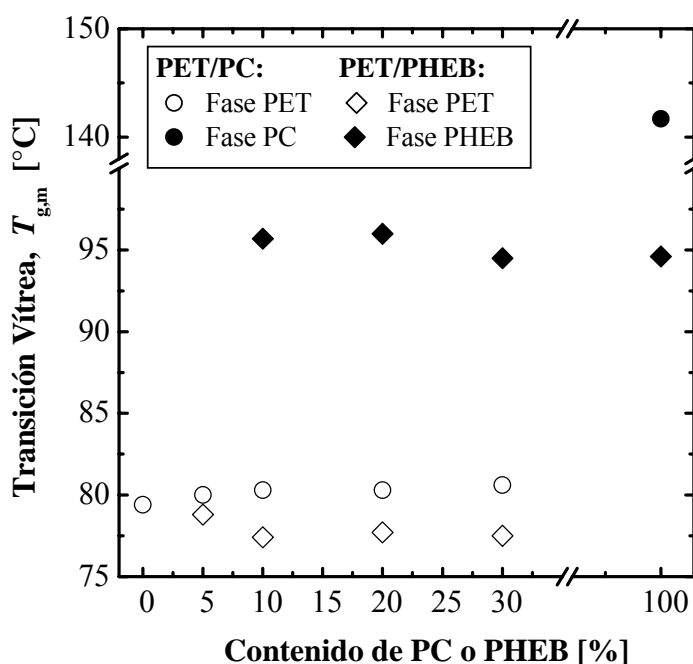


Figura 5.2.3: Variación de la temperatura de transición vítrea al 50% de ΔC_p ($T_{g,m}$) de cada fase identificada en las mezclas PET/PC y PET/PHEB en el tratamiento C1 (véase valores en Tabla B.2 del Anexo B).

PET-1 (o fase rica en PET-1) se pueden observar dos tendencias “aparentes” dependiendo de la fase bisfenólica presente: un aumento poco pronunciado al incrementar el contenido de PC, pasando de 79,4 a 80,6°C; mientras que hay una reducción con el contenido de PHEB, alcanzándose un valor de 77,5°C para la mezcla con 30% de PHEB (PH30). Estas tendencias también fueron observadas para $T_{g,o}$, destacando que la diferencia entre ambas medidas de T_g en todas las composiciones de mezclas fue de aproximadamente 2°C.

Otro aspecto a destacar es que en las mezclas de PET/PHEB ha sido posible detectar la región de transición vítrea de la fase rica en PHEB cuando éste se encuentra en un contenido superior a 5% en la mezcla, y donde la variación respecto al PHEB puro no es mayor a 1,2°C. No obstante, al considerar las variaciones registradas respecto a los componentes puros (1 a 2°C) y el error experimental involucrado (véase Anexo B, Sección 1.1), los valores de T_g de cada fase pudieran ser tomados para fines prácticos como invariantes con el incremento del contenido de fase dispersa en la mezcla.

Con la adición de un segundo componente al PET-1 con mayor temperatura de transición vítrea y cierta capacidad de reacción con éste, se esperaría propiciar un aumento de la T_g de la fase rica en PET-1 y reducción de la misma en la fase rica en el componente dispersado, pudiéndose llegar a encontrar una única T_g a un valor intermedio entre las T_g de los componentes puros si se ha logrado alcanzar la completa miscibilidad del sistema [52,209]. Se ha indicado que tales variaciones en T_g pueden presentarse por dos causas [209]:

- Un *efecto rigidizante-plastificante* entre los componentes. Al alcanzar el PET su T_g , la presencia de dominios rígidos del segundo componente, aún vítreo, ejercería un “efecto pared” por fricción, dificultando la movilidad molecular característica de esta

transición. En el caso de la fase bisfenólica, su transición vítrea se presentaría en presencia del PET-1 en estado “cuasi-cauchoso”, pudiendo actuar éste último como plastificante en la interfase ocasionando la caída de la T_g de la fase dispersa en las mezclas.

- *Reacciones de transesterificación*, con lo cual se estarían produciendo cambios de composición tanto en la fase amorfa rica en PET-1 como en la rica en fase bisfenólica dispersa en la mezcla, así como variaciones de la tensión interfacial en la interfase, todo ello a causa de la posible formación de un copolímero.

De lo anterior, se considera que las *reacciones de transesterificación* es la causa más probable para explicar las leves variaciones detectadas en la T_g de la fase de PET-1 en las mezclas, ya que para el bajo contenido de PC o PHEB en algunas composiciones de mezcla no se cree haga posible justificar los resultados obtenidos en términos de “fricción entre componentes”. Por otro lado, el hecho de que durante el calentamiento la fase rica en PET-1 sufra una *cristalización en frío* con la consecuente reducción de la movilidad molecular que ello implica, disminuye la posibilidad de que se presente un efecto plastificante del PET-1 sobre la fase dispersada, siendo particularmente válido para las mezclas de PET/PC, donde la T_g de la fase rica en PC se presentaría en la misma región de temperatura donde se inicia la cristalización en frío de la fase rica en PET-1.

En el caso de las mezclas PET/PHEB, es inesperada la tendencia observada (disminución de la $T_{g,m}$ de la fase asociada a PET-1), por lo que menos aún podría ser explicado en términos de un efecto rigidizante del PHEB sobre el PET-1, sino más bien da indicios de un posible efecto plastificante del PHEB sobre éste. Sin embargo, los pocos trabajos publicados sobre este tipo de mezclas no muestran dicha tendencia, indicándose en el “mejor” de los casos un ligero aumento para las composiciones ricas en PET [45-47].

El hecho de que se detecte una sola T_g en las mezclas PET/PC, no puede ser considerado como el resultado de la miscibilidad entre los componentes, ya que no presenta modificación alguna con la composición de mezcla, manteniéndose similar a la observada en el PET-1 puro. Cabe destacar que las variaciones obtenidas en este trabajo son iguales o inferiores a las encontradas por otros investigadores, donde se ha detectado la presencia de dos T_g asociadas a cada componente para composiciones ricas en PET [29,30,39,209]. También hay que considerar que para pequeñas cantidades de un polímero amorfo disperso en una mezcla dicha transición es difícil de detectar por *DSC* [27,30].

La misma explicación podría ser aplicada a la mezcla de PET-1 con un 5% en peso de PHEB (PH05), donde sólo se detecta una T_g similar a la del PET-1. El hecho de lograr identificar la T_g de la fase de PHEB en las composiciones PH10 a PH30 puede estar sugiriendo que exhiben inmiscibilidad o, en todo caso, cierta “miscibilidad parcial” entre los componentes, coincidiendo con otros trabajos [45-47]. En este sentido, los resultados obtenidos por *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)* en el análisis morfológico de las mezclas en estudio (véase Sección 5.4) indican la presencia de una fase finamente dispersa en todas las mezclas.

De existir miscibilidad entre ambos componentes la estimación teórica de la única T_g que

presentarían las mezclas ($T_{g,M}$) podría realizarse a través de modelos semiempíricos ampliamente estudiados en la literatura. Entre los modelos usados que han logrado ajustes satisfactorios para el caso de mezclas PET/PC [28,32-35,116], destaca el basado en la *ecuación de Fox* [49,210], que estima $T_{g,M}$ a partir de las T_g de los componentes puros (T_{g1} , T_{g2}) de acuerdo a sus respectivas fracciones másica (x_1 , x_2) :

$$\frac{1}{T_{g,M}} = \frac{x_1}{T_{g1}} + \frac{x_2}{T_{g2}} \quad (5.2.1)$$

Al tomar los valores de $T_{g,m}$ obtenidos para el PET-1, el PC y el PHEB puros (79,4°C; 141,7°C y 94,6°C, respectivamente), la $T_{g,M}$ en una mezcla “miscible” de PC05 sería de 81,2°C y para PH05 de 80,1°C, valores que difieren de los resultados obtenidos para la fase de PET-1 en estas mezclas y que fueron de 80,0 y 78,8°C, respectivamente. La diferencia observada entre las estimaciones y valores experimentales se acentúan con el incremento del contenido de PC y PHEB en las mezclas.

En esta misma línea, tampoco ha sido posible ajustar adecuadamente los resultados obtenidos en las mezclas PET/PC, empleando la *ecuación de Gordon-Taylor* que estima la $T_{g,M}$ a través de la siguiente expresión [210]:

$$T_{g,M} = \frac{x_1 T_{g1} + k x_2 T_{g2}}{x_1 + k x_2} \quad (5.2.2)$$

con

$$k = \frac{\Delta\alpha_{v,2} v_2}{\Delta\alpha_{v,1} v_1} \quad (5.2.3)$$

donde $\Delta\alpha_{v,i}$ y v_i representan los cambios en el coeficiente de expansión volumétrico y el volumen específico de los componentes “i” ($i = 1,2$), respectivamente, aunque se cita que k suele ser usado como un parámetro ajustable [210].

En este modelo el parámetro k se interpreta como una medida semicuantitativa del grado de interacciones en la mezcla, que en el caso de sistemas PET/PC muestran miscibilidad su valor oscila entre 0,35 y 0,75 [28,33]. El mejor ajuste en este trabajo fue logrado para k entre 0,06 y 0,07 con ciertas desviaciones, lo que indicaría que, al menos en el estado amorfo, las interacciones entre PET-1, PC y copolímero formado son débiles. En el caso de las mezclas PET/PHEB la estimación de k conduce a un valor incoherente (negativo), ya que los valores de $T_{g,m}$ de cada fase no se encuentran entre las $T_{g,m}$ de los componentes puros.

Otro parámetro que puede ser inspeccionado es la variación del calor específico o salto entálpico (ΔC_p), que a pesar de no ser preciso en la forma que ha sido calculado, brinda información sobre la proporción de regiones amorfas que se encuentran cada fase [10]. En principio, si cada fase estuviera formada sólo por un componente de la mezcla y asumiendo que las características de su estado vítreo (ej. influenciadas por las condiciones de enfriamiento) son equivalentes a las alcanzadas por los componentes como materiales puros, se esperaría que al tomar en cuenta la masa efectiva del componente que da origen a la transición, el ΔC_p de cada fase en la mezcla fuera aproximadamente igual estimado en los polímeros puros.

En la Figura 5.2.4 se muestran los valores de ΔC_p para cada fase, los cuales han sido normalizados por la fracción másica del componente mayoritario que da origen a la transición, como la mejor aproximación para considerar la masa efectiva de muestra involucrada en la transición [44]. En general, se puede observar que el ΔC_p de la fase rica en PET-1 disminuye con el aumento del contenido de fase dispersa, siendo mayor la variación en las mezclas PET/PC, lo cual puede ser un indicador de una mayor extensión de la transesterificación en las mezclas con PC respecto a las de PHEB para un mismo contenido de fase dispersa. Igualmente se observa que para la mezcla PET/PHEB, tampoco hay una variación importante en ΔC_p para la fase rica en PHEB, lo que sería consistente con la menor reactividad esperada entre PET-1 y PHEB para las condiciones de mezclado empleadas.

Kim y Burns [211] han estudiado los cambios en ΔC_p en mezclas PET/PC, planteando que la reducción en esta propiedad para cada fase se encuentra asociada a la fracción del componente minoritario que logra ser solubilizada, encontrando que el PET se disuelve más en la fase rica en PC que éste en la fase rica en PET, siendo estas conclusiones consistentes con las establecidas por Ma *et al.* [33], quienes indican que las interacciones moleculares son más débiles en la mezcla PET-copolímero respecto a la mezcla PC-copolímero.

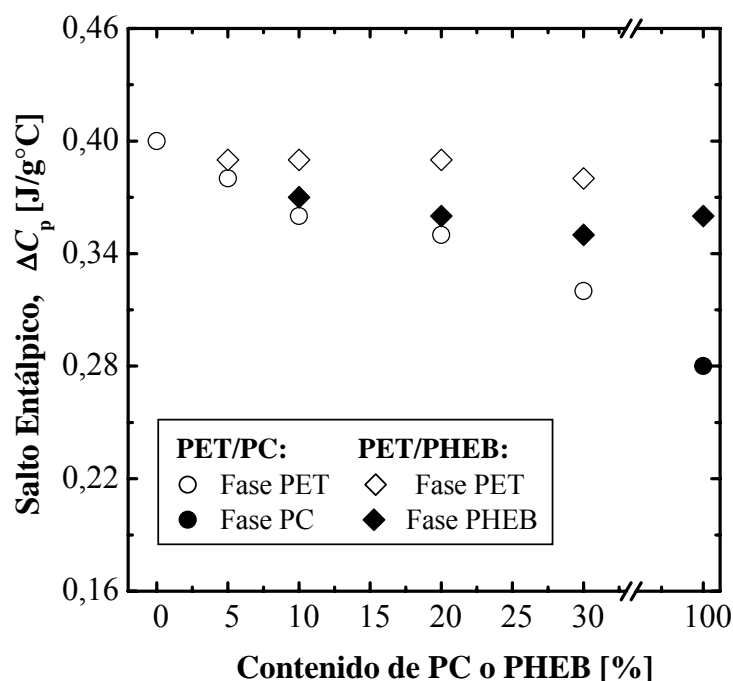


Figura 5.2.4: Variación de salto entálpico en T_g (ΔC_p) de cada fase identificada en las mezclas PET/PC y PET/PHEB en el tratamiento C1.

Diversos trabajos donde se ha encontrado la presencia de **dos regiones de transición vítrea** en mezclas de polímeros, han estimado la composición de cada fase (siempre y cuando estas fracciones no se acerquen a 0,5) usando una modificación de la *ecuación de Fox*, tal que [38,210,211]:

$$x'_1 = \frac{T_{g1}(T_{g,M1} - T_{g2})}{T_{g,M1}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (5.2.4)$$

donde x'_1 es la fracción másica del componente 1 en la fase rica en éste en la mezcla y a la que se asocia una T_g específica ($T_{g,M1}$), por lo que la fracción minoritaria asociada al componente 2 puede ser fácilmente calculada como $x'_2 = 1 - x'_1$. De forma análoga pueden ser determinadas las fracciones másicas presentes de los polímeros en la fase rica en el componente 2 (x''_1, x''_2).

Aplicando la ecuación anterior en los casos en estudio se puede llegar a establecer que la fracción másica “aparente” de PC en la fase rica en PET-1 de las mezclas incrementa de 1,6 a 3,2% cuando la composición varía de 5 a 30% de PC, lo que sugiere una limitada participación del PC en la fase rica en PET-1 a pesar de aumentar su contenido en la mezcla. Lamentablemente, al no poder disponer de los valores de la T_g de la fase rica en PC no se hace posible determinar si el PET aporta una fracción considerable a esta fase, de acuerdo a lo indicado por Ma *et al.* [33] y Kim y Burns [211]. Finalmente, en el caso de las mezclas PET/PHEB, no ha sido posible realizar la estimación composicional por las mismas razones que no permitieron la estimación de parámetro k de la *ecuación de Gordon-Taylor*.

2) *Cristalización en frío y fusión*

La Figura 5.2.5 muestra la variación de las temperaturas de transición características relacionadas con la estructura cristalina durante el calentamiento (**temperatura de cristalización en frío pico** $-T_{cc}$ – y **temperatura de fusión pico** $-T_m$ –) y la **cristalinidad** según la señal de fusión registrada ($X_{c,m}$), que conjuga la cristalinidad posiblemente desarrollada durante el enfriamiento brusco (E1) y la asociada al proceso de cristalización en frío durante el tratamiento C1. En este sentido, el valor de $X_{c,m}$ ha sido equivalente al calculado a partir de la señal de cristalización en frío dentro del error experimental (véase Anexo B, Sección 1.1), por lo que todas las muestras al inicio del calentamiento se consideran esencialmente amorfas.

En el caso de las mezclas PET/PC, la adición de PC ha reducido la capacidad de cristalización del PET-1, lo que se manifiesta en un aumento apreciable de la T_{cc} (en especial, a partir de la composición PC10), reducción de $X_{c,m}$, ensanchamiento de la señal de cristalización en frío y de fusión y una leve reducción en los valores de T_m ; siendo todo estos efectos un reflejo de un estado cristalino final menos perfecto en la fase rica en PET-1 en las mezclas, como consecuencia de la transesterificación [26,31].

En mezclas entre un polímero semicristalino y uno amorfo algunos autores consideran el comportamiento térmico descrito como una característica de un sistema miscible o parcialmente miscible, donde el componente amorfo estaría actuando como diluyente, disminuyendo la T_c y T_m del otro componente cristalizante, debido a la existencia de miscibilidad entre las regiones amorfas de ambos componentes [33,210]. Esta idea sería un planteamiento a considerar y

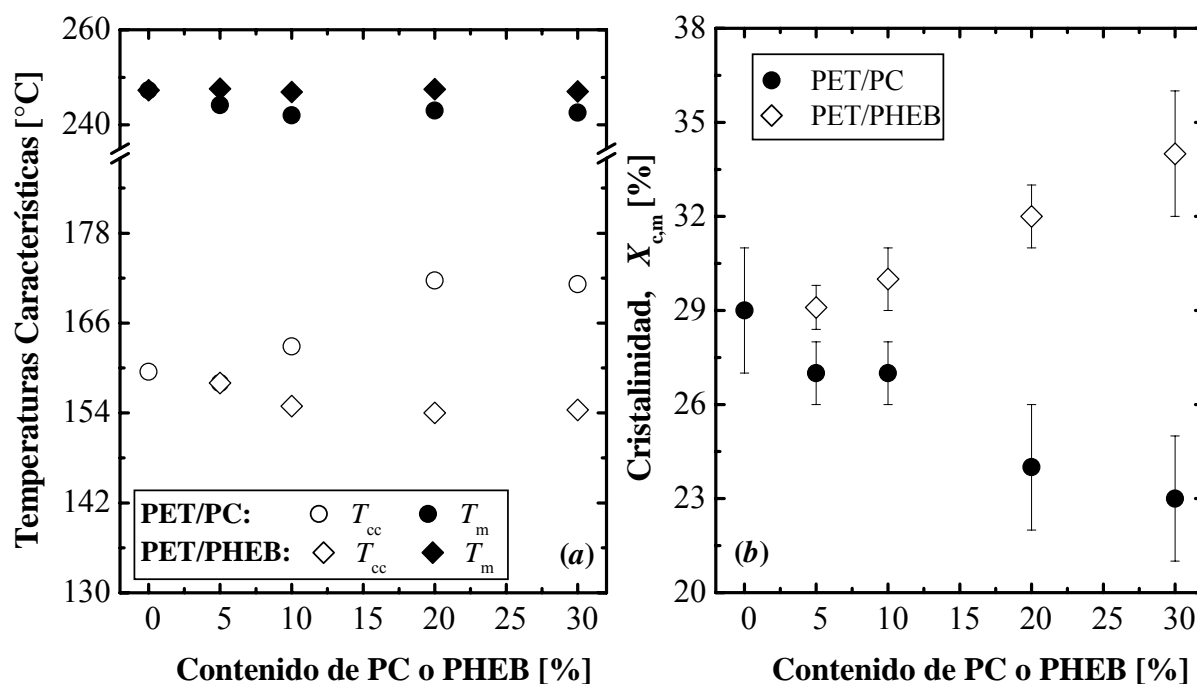


Figura 5.2.5: Variación (a) de las temperaturas picos de cristalización en frío (T_{cc}) y fusión (T_m) y (b) cristalinidad medida a partir del pico de fusión ($X_{c,m}$) de la fase rica en PET-1 en las mezclas PET/PC y PET/PHEB luego de aplicar el tratamiento C1.

estudiar si la miscibilidad entre el componente amorfo/semicristalino dependiese principalmente de interacciones específicas (ej. puentes de hidrógenos o momentos dipolares).

Sin embargo, en el caso de las mezclas estudiadas en este trabajo se tiene que la reactividad potencial entre sus componentes afecta en particular la regularidad estructural del componente cristizable, además de poder conducir a la formación de un copolímero que puede actuar como un agente compatibilizante. Por lo tanto, los cambios en las propiedades indicadas no pueden ser justificadas sólo en términos de interacciones específicas [46].

Es conocido que el valor de T_m es proporcional al espesor lamelar de los cristales, que a su vez está relacionado con el tamaño de la secuencia o segmento cristizable de la cadena de polímero, pudiéndose correlacionar T_m con el **espesor lamelar** (l) de los cristales a través de la *ecuación de Thompson-Gibbs* (véase Sección 2.1.4, ec. 2.1.4) [31,49]. En el PET-1 el contenido, tamaño y distribución de las secuencias cristalizables iniciales está principalmente determinado por el contenido y distribución del ácido isoftálico y dietilenglicol (DEG). El promover las reacciones de transesterificación con el PC traería como consecuencia la incorporación de segmentos de PC en las cadenas de PET-1 constituyendo una nueva e importante fuente de irregularidades de cadena.

En la Figura 5.2.5a se observa que la reducción en T_m se presenta principalmente entre 0 y 10% de PC, para luego mantenerse prácticamente constante. En cambio, la Figura 5.2.5b pone en evidencia que hay un descenso continuo de la cantidad de PET-1 capaz de cristalizar ($X_{c,m}$) con el aumento del contenido de PC, lo que estaría relacionado con la cantidad de

secuencias o segmentos cristalizables formadas al final del mezclado.

La diferencia en comportamiento en T_m y $X_{c,m}$ puede ser explicada teniendo en cuenta la naturaleza de los copolímeros formados durante la transesterificación. Se ha planteado que a bajas extensiones de reacción se favorece la formación de copolímeros en bloque de PET y PC. Con el progreso de la reacción se puede llegar a detectar en la mezcla copolímeros que combinan segmentos en bloque con segmentos al azar, para finalmente obtener un copolímero al azar cuando la transesterificación se ha extendido marcadamente [16,19-22].

En el presente estudio la adición de un 5 y 10% en peso de PC pudiera estar formando principalmente copolímeros en bloque, donde las secuencias cristalizables son definidas por el tamaño de dichos bloques, y en consecuencia determinando el valor de T_m . Un aumento del contenido de PC posibilita una mayor incorporación de unidades de PC que pudieran promover o bien la formación de un gran número de segmentos en bloques de menor tamaño, o bien una distribución al azar de las secuencias, a expensas de una fracción de los bloques de mayor tamaño inicialmente formados.

Estos nuevos segmentos cristalizables, por su menor tamaño, tendrían una menor capacidad de cristalización generando cristales con menores T_m , por lo que el efecto final es un continuo descenso de X_c y ampliación hacia menores temperaturas del rango de fusión. El hecho de que la T_m logre mantenerse prácticamente constante a partir de la mezcla PC10 indicaría que aún persiste una fracción de bloques cristalizables relativamente grandes y de tamaño similar, que si bien se reducen en número (menor altura del pico), determinan la T_m observada.

Un efecto adicional de los copolímeros formados sería el de aumentar la masa molecular (MW) del sistema (véase Sección 5.1.3), lo que en conjunto reduciría las velocidades de nucleación y crecimiento de cristales en la fase rica en PET-1, lo que estaría contribuyendo al aumento observado en la T_{cc} .

Cabe destacar una comparación entre la mezcla PC05 con las dos muestras de PET-1 (no procesada y extrudada) evaluadas en la Sección 5.2.1. La similitud en el comportamiento y propiedades térmicas entre el PET-1 no procesado y dicha mezcla (véase Figuras 5.2.1a y 5.2.2a), sugiere que la adición del PC contrarresta los efectos del procesamiento sobre el PET-1 puro a nivel de propiedades térmicas. Por tanto, y teniendo en cuenta los resultados de MVR, la adición de pequeñas cantidades de PC durante el procesamiento y en condiciones adecuadas para que se den las reacciones de transesterificación, probablemente ofrece la posibilidad de controlar la disminución de la MW del PET-1 durante su procesamiento, lo cual puede tener una aplicación práctica en el campo del reciclaje de PET.

En el caso de las mezclas PET/PHEB, la adición del segundo componente produce una disminución en los valores de T_{cc} sin mayor modificación en T_m (Figuras 5.2.2b y/o 5.2.5a) y un aumento de la cristalinidad desarrollada durante el calentamiento ($X_{c,cc} \cong X_{c,m}$) (Figura 5.2.5b.). Estos resultados estarían indicando que el grado de transesterificación entre estos materiales parece no llegar a afectar apreciablemente la regularidad estructural del PET-1, siendo este comportamiento consistente con los indicios de una reducida extensión de las reacciones de transesterificación obtenidos a partir de las pocas variaciones en los valores de T_g y ΔC_p .

Lo anterior contrastaría con la supuesta formación de ramificaciones largas y entrecruzamiento planteada a partir de la reducción en el *MVR* (Sección 5.1.3), sobre todo para contenidos de un 20 y 30% de PHEB. Sin embargo, se debe tener presente que esos resultados de *MVR* implicaron la acumulación de dos historias térmicas: el procesamiento de extrusión y el tiempo de ensayo durante las mediciones, este último más crítico frente al impuesto durante los ensayos de *DSC* que han sido presentados.

El comportamiento de cristalización y fusión de las mezclas PET/PHEB difiere con las tendencias que han sido citadas en los trabajos encontrados en la literatura, aunque se debe destacar que en los mismos la preparación de las mezclas se ha llevado a cabo por mezclado en solución y posterior precipitación. Eguiazabal *et al.* [42,43] encontraron que si no son promovidas las reacciones de transesterificación, el PHEB no influye en la cristalización del PET, obteniendo que T_c , T_{cc} , T_m y X_c son prácticamente independientes de la composición de mezcla en todo el rango de composiciones.

Un aspecto peculiar observado ha sido el *efecto nucleante* que ejerce el PHEB sobre la fase rica en PET-1, totalmente inesperado teniendo en cuenta todas las evidencias de inmiscibilidad obtenidas a partir de las propiedades térmicas evaluadas y las propiedades ópticas (Sección 5.1.2). Una posible explicación puede recaer en la posibilidad de que exista una migración de heterogeneidades del PHEB hacia la fase del PET-1, promoviendo la nucleación del PET-1, efecto que ha sido encontrado por Iriza en mezclas PET/PP [212] y otros sistemas como las mezclas de poliolefinas con Poliestireno (PS) [213-215].

B) ENFRIAMIENTO LENTO DE LAS MEZCLAS

Al aplicar un enfriamiento lento (E2) desde el fundido, nuevamente se observa dos efectos diferentes sobre la capacidad de cristalización de la fase de PET-1 dependiendo del componente bisfenólico dispersado (Figura 5.2.6):

- La adición de PC inhibe la capacidad de cristalización del PET-1, lo cual se manifiesta en un descenso continuo con el contenido de éste en la **temperatura de cristalización “onset” y pico** ($T_{c,o}$ y T_c). Igualmente, se observa una reducción en la intensidad y ensanchamiento de la señal de cristalización, sugiriendo una disminución de la **cristalinidad** desarrollada durante el enfriamiento ($X_{c,c}$) a mayor contenido de PC, consistente con la aparente intensificación del salto entálpico durante la vitrificación.
- En cambio, el PHEB promueve un *efecto nucleante* (aumento de T_c) sobre la fase rica en PET-1, lo cual se ve acompañado como cabría esperar por una exoterma de cristalización más estrecha y aguda, posiblemente ocasionando un aumento de $X_{c,c}$.

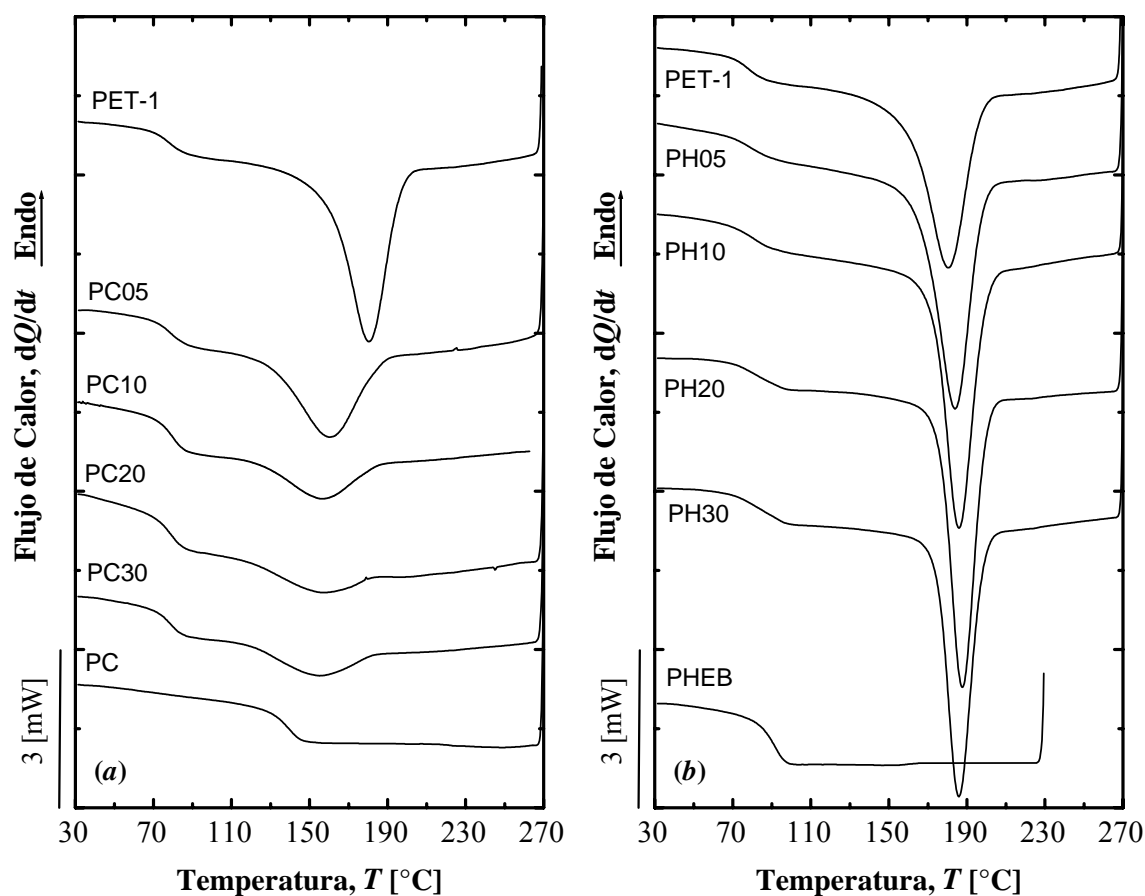


Figura 5.2.6: Comportamiento de cristalización a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (E2) de muestras extrudidas de las mezclas de PET, previo borrado de historia térmica: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

Los comportamientos térmicos observados en cada sistema de mezcla durante el calentamiento posterior (C2) al enfriamiento lento (E2) son ilustrados en la Figura 5.2.7. De dicha figura se pueden realizar las siguientes observaciones generales:

- Las mezclas PET/PC de forma similar al caso de las muestras sometidas a un enfriamiento brusco (E1), presentan tres transiciones térmicas características: *región de transición vítrea*, *cristalización en frío* y *fusión*. En cambio, las mezclas PET/PHEB no muestran la señal de *cristalización en frío*.
- *Región de transición vítrea del PET-1*. En las mezclas PET/PC se observa un mayor salto entálpico y aparición de la señal endotérmica de envejecimiento térmico al incrementar el contenido de PC; mientras que las mezclas PET/PHEB presentan un comportamiento similar al observado en el PET-1 puro sin que se pueda detectar ningún pico de envejecimiento.
- *Cristalización en frío en las mezclas PET/PC*. Se observa una tendencia peculiar en la posición del máximo de la señal, que se ubica a menores temperaturas en la mezcla PC05 respecto al PET-1 puro, para luego incrementar a mayor contenido de PC. Adicionalmente se aprecia tanto ensanchamiento del rango de cristalización en frío y un

desplazamiento a mayores temperaturas, e incluso, una evolución en el área de la señal, que siendo siempre “aparentemente” mayor a la del PET-1 puro, parece mostrar un máximo en la mezcla PC-10.

- *Fusión.* Similar al comportamiento observado tras el enfriamiento brusco, las mezclas PET/PC exhiben un descenso en T_m con una reducción en la intensidad y ensanchamiento “aparente” de la señal respectiva. Por el contrario, en las mezclas PET/PHEB se observa que tanto la T_m como las características de la señal (ancho e intensidad) no parecen ser modificadas; sin embargo, se puede apreciar señales endotérmicas secundarias en torno a 185 y 230°C, este último en forma de hombro en el pico de fusión.
- *Región de transición vítrea de la(s) fase bisfenólica(s).* No logra ser detectada en las mezclas PET/PC, mientras que en las mezclas PET/PHEB nuevamente se observa con claridad en las mezclas PH20 y PH30 y levemente en PH10.

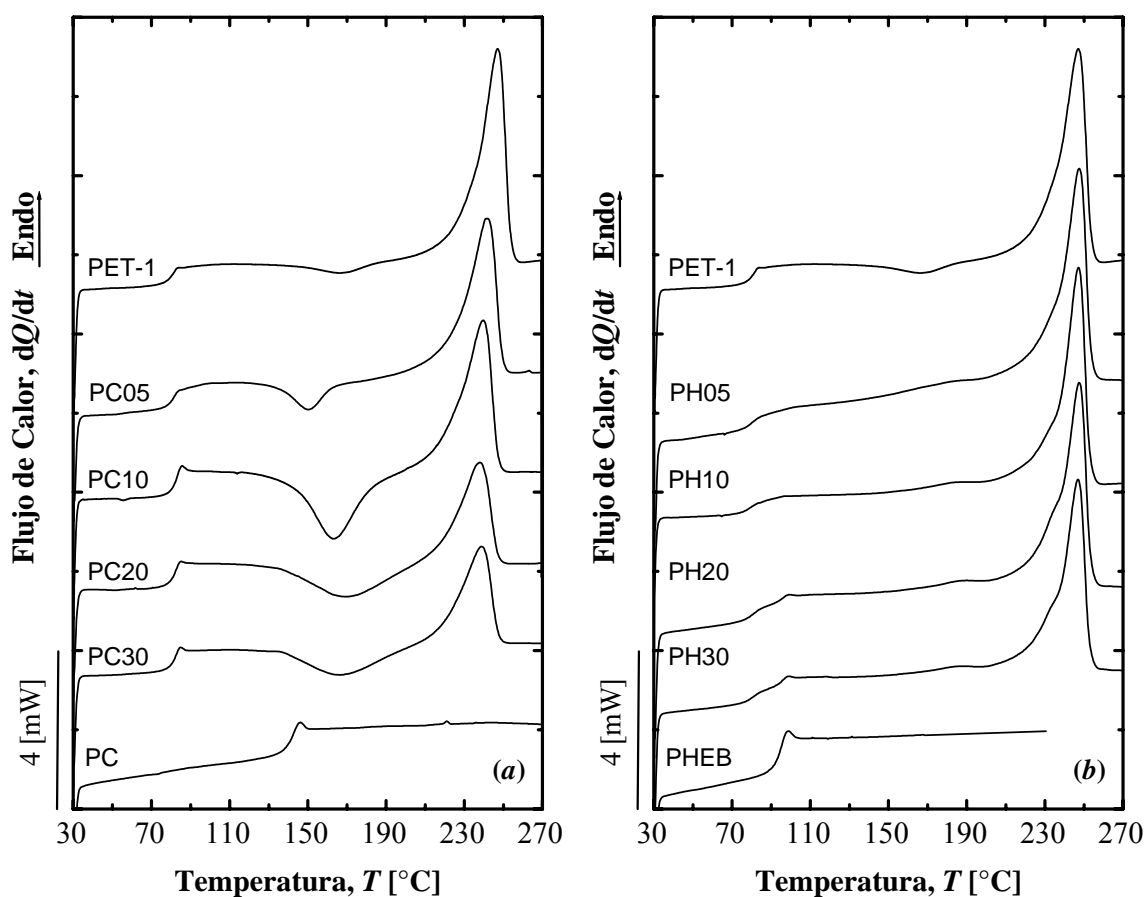


Figura 5.2.7: Comportamiento de fusión a 10°C/min (C2) de muestras extrudidas de las mezclas de PET, luego de aplicado un enfriamiento lento: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

1) *Región de transición vítrea*

La Figura 5.2.8 muestra la variación de los valores de $T_{g,m}$ y ΔC_p normalizado en función de la composición de la mezcla, respectivamente. Dos aspectos han de ser destacados:

- En el caso de las mezclas PET/PC, a pesar de haberse realizado un enfriamiento lento no ha sido posible suprimir del todo la *cristalización en frío*, imposibilitando la detección de la *transición vítrea* de la fase rica en PC, hecho que contrasta con otros autores donde han aplicado el mismo tratamiento logrando identificar esta transición [211].
- En las mezclas PET/PHEB se presenta un alto grado de incertidumbre en la determinación de la $T_{g,m}$ de cualquiera de las fases. En este caso, la poca intensidad del salto entálpico y el ensanchamiento de la señal registrada en la fase de PET-1, producto de la cristalización alcanzada durante el enfriamiento, trae como consecuencia un solapamiento mayor (en comparación con los termogramas C1) de las regiones de transición vítrea de ambas fases.

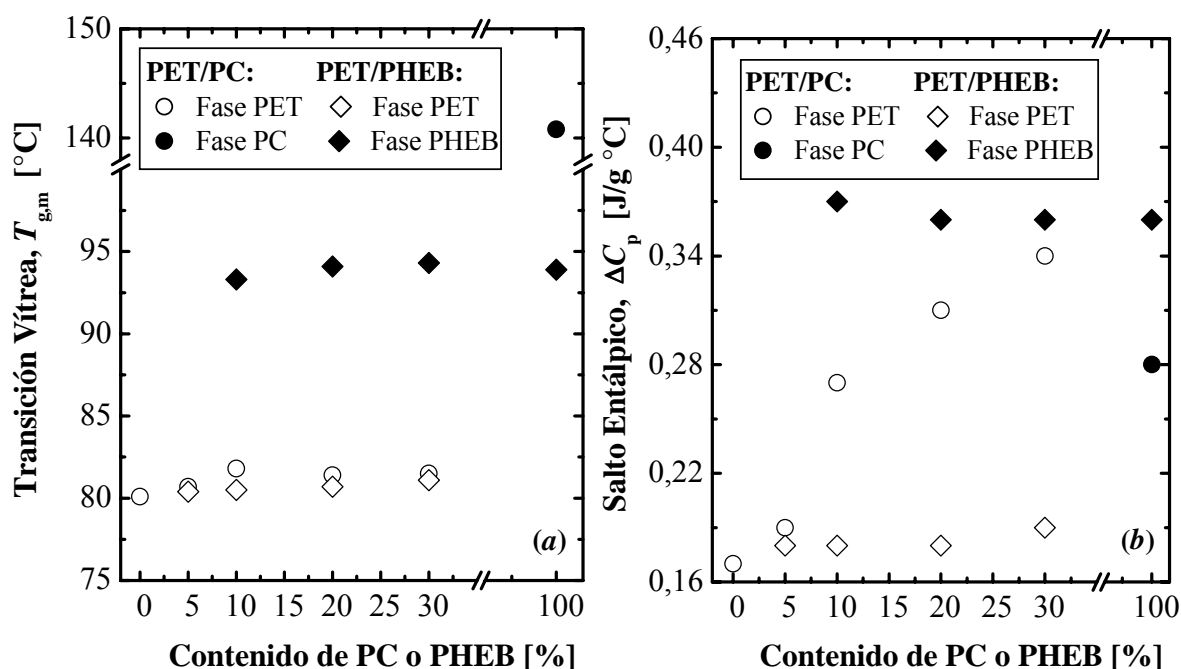


Figura 5.2.8: Variación de la temperatura de transición vítrea al 50% de ΔC_p ($T_{g,m}$) y del salto entálpico (ΔC_p) de cada fase identificada en las mezclas PET/PC y PET/PHEB en el tratamiento C2.

A pesar de todo lo anterior y teniendo en cuenta el error experimental (véase Anexo B, Sección 1.2), todos los valores determinados de $T_{g,m}$ son superiores a los obtenidos para las mismas composiciones cuando fueron enfriadas bruscamente (E1), siendo la diferencia de entre 0,7 a 1,5°C en las mezclas PET/PC y de 1,6 a 3,5°C para los sistemas PET/PHEB. Este comportamiento es de esperar si se considera que la presencia de cristales reduce la movilidad molecular y aunado a una posible extensión de grado de transesterificación, como consecuencia

de la historia térmica adicional impartida durante la etapa isotérmica a alta temperatura (3 min a 270°C) previo al enfriamiento.

En la Figura 5.2.8b, para las mezclas PET/PC se observa un continuo incremento de la ΔC_p de la fase rica en PET-1 a medida que aumenta el contenido de PC, tendiendo a valores próximos a los obtenidos para las condiciones de enfriamiento brusco. Dicha tendencia pone en evidencia una vez más la inhabilitación del proceso de cristalización, lo que puede traer como consecuencia la manifestación del proceso de *envejecimiento físico* durante el ensayo, dada la menor restricción molecular presente, por lo menos a partir de la mezcla PC10.

Por el contrario, las mezclas PET/PHEB sólo muestran una tendencia leve a un aumento en ΔC_p a mayor contenido de PHEB y sin variación significativa en el ΔC_p de la fase rica en PHEB, lo que nuevamente indica la menor tendencia a transesterificar de este sistema, por ende, sin mayores modificaciones de la capacidad de cristalización de la fase rica en PET-1.

2) Cristalización desde el fundido, cristalización en frío y fusión

Los valores de las temperaturas picos que caracterizan cada una de estas transiciones se presentan en la Figura 5.2.9a. Tal y como se aprecia y coincidiendo con otros trabajos [29,32,33], las mezclas PET/PC presenta menor capacidad de cristalización a medida que se incorpora una mayor fracción de PC, que se refleja en la caída de la **cristalinidad desarrollada durante el enfriamiento** ($X_{c,c}$).

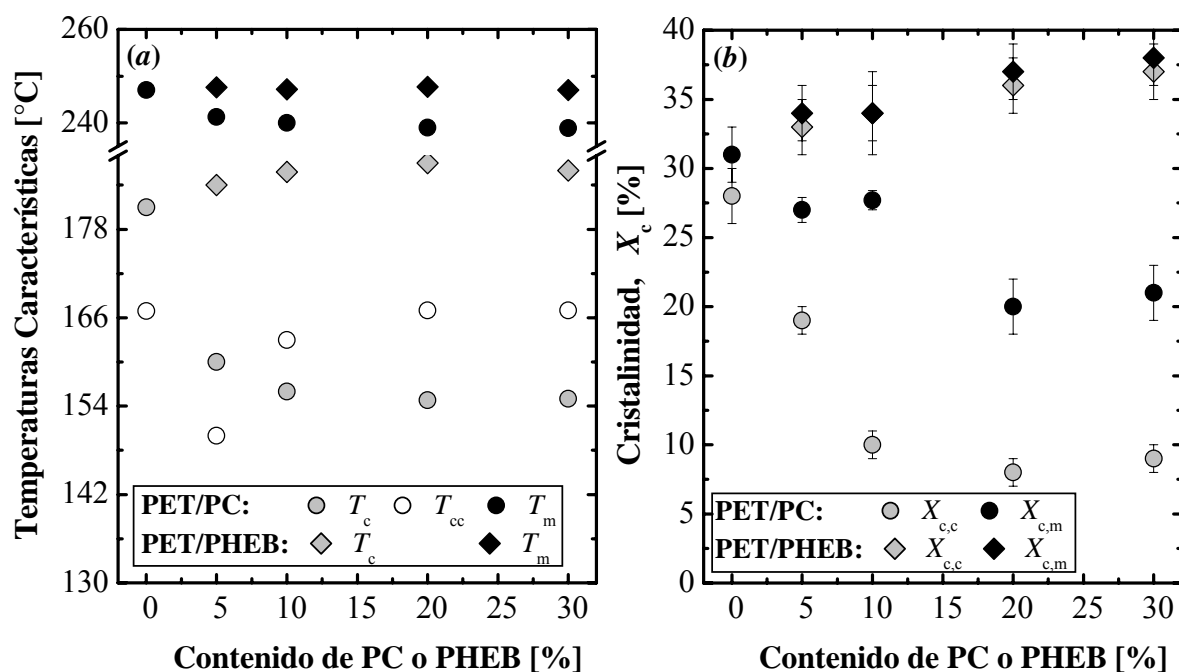


Figura 5.2.9: Variación (a) de las temperaturas picos de cristalización desde el fundido (T_c), cristalización en frío (T_{cc}) y fusión (T_m) y (b) cristalinidad mediada a partir del pico de cristalización desde el fundido ($X_{c,c}$) y el de fusión ($X_{c,m}$) de la fase rica en PET-1 en las mezclas PET/PC y PET/PHEB luego de aplicar los tratamientos E2 y C2.

Por el contrario, las mezclas PET/PHEB no pierde dicha capacidad (sin variación en T_m), detectándose de nuevo un *efecto nucleante* del PHEB sobre la fase rica en PET-1 (aumento de T_c) que pareciera propiciar un leve aumento de $X_{c,c}$ a mayor contenido de PHEB (Figura 5.2.9b). Los valores de T_m en las mezclas PET/PC son menores (entre 3 y 4°C) a los obtenidos tras un enfriamiento brusco (E1), mientras que se mantiene constante para el PET-1 puro. Lo anterior estaría indicando que durante el ciclo de ensayo, la exposición de la muestra a altas temperaturas promueve la continuación de las reacciones de transesterificación, en especial, en las mezclas PC20 y PC30, que desarrollaron menores $X_{c,m}$ al alcanzado durante el tratamiento C1.

Tal y como se observa en las Figuras 5.2.9b, la fracción total de cristales que funde en el tratamiento C2 en las mezclas PET/PC tiene una contribución tanto de los cristales formados durante el enfriamiento lento, como de la cristalización en frío durante el posterior calentamiento (se verifica que $X_{c,c} \cong X_{c,m} - X_{c,cc}$, véase Anexo B, Sección 1.2).

C) IDENTIFICACIÓN DE LA FASE DE PC EN LAS MEZCLAS DE PET/PC

Varias opciones pueden ser consideradas para solventar el problema de solapamiento de la *transición vítrea* de la fase dispersa rica en PC con la *cristalización en frío* de la fase rica en PET-1, con el propósito de detectar la presencia de esta fase dispersa, como por ejemplo: promover la máxima cristalización durante el enfriamiento de las mezclas por una cristalización isotérmica prolongada o por un enfriamiento muy lento; o llevar a cabo un recocido a una temperatura superior a la T_g de la fase rica en PET-1 cerca de la T_g de la fase rica en PC.

Sin embargo, no es intención de este trabajo realizar un estudio del efecto de diversos tratamientos térmicos sobre la manifestación de la *transición vítrea* de cada componente de la mezcla, más aún, teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de otras técnicas usadas. A manera exploratoria se optó por volver a realizar la evaluación del comportamiento térmico estándar: E1→C1, pero esta vez realizando el tratamiento C1 a 20°C/min, con el objetivo de obstaculizar el proceso de *cristalización en frío* de la fase rica en PET-1 durante un calentamiento.

Tal y como se puede observar en la Figura 5.2.10 el comportamiento térmico observado en las mezclas PET/PC en este caso es equivalente al que mostró en el tratamiento a 10°C/min (Figura 5.2.2a) con la salvedad de que para las mezclas PC20 y PC30 se detecta claramente la señal de *transición vítrea* de la fase rica en PC, muy próxima al inicio del proceso de *cristalización en frío* de la fase rica en PET-1 en estas condiciones de calentamiento. Esta observación constituye una evidencia clara de la inmiscibilidad en estas mezclas, por lo que se reitera que la imposibilidad de observarla en las mezclas PC05 y PC10 se atribuye al bajo contenido de PC en las mismas, siendo el DSC incapaz de detectar dicha transición bajo las condiciones de ensayo empleadas.

Del análisis de la Figura 5.2.10, es evidente que las principales variaciones en el comportamiento de las regiones amorfas de ambos componentes de las mezclas, se presenta principalmente en la fase rica en éste, dada la apreciable disminución en los valores de $T_{g,o}$ y $T_{g,m}$ y el aumento de ΔC_p respecto al PC puro. Se tiene que la $T_{g,m}$ de estas mezclas se encuentran en

torno a 132-133°C, mientras que el PC puro presenta una $T_{g,m}$ de 143,7°C; lo que implica una diferencia en torno a los 9°C, siendo estos resultados consistentes con los presentados por Ma *et al.* [33] y Kim y Burns [211].

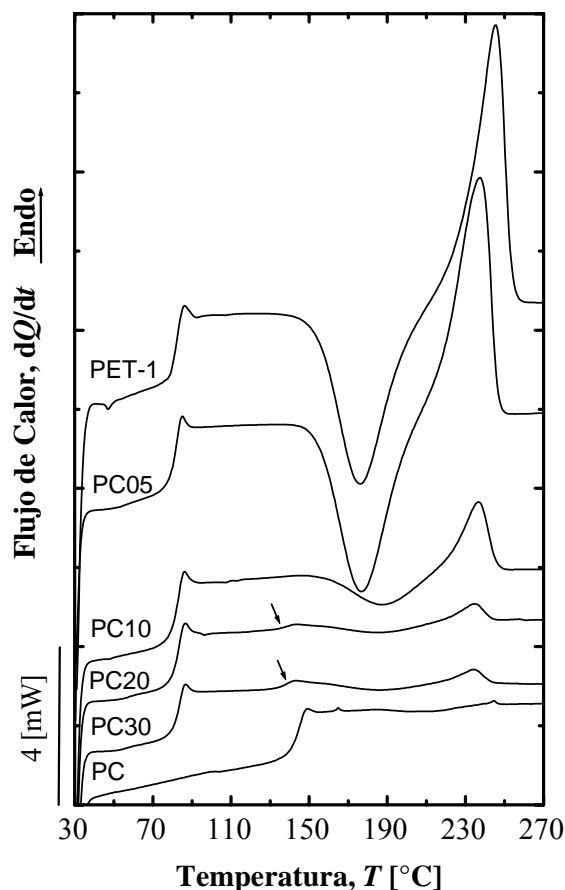


Figura 5.2.10: Termogramas del tratamiento C1 a 20°C/min de las mezclas de PET/PC. Las flechas indican donde es observable la región de transición vítrea de la fase rica en PC (Tomado y modificado de la ref. [216]).

Estos autores plantean que tal disminución en la T_g del PC es debida a la transesterificación, donde segmentos de PET son más propensos a introducirse en las cadenas de PC que los segmentos de PC en la cadena de PET. Ello permite considerar un posible *efecto plastificante intramolecular o interno* sobre las cadenas de PC, sin descartar ahora un *efecto plastificante externo* de las cadenas o segmentos de PET en estado semi-cauchoso que se encuentran en torno a la fase dispersa de PC, ya que bajo estas condiciones de ensayo aún no desarrolla un proceso de cristalización en frío al momento de manifestarse la transición vítrea de la fase rica en PC.

5.2.3 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LAS MEZCLAS INYECTADAS

A) PROPIEDADES TÉRMICAS INICIALES DE LAS PROBETAS Y PLACAS

En la Tabla 5.2.2 se presentan algunas propiedades térmicas de muestras extraídas de la zona central de las probetas y placas inyectadas, las cuales fueron sometidas a un calentamiento directo a 10°C/min sin borrado de la historia térmica debida al procesamiento (tratamiento C0: “as received”).

Tabla 5.2.2: Temperatura de transición vítrea ($T_{g,m}$), cristalinidad inicial ($X_{c,m}-X_{c,cc}$) y temperatura de fusión (T_m) de la fase rica en PET-1 en muestras inyectadas de las mezclas, obtenidos a partir del tratamiento C0.

Mezclas	Probetas Halterio			Placas		
	$T_{g,m}$ [°C]	$X_{c,m}-X_{c,cc}$ [%]	T_m [°C]	$T_{g,m}$ [°C]	$X_{c,m}-X_{c,cc}$ [%]	T_m [°C]
PET-1	73,0 ± 0,6	12 ± 2	248,0 ± 0,4	72,3 ± 0,2	8 ± 1	246,7 ± 0,3
<i>Mezclas PET/PC:</i>						
PC05	73,8 ± 0,2	10 ± 2	245,4 ± 0,5	73,7 ± 0,5	8 ± 1	245,8 ± 0,5
PC10	75,4 ± 0,1	8 ± 1	242,4 ± 0,4	75,1 ± 0,6	6 ± 1	242,6 ± 0,7
PC20	75,6 ± 0,4	6 ± 2	242,8 ± 0,8	76,5 ± 0,2	7 ± 1	241,7 ± 0,4
PC30	75,0 ± 0,2	6 ± 1	243,0 ± 0,2	76,1 ± 0,2	4 ± 2	241,0 ± 0,4
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>						
PH05	72,8 ± 0,4	12 ± 1	247,6 ± 0,2	71,3 ± 0,8	9 ± 1	247,7 ± 0,2
PH10	74,2 ± 0,6	10 ± 1	247,6 ± 0,6	72,2 ± 0,3	8 ± 1	247,6 ± 0,4
PH20	71,7 ± 0,9	12 ± 2	248,1 ± 0,5	72,8 ± 0,7	10 ± 1	247,8 ± 0,3
PH30	71,9 ± 0,8	14 ± 1	246,5 ± 0,3	72,4 ± 0,4	10 ± 2	247,1 ± 0,4

Nota: $X_{c,m}-X_{c,cc}$ se encuentra corregido de acuerdo al contenido másico de PC o PHEB en la muestra.

Comparando con las determinaciones realizadas en muestras extrudidas y sometidas a un enfriamiento brusco en el equipo de DSC (véase Sección 5.2.2A y Anexo B, Punto 1.1), las siguientes observaciones pueden ser realizadas:

- La **cristalinidad** desarrollada en las probetas y las placas bajo las condiciones de enfriamiento del moldeo por inyección ($X_{c,m}-X_{c,cc}$) demuestra que no son completamente amorfas corroborando los resultados obtenidos a partir de mediciones de densidad (véase Sección 5.1.1), observándose los mismos efectos de la fase dispersa de PC y PHEB sobre este parámetro: inhibición y leve promoción de la cristalización del PET-1, respectivamente.
- Los valores de $T_{g,m}$ de las muestras inyectadas son inferiores en todos los casos (diferencias en torno a los 5°C) respecto a los obtenidos en las mezclas extrudidas, conservándose la tendencia de un leve aumento con el contenido de PC, mientras que en presencia de PHEB las modificaciones son mucho menores y sin una clara tendencia. Para una misma composición de mezcla no parece existir diferencias significativas entre los valores de $T_{g,m}$ de las probetas y de las placas.
- La T_m que presentan la muestras inyectadas de PET-1, son prácticamente iguales a la de la

muestra extrudida (246,9°C). Para las mezclas PET/PC se presenta una tendencia similar en T_m a la observada para la fase rica en PET-1 en muestras extrudidas: disminución de T_m al aumentar el contenido de PC, destacando que los valores son levemente superiores en las muestras inyectadas. Por lo que respecta a las muestras inyectadas de las mezclas PET/PHEB, no se observan variaciones importantes en T_m respecto a las muestras extrudidas.

Es evidente que diversos factores pueden estarse conjugando y no necesariamente contribuyendo en el mismo sentido, entre los que cabe considerar:

- (a) Una nueva extensión de las reacciones de transesterificación durante el nuevo procesamiento, promoviendo mayor irregularidad estructural y dificultad en la formación de cristales. Sin embargo, el hecho de que las muestras de PET/PC tengan mayor T_m y similar $X_{c,m}$ que sus homólogas extrudidas no parece apoyar este aspecto.
- (b) Se sabe que durante el moldeo por inyección la competencia entre la orientación impartida por el flujo, la velocidad de enfriamiento y la velocidad de relajación molecular del polímero tiene un efecto determinante en el desarrollo de una fase cristalina, favoreciéndose si se preserva la orientación molecular al momento de enfriarse por completo el material [26,217]. De acuerdo a los resultados obtenidos la orientación puede estar compensando la pérdida de capacidad de cristalización en las mezclas PET/PC, aunque inesperadamente no parece afectar la T_m de las mezclas PET/PHEB.
- (c) La competencia orientación/enfriamiento/relajación también tiene un efecto importante en el “arreglo” de las zonas amorfas, esperándose que en el caso formarse cristales, ellos limiten la movilidad de las cadenas y aumenten los tiempos de relajación molecular [217]. No obstante, los menores valores en $T_{g,m}$ de las muestras inyectadas tal cual fueron obtenidas no sugieren que la X_c ($\leq 14\%$) ejerciera este efecto limitante. Incluso, las mismas muestras inyectadas al aplicarles el tratamiento C1 en el DSC, presentan mayores de $T_{g,m}$ y similares a los observados en muestras extrudidas, siendo muestras esencialmente amorfas (véase Punto B de esta Sección). Esto sugiere que los menores valores obtenidos en $T_{g,m}$ para el tratamiento C0 serían una consecuencia del grado de relajación molecular alcanzado en las zonas amorfas antes de la vitrificación, siendo poco dependiente de la formación de cristales para bajas cristalinidades.
- (d) Las características morfológicas de las fases presentes en las muestras inyectadas podrían no ser equivalente a las de las muestras extrudidas, teniendo en cuenta de que el proceso de inyección ha impartido una nueva historia termomecánica y otro tipo orientación que a su vez llega a verse afectado por las reacciones de transesterificación adicionales.

B) ENFRIAMIENTO BRUSCO Y POSTERIOR FUSIÓN

En las mezclas PET/PC, al comparar los termogramas obtenidos a partir de las muestras inyectadas (probetas y placas) al aplicar el tratamiento C1 (Figura 5.2.11) con los de las muestras extrudidas sometidas al mismo tratamiento (Figura 5.2.2), se aprecia que:

- No hay cambios apreciables en el rango de temperatura donde se presenta la *transición vítrea* de la fase rica en PET-1, si bien se puede observar una disminución del pico endotérmico correspondiente al envejecimiento físico.
- Al igual que las muestras extrudidas, ambos tipos de muestras inyectadas manifiestan una disminución “aparente” de la $X_{c,m}$ que se ve acompañado por una menor intensidad de la señal de fusión, a medida que aumenta el contenido de fase bisfenólica.
- El comportamiento de *crystalización en frío* es similar en ambos grupos de muestras, observándose un desplazamiento a mayor temperatura de T_{cc} junto con un ensanchamiento del rango donde ocurre este proceso, destacándose que la temperatura de inicio de la exoterma de cristalización en las mezclas PC20 y PC30, es mayor para las muestras inyectadas que las extrudidas.

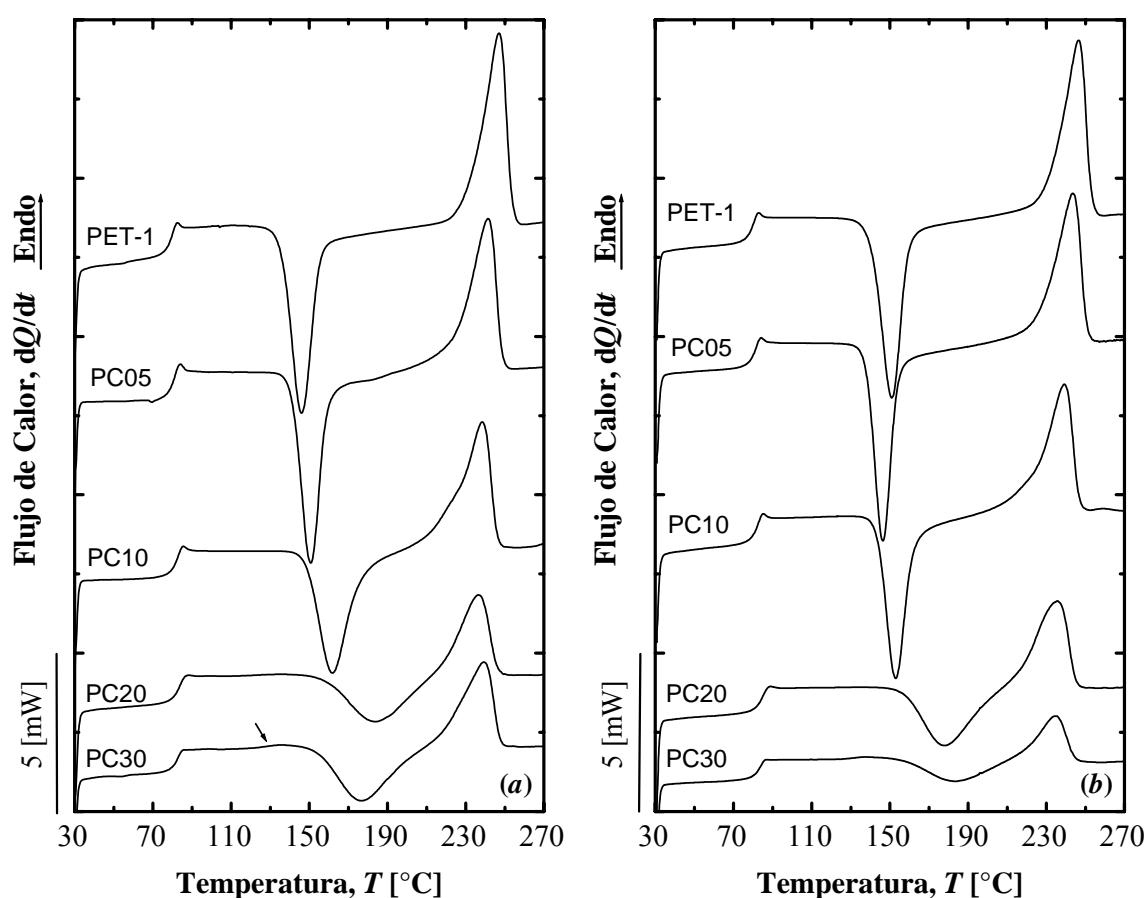


Figura 5.2.11: Termogramas del tratamiento C1 de muestras tomadas de las (a) probetas y (b) placas de las mezclas de PET/PC, previamente sometidas a un enfriamiento brusco en el DSC (E1). La flecha indica la transición vítrea de la fase rica en PC.

A pesar de la similitud en el comportamiento global, un análisis detallado de los parámetros calorimétricos obtenidos (Tabla 5.2.3) y tras ser comparados con sus homólogas extrudidas (véase Tabla 5.2.1 para PET-1 extrudido y Anexo B, Sección 1.1 para las mezclas), permite establecer que se ha producido una extensión de las reacciones de transesterificación ya que:

- Las muestras de PET-1 inyectadas no exhiben modificaciones significativas en $T_{g,m}$ y T_m , pero sí un aumento leve en $X_{c,m}$ y marcado en T_{cc} , llegando éste último a mostrar una diferencia de 10°C en las probetas y de 14°C para las placas.
- El aumento de la $T_{g,m}$ del PET-1 en las mezclas a mayor contenido de PC aunque sigue siendo leve, es mayor al observado en las muestras extrudidas, llegándose a una variación de 3-4°C para ambos tipos de muestras inyectadas.
- Muestras de PC05 y PC10 provenientes de probetas, así como ambos tipos de muestras inyectadas de PC20 y PC30, presentan mayores valores de T_{cc} respecto al PET-1 (entre 15-35°C), en comparación a la diferencia observada para muestras extrudidas (entre 3-12°C). En cambio, las muestras inyectadas de PC05 y PC10 provenientes de las placas exhiben variaciones similares respecto al PET-1 puro a la observada en el caso de muestras extrudidas.
- La reducción en T_m en las mezclas respecto al PET-1 en las muestras inyectadas llega a ser más acentuada (10°C) respecto a sus equivalentes extrudidas (5°C). Al comparar las T_m entre muestras de probetas y placas inyectadas, no se observan diferencias importantes a excepción de la mezcla PC30.
- Finalmente, las $X_{c,m}$ para ambos tipos de muestras inyectadas exhiben valores equivalentes hasta un contenido de 10% de PC, mientras que las mezclas PC20 y PC30 evidencian cambios más acentuados, teniendo en cuenta que en el caso de las muestras extrudidas la X_c no fue en ningún caso inferior al 23%.

Las diferencias cuantitativas mencionadas en las propiedades térmicas de las muestras inyectadas respecto a las extrudidas indican que definitivamente se ha producido una nueva extensión de las reacciones de transesterificación durante esta etapa de procesamiento.

Tabla 5.2.3: Propiedades calorimétricas obtenidas al aplicar un tratamiento C1 a muestras de PET/PC inyectadas que han sido previamente enfriadas bruscamente en el DSC.

Mezclas	Probetas Halterio				Placas			
	$T_{g,m}$ [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	$X_{c,m}$ [%]	$T_{g,m}$ [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	$X_{c,m}$ [%]
PET-1	78,7	146,2	247,2	29	79,0	150,9	246,6	31
PC05	79,5	150,7	241,4	27	79,5	146,8	241,3	29
PC10	81,3	161,7	238,4	25	81,2	152,9	239,1	28
PC20	82,7	183,8	236,5	19	83,2	178,1	235,7	24
PC30	81,9	176,5	239,0	23	82,8	183,4	235,6	13

Nota: $X_{c,m}$ corregido de acuerdo al contenido de PET-1 en la muestra.

Una comparación similar fue realizada para el caso de muestras inyectadas de las mezclas PET/PHEB (Figura 5.2.12 y Tabla 5.2.4). En estos sistemas también se conserva en forma general el comportamiento de las extrudidas (véase Figura 5.2.2b); sin embargo, la señal de *crystalización en frío* pierde intensidad, se ensancha (hacia el rango bajo de temperaturas) y su máximo se presenta a menores temperaturas al aumentar el contenido de PHEB (Tabla 5.2.4), sugiriendo que se ha acentuado el *efecto nucleante* del PHEB sobre el PET-1.

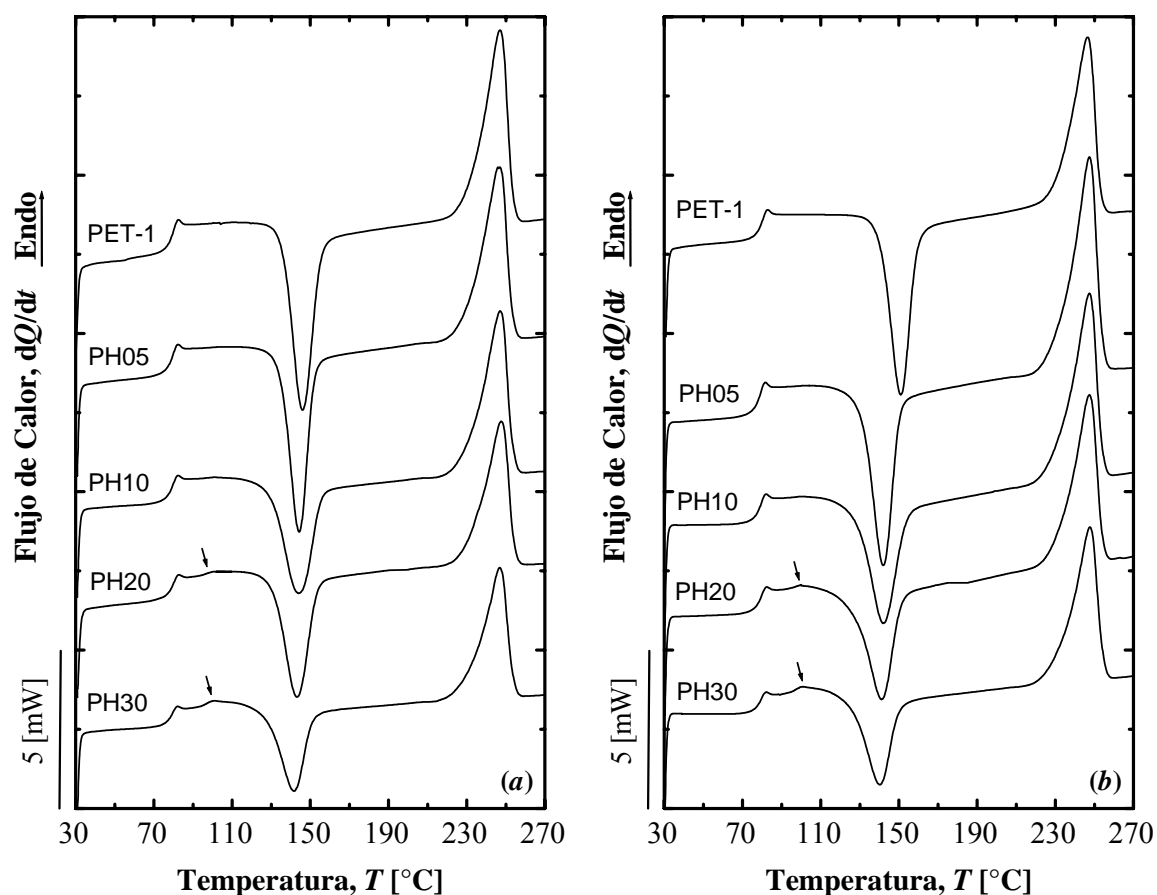


Figura 5.2.12: Termogramas del tratamiento C1 de muestras tomadas de las (a) probetas y (b) placas de las mezclas de PET/PHEB, previamente sometidas a un enfriamiento brusco en el DSC (E1). La flecha indica la transición vítrea de la fase rica en PHEB.

Tabla 5.2.4: Propiedades calorimétricas obtenidas al aplicar un tratamiento C1 a muestras de PET/PHEB inyectadas que han sido previamente enfriadas bruscamente en el DSC.

Mezclas	Probetas Halterio				Placas			
	$T_{g,m}$ [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	$X_{c,m}$ [%]	$T_{g,m}$ [°C]	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	$X_{c,m}$ [%]
PET-1	78,7	146,2	247,2	29	79,0	150,9	246,6	31
PH05	78,4	144,4	246,9	32	77,7	141,9	247,4	33
PH10	78,4	144,2	247,7	31	78,0	142,0	247,4	32
PH20	78,8	143,2	247,7	32	78,4	141,2	247,4	32
PH30	78,3	141,7	246,9	33	78,2	140,3	247,6	33

Nota: $X_{c,m}$ corregido de acuerdo al contenido de PET-1 en la muestra.

Retomando la idea de que el PHEB es capaz de aportar impurezas al PET-1 que actuarían como agentes nucleantes, es muy probable que la nueva etapa de procesamiento favoreciera la migración de una fracción adicional de heterogeneidades en el fundido, como consecuencia de la mayor facilidad de los procesos difusivos a altas temperaturas (se proceso a 270°C en extrusión y a 300°C en inyección).

Por otra parte, la posibilidad de que dichas variaciones puedan ser consecuencia de reacciones adicionales durante la etapa de moldeo queda descartada dada la invariabilidad tanto de $T_{g,o}$ y T_m y el leve aumento en $X_{c,m}$ en las muestras inyectadas respecto al PET-1 (véase Tabla 5.2.4). Lo anterior nuevamente indica que las reacciones de transesterificación entre estos polímeros son lentas bajo las condiciones de temperatura, tiempo y cizalla impuestas durante el moldeo por inyección, incluso a pesar de que la temperatura promedio de procesamiento en inyección fue de 300°C, superior a los 270°C empleado en la preparación de las mezclas.

5.2.4 ANÁLISIS TÉRMICO DINÁMICO MECÁNICO (DMTA)

Dada la imposibilidad de detectar la *región de transición vítrea* de la fase rica en PC o PHEB en las mezclas a través de *DSC* y el posible efecto que puede tener la adición de PC, por su mayor capacidad de transesterificación, sobre las relajaciones secundarias del PET-1, fueron llevados a cabo ensayos de *DMTA* en muestras obtenidas directamente de las placas inyectadas.

A) TRANSICIÓN VÍTREA EN MEZCLAS PET/PC

Del espectro obtenido en los ensayos de *DMTA*, no sólo es posible obtener información sobre las transiciones térmicas del polímero, sino que también aporta detalles sobre su comportamiento mecánico en función de la temperatura dentro del rango de viscoelasticidad lineal. En la Figura 5.2.13 se muestra la variación del **módulo de almacenamiento** (E') con la temperatura para las mezclas de PET/PC desde 30°C hasta alcanzarse la *transición vítrea* de la fase rica en PET-1. La Figura 5.2.14 muestra en detalle la variación del E' y del **factor de pérdida** ($\tan \delta$) del contenido de PC a diferentes temperaturas durante el ensayo.

Se puede observar que el valor de E' del PET-1 es igual al del PC, así como que las mezclas no muestran variaciones importantes en función de la temperatura, al menos hasta 60°C, temperatura a partir de la cual se detecta un aumento progresivo de la dependencia de E' con el contenido de PC en la mezcla (Figura 5.2.13 y 5.2.14a). Dicha dependencia indica que la presencia de una fase rica en PC aún en su estado vítreo, actúa como un componente reforzante que reduce la caída en E' de la fase rica en PET-1, una vez que ésta ha alcanzado su *transición vítrea*. Este efecto también se evidencia en una disminución de la magnitud del **ángulo de desfase** (δ) (ó $\tan \delta$), indicando que las pérdidas viscosas son menores con el aumento del contenido de PC, incluso a partir de los 50°C (Figura 5.2.14b).

La Figura 5.2.15 muestra la variación de $\tan \delta$ con la temperatura para las mezclas PET/PC, siendo considerada la temperatura donde se registra el máximo como la **temperatura de transición vítrea** (T_g) o **transición α** de la fase rica en PET-1 en las mezclas [17,43]. Un aspecto importante a destacar es que para la geometría de ensayo empleada, el reblandecimiento

que se presentan en la muestra una vez se ha superado los 100°C como consecuencia de la baja cristalinidad (X_c) de las muestras, ha imposibilitado continuar el calentamiento para evaluar la *transición vítrea* asociada a la fase rica en PC en las mezclas.

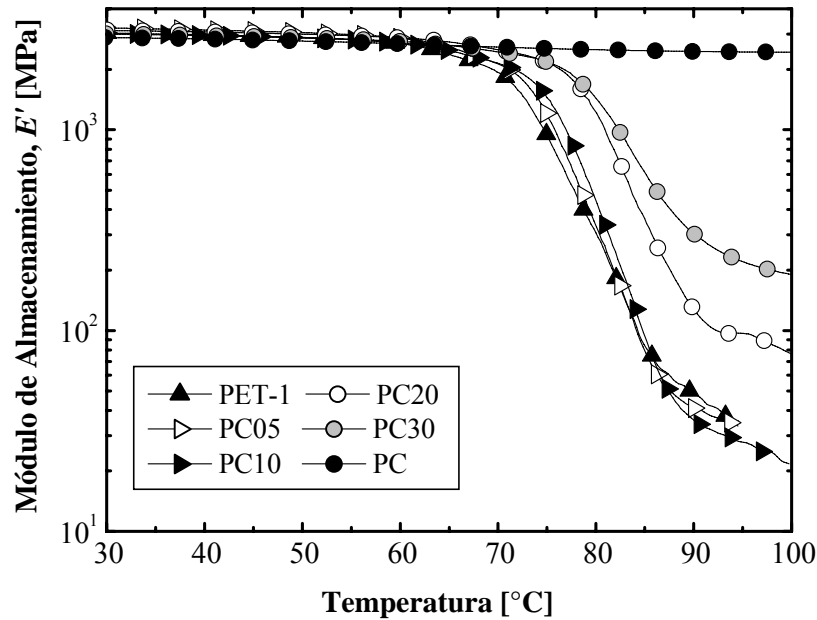


Figura 5.2.13: Variación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura en muestras inyectadas de mezclas PET/PC (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

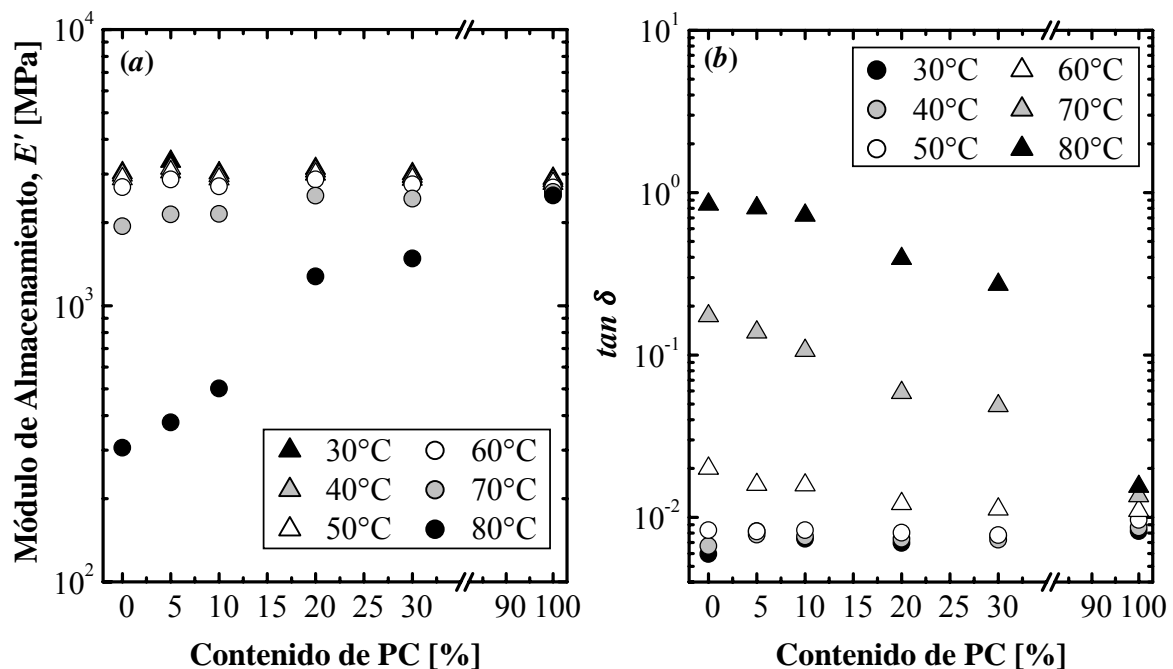


Figura 5.2.14: Variación del (a) módulo de almacenamiento (E') y (b) factor de pérdida ($\tan \delta$) en función del contenido de PC a diferentes temperaturas de muestras inyectadas de las mezclas PET/PC (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

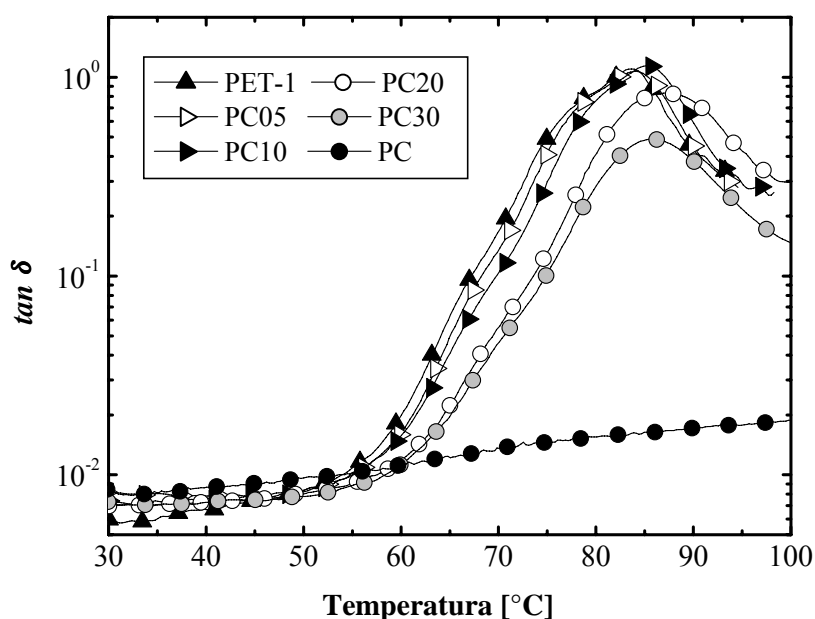


Figura 5.2.15: Variación del factor de pérdida ($\tan \delta$) con la temperatura en muestras tomadas del centro de las placas inyectadas de mezclas PET/PC (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

En vista de ello, se realizaron nuevos ensayos sobre muestras recocidas a 150°C por 14 hr para inducir la *crystalización en frío* de la fase rica en PET-1, minimizándose el efecto de enmascaramiento que tiene este proceso sobre la *transición vítrea* de la fase rica en PC, además de brindarle a la muestra una mayor rigidez para permitir mantener el registro de datos bajo las condiciones de ensayo establecidas.

Tal y como se aprecia en la Figura 5.2.16, la *transición vítrea* de la fase rica en PC en las mezclas PC20 y PC30 se revela con más claridad que en los ensayos *DSC*, aunque nuevamente no ha sido posible identificarla en las mezclas PC05 y PC10. Dicha situación y coincidiendo con trabajos previos [17], podría considerarse como una evidencia de miscibilidad parcial en mezclas PET/PC para composiciones ricas en PET.

Sin embargo, Martínez *et al.* [42] indican que, aunque se observe una sola T_g , el ensanchamiento de la región de transición vítrea en las mezclas respecto a los componentes puros estaría sugiriendo la existencia de un gradiente de concentraciones en el material como consecuencia de una miscibilidad limitada. Al observar las Figura 5.2.15 y 5.2.16 se observa un desplazamiento hacia mayores temperaturas del máximo en $\tan \delta$ con el aumento del contenido de PC mas no un ensanchamiento evidente, posiblemente debido a las limitaciones operativas para extender el rango de temperatura por reblandecimiento de las muestras.

Similar a los resultados obtenidos por *DSC*, la tendencia a un leve aumento en la T_g de la fase rica en PET-1 (Figura 5.2.17) se atribuye al efecto de las modificaciones estructurales inducidas por la transesterificación entre los componentes. También, se vuelve a observar y de forma clara, que las mayores modificaciones generadas por la transesterificación se presentan en la fase rica en PC, dada las marcadas variaciones en su T_g .

Sin embargo, Abis *et al.* [37] plantean que tales modificaciones son consecuencia de un proceso de degradación en este componente, en contraposición a los planteamientos de Ma *et al.* [33] y Kim y Burns [211], sobre una mayor tendencia a que fracciones reducidas de PET sea más soluble con la fase de PC que éste con la fase de PET.

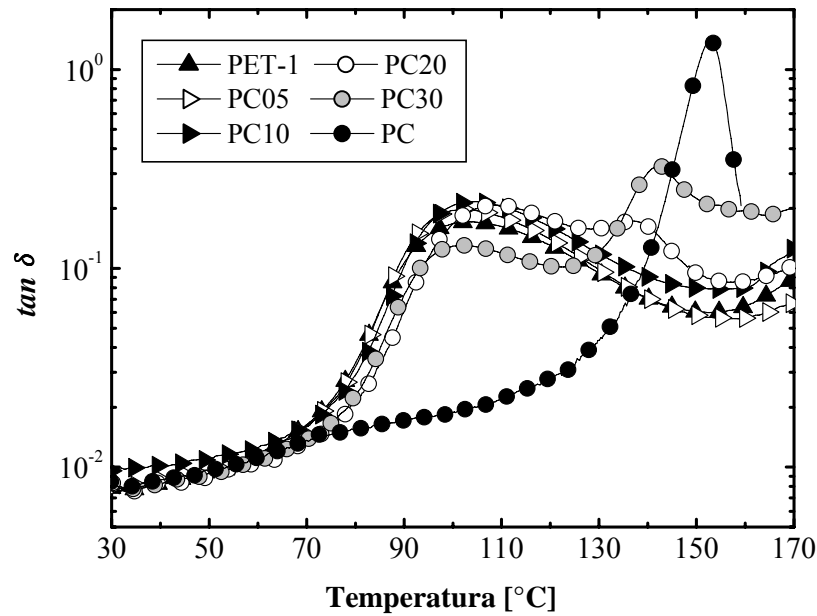


Figura 5.2.16: Variación del factor de pérdida ($\tan \delta$) con la temperatura en muestras inyectadas de mezclas PET/PC y recocidas a 150°C por 14 hr (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

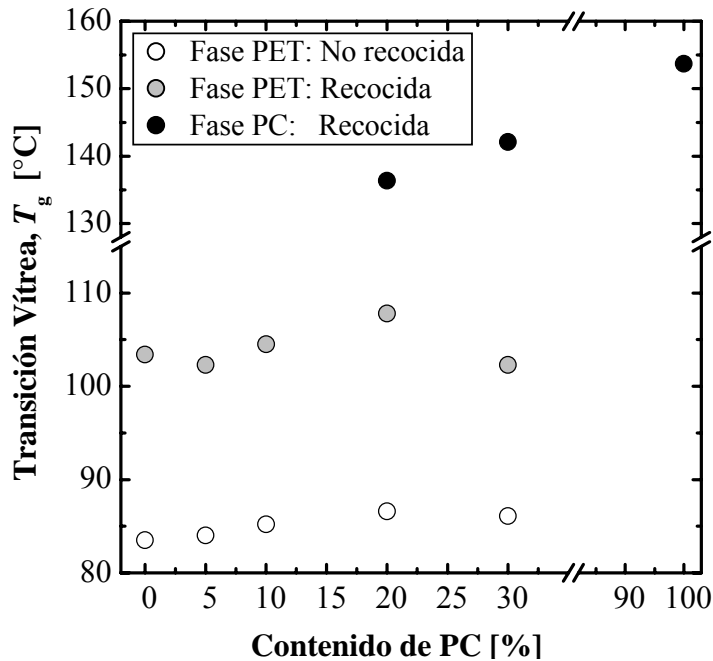


Figura 5.2.17: Variación de la temperatura de transición vítrea (T_g) con el contenido de PC en las mezclas PET/PC, definida a partir de $\tan \delta$ en los ensayos *DMTA* (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

B) TRANSICIÓN VÍTREA EN MEZCLAS PET/PHEB

Al igual en las mezclas PET/PC, en estos sistemas se aprecia que E' es prácticamente independiente de la composición antes de la *transición vítrea* de la fase PET-1 ($T < 60^\circ\text{C}$) y que el PHEB presenta valores de E' ligeramente mayores a los presentados por el PET-1 (Figura 5.2.18). Quizás la diferencia más destacable es el aporte de un leve efecto reforzante por parte del PHEB siguiendo prácticamente el mismo comportamiento de E' y $\tan \delta$ observado en el PET-1 (Figura 5.2.19), al menos hasta aproximadamente 75°C .

A partir de 80°C en las mezclas PH20 y PH30 existe un cambio parcial en el comportamiento de E' con la temperatura, obteniéndose valores superiores a los del PET-1 y restantes composiciones de mezclas, para luego converger a los observados en el PET-1. Esto estaría sugiriendo, en contraposición con lo observado en los ensayos de DSC, cierto grado de transesterificación cuyo efecto es compensado rápidamente a medida que la matriz de PET-1 supera su *transición vítrea*.

Robeson y Furtak [44] han sugerido que el hecho de no tener una diferencia mayor a 20°C entre las T_g de los componentes de una mezcla, este tipo de ensayo no es capaz de detectar la transición de cada componente sino una señal ancha en $\tan \delta$ en función de la temperatura, por lo que un único máximo en este registro no necesariamente implica miscibilidad entre los componentes en las regiones amorfas. No obstante, en el presente trabajo ha sido posible identificar con claridad el máximo en $\tan \delta$ de la fase rica en PHEB en las mezclas PH20 y PH30, y de forma parcial en las mezclas PH05 y PH10 (hombro) (Figura 5.2.20), los cuales han mostrado variaciones casi imperceptibles respecto a los componentes puros (Figura 5.2.21), corroborando el planteamiento de inmiscibilidad para este sistema.

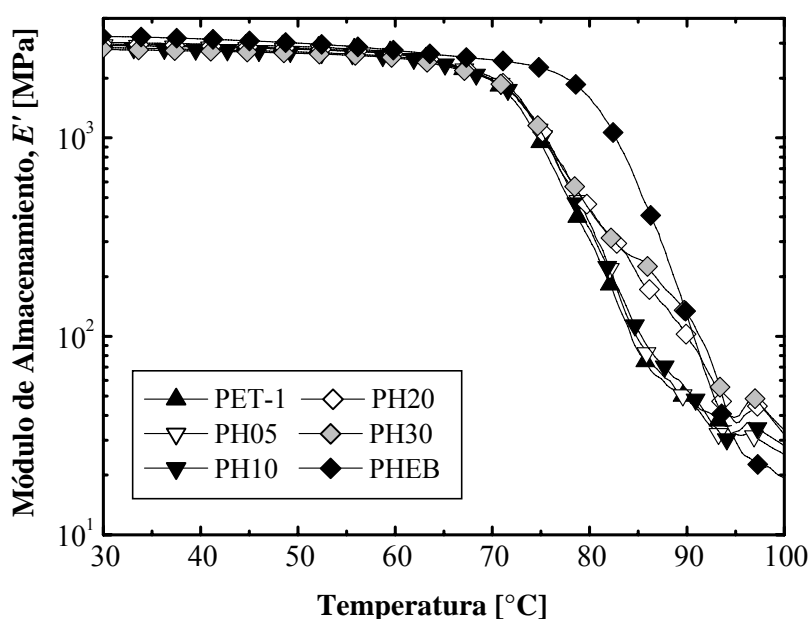


Figura 5.2.18: Variación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura en muestras inyectadas de mezclas PET/PHEB (Velocidad de calentamiento: $2^\circ\text{C}/\text{min}$, frecuencia: 1 Hz).

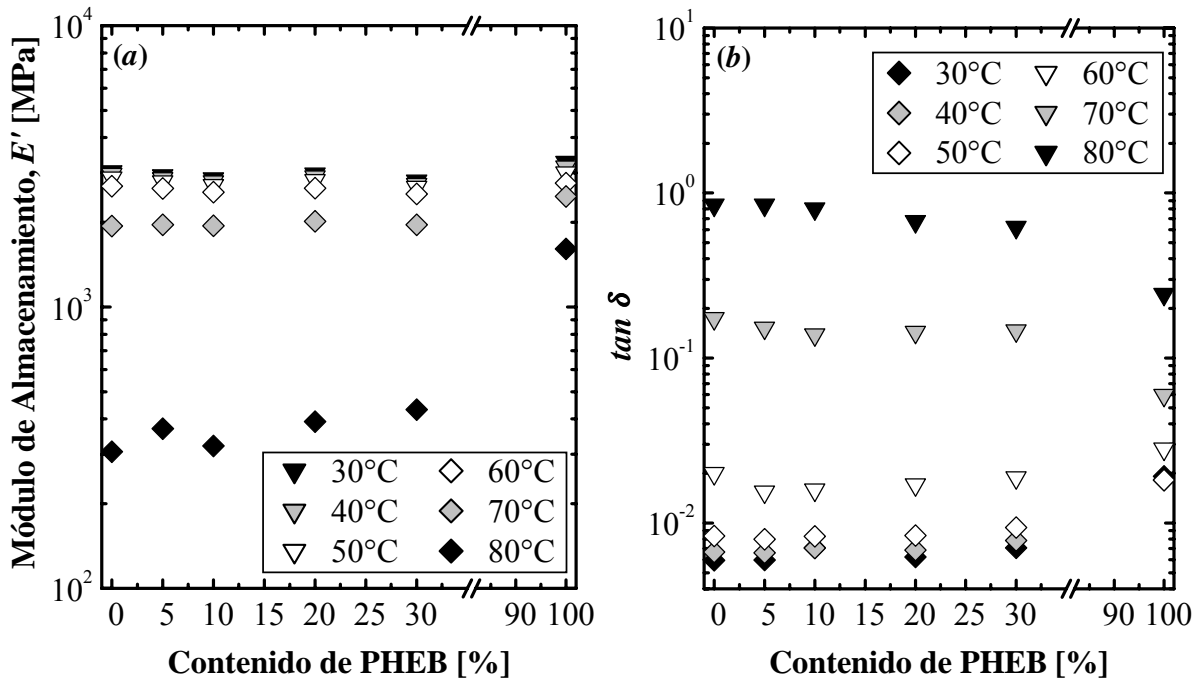


Figura 5.2.19: Variación del (a) módulo de almacenamiento (E') y (b) factor de pérdida ($\tan \delta$) en función del contenido de PC a diferentes temperaturas de muestras inyectadas de las mezclas PET/PHEB (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

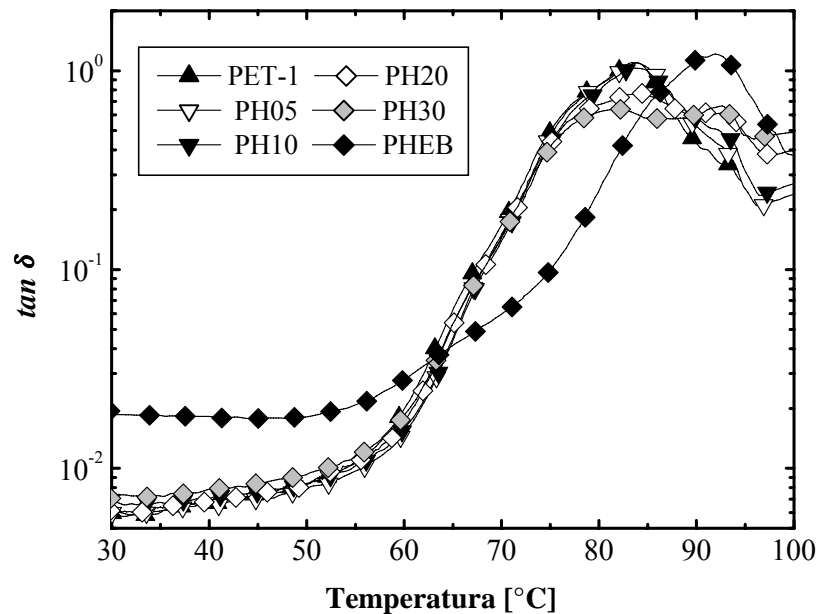


Figura 5.2.20: Variación del factor de pérdida ($\tan \delta$) con la temperatura en muestras tomadas del centro de las placas inyectadas de mezclas PET/PHEB (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

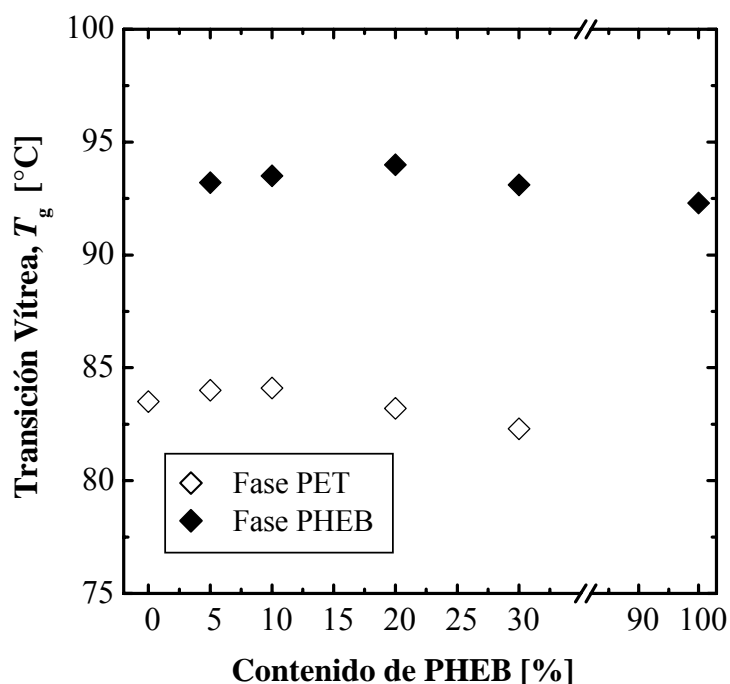


Figura 5.2.21: Variación de la temperatura de transición vítrea (T_g) con el contenido de PHEB en las mezclas PET/PHEB, definida a partir de $\tan \delta$ en los ensayos *DMTA* (Velocidad de calentamiento: $2^\circ\text{C}/\text{min}$, frecuencia: 1 Hz).

C) RELAJACIONES SECUNDARIAS EN LAS MEZCLAS PET/PC

Es conocido que los procesos de relajación en la cadena tienen implicaciones directas en la dependencia del comportamiento mecánico con temperatura y el tiempo. En el caso particular de las *relajaciones secundarias o sub- T_g* , se ha encontrado que éstas tienen una importante influencia en la *Resistencia al Impacto (RI)* del polímero [218].

En este trabajo se centró el interés en evaluar de forma preliminar las relajaciones secundarias de las mezclas PET/PC, teniendo en cuenta la marcada tendencia a sufrir reacciones de transesterificación ya corroborado por la evaluaciones de *ft-IR*, *MVR*, *DSC* y *DMTA*. Por el contrario, dado que las mezclas PET/PHEB no son propensas a manifestar reacciones de transesterificación (al menos para las condiciones de mezclado e inyección empleadas en este trabajo), se ha optado por descartar dicho análisis.

En la Figura 5.2.22 se ilustra la variación de $\tan \delta$ con la temperatura para las diferentes mezclas PET/PC en el rango de temperaturas sub-ambiente. Se observa claramente las diferencias en la transición secundarias entre los componentes puros. El PET-1 exhibe una señal más estrecha y simétrica con un máximo a $-71,0^\circ\text{C}$, asignada a su transición β [12], inferior a los valores encontrados en la literatura (en torno a -45°C) [17,43]. Por su parte, la señal del PC es ancha y menos intensa con dos puntos característicos, un máximo a $-99,3^\circ\text{C}$ y un hombro en torno a los $-35,0^\circ\text{C}$, encontrándose el primero en la región donde es observada la transición β [43].

En cuanto a las mezclas al parecer el comportamiento global es dominado por la matriz,

aunque un análisis detallado de los resultados mostraron modificaciones de interés tal y como se resume en la Tabla 5.2.5. Con el aumento del contenido de PC en la mezcla se promueve un desplazamiento de la transición β a menores temperaturas junto con una disminución de su intensidad, destacando que ambos parámetros no varían de forma proporcional con el contenido de PC. Si bien se ha citado que la transición β del PET disminuye su intensidad manteniendo su posición con el aumento de la cristalinidad (X_c) [43], dicha observación no sería aplicable dada la disminución encontrada en X_c a mayor contenido de PC en los ensayos *DSC* y mediciones de densidades.

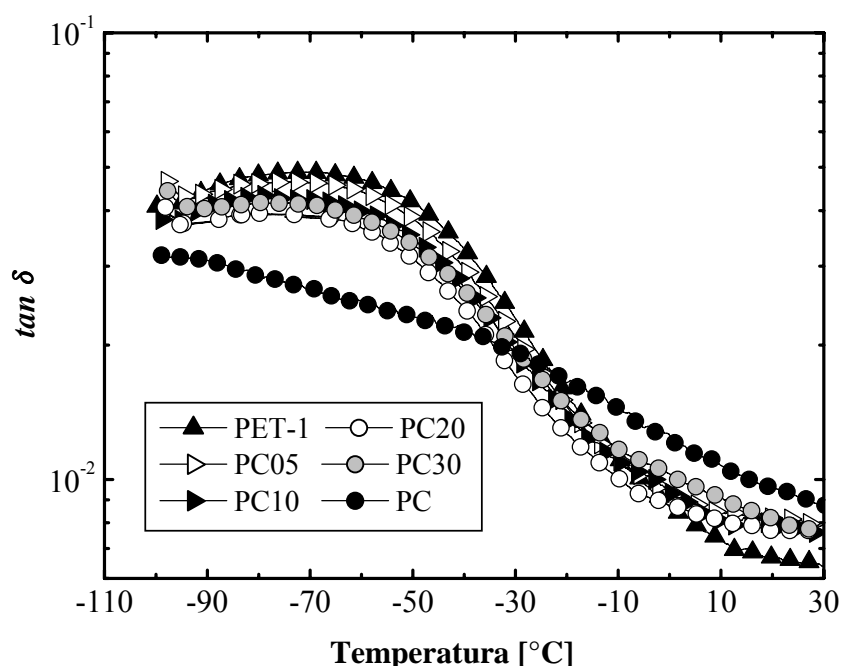


Figura 5.2.22: Variación del factor de pérdida ($\tan \delta$) con la temperatura en el rango subambiente en muestras tomadas del centro de las placas inyectadas de mezclas PET/PC (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1 Hz).

Tabla 5.2.5: Transición β e intensidad de dicha transición medidas en las placas inyectadas de mezclas de PET/PC.

Mezclas	Transición β [°C]	Intensidad ^a
PET	-71,0	0,0358
PC05	-72,6	0,0306
PC10	-74,8	0,0283
PC20	-76,2	0,0276
PC30	-77,0	0,0264
PC	-99,3	0,0218

^a: Altura de la señal de la transición, respecto al valor mínimo registrado entre 20 y 30°C

Nassar *et al.* [17] han referenciado la aparición de una única señal en $\tan \delta$ con un desplazamiento desde -40°C a -75°C en mezclas PET/PC recocidas a medida que el contenido de PC incrementa siendo mucho más evidente a partir de un 30% de PC, composición de mezcla en la que la transición β sólo es 4°C menor a la observada en el PET, lo cual es consistente con lo encontrado en este trabajo (Tabla 5.2.5)

5.2.5 PROPIEDADES TÉRMICAS DE INTERÉS INDUSTRIAL: TEMPERATURAS DE REBLANDECIMIENTO

Se procedió a realizar la determinación de propiedades térmicas tradicionales y de interés técnico como la *Temperatura de Distorsión bajo Carga (HDT)* y la *Temperatura de Indentación Vicat*, lo cual fue realizado en el punto central y en los extremos de las probetas halterio, respectivamente. Las condiciones mecánicas impuestas en estos ensayos difieren en cuanto a su severidad, siendo más críticas en el caso de la determinación de la *Temperatura Vicat*, donde se mide un reblandecimiento brusco que permite una indentación de 1 mm en el material y que para sistemas amorfos viene determinado por el aumento del volumen libre producto del movimiento de segmentos de cadenas. Para el caso del *HDT*, no se requiere que la deformación se presente de forma brusca, por lo que los valores suelen ser ligeramente inferiores a los encontrados para la *Temperatura Vicat* [10,219], tal y como se verifica en los resultados obtenidos (Figura 5.2.23 y Tabla B.6 del anexo B).

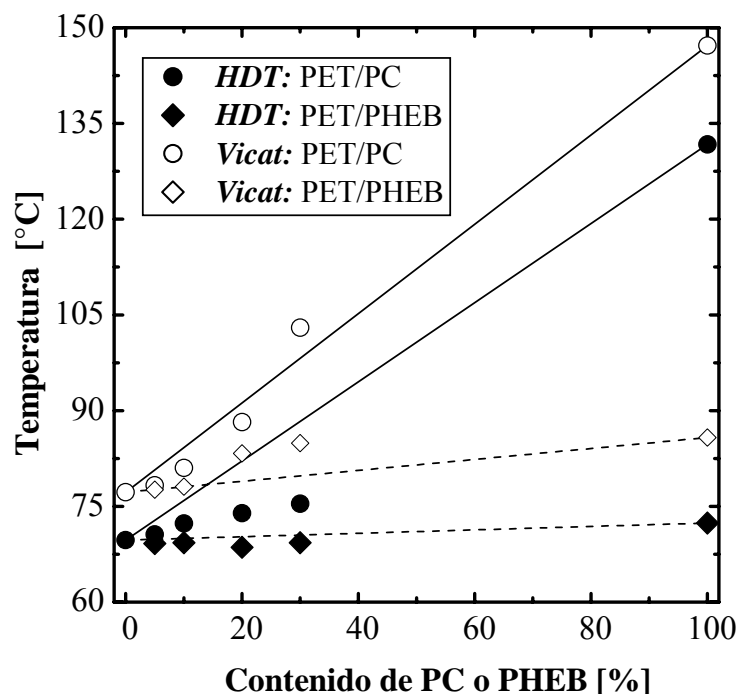


Figura 5.2.23: Variación de la *Temperatura de Distorsión bajo Carga (HDT)* y de reblandecimiento *Vicat* con el contenido de PC o PHEB en las mezclas (líneas rectas indican la *Ley Aditiva de Mezcla*).

Analizando las tendencias mostradas en la Figura 5.2.23 se aprecia que en las mezclas PET/PC se presenta un aumento de ambos parámetros con el contenido de PC; en cambio, en presencia de PHEB el *HDT* no muestra variación alguna respecto al valor del PET-1, hasta un 20% en peso de esta fase, donde se aprecia un incremento. Como cabría esperar estos resultados son coherentes con la adición de un componente de mayor T_g a la que presenta el PET-1.

Al comparar con los valores de T_g de ambos sistemas de mezclas medidos por *DSC* en las muestras inyectadas en su estado inicial (tratamiento C0), se observa que los valores de *HDT* siguen un comportamiento aproximadamente similar en función de la composición; en cambio, el comportamiento en la *Temperatura Vicat* parece guardar correlación con el nivel de efecto “reforzante” de cada fase dispersa que fue observado en el **módulo de almacenamiento** (E') en las placas de las mezclas, en la zona inicial de la región de transición vítrea.

Considerando la predicción que se puede establecer por la *Ley Aditiva de Mezcla (LAM)* se observan diferencias entre ambos sistemas. En las mezclas PET/PC se presenta una desviación negativa apreciable, siendo más marcada en *HDT*; mientras que las mezclas PET/PHEB presentan valores de *HDT* y *Temperatura Vicat* que al parecer pueden ser aproximados a dicha ley, al menos hasta un 10% de PHEB.

Lo anterior sugiere que estas propiedades térmicas bajo el tipo de sollicitación mecánica impuesta (en particular, *Temperatura Vicat*), son sensibles no solo a la naturaleza química de la fase dispersa, sino también a la calidad de su dispersión en la mezcla y al grado de adherencia interfacial de con la matriz [10,218], características morfológicas que son determinadas en este tipo de mezcla en buena medida por las reacciones de transesterificación que ocurre entre los componentes.

5.2.6 RECAPITULACIÓN

Al estudiar el comportamiento térmico “estándar” (borrado de historia térmica, enfriamientos bruscos y lento y posteriores calentamiento realizados en el *DSC*) de las mezclas, tanto de muestras extrudidas como inyectadas, se han encontrado evidencias claras de inmiscibilidad en ambos sistemas, en particular, para mezclas con un contenido mayor a 10% de PC y 5% de PHEB, ello a través de la detección de dos *regiones de transición vítrea* asociadas a fases ricas en cada uno de los componentes de las mezclas. La T_g de la fase rica en PET-1 no muestra una variación importante respecto a la de éste puro (también observado en los ensayos de *DMTA*), lo que sugiere que el grado de transesterificación alcanzado no logra mayor modificación del comportamiento de las regiones amorfas correspondiente al PET-1. En esta misma línea, los ensayos de *DMTA* a bajas temperaturas sólo mostraron leves modificaciones en la transición β de la fase rica en PET-1 en las mezclas.

El estudio de la *transición vítrea* de las fases bisfenólicas en las mezclas ha presentado una serie de dificultades en su detección sobre todo para bajos contenidos de fase dispersa ($\leq 10\%$ en peso), pudiéndose mencionar adicionalmente que en el caso de las mezclas PET/PC, el proceso de *crystalización en frío* de la fase rica en PET-1 enmascara la *transición vítrea* de la fase rica en PC.

En caso de las mezclas PET/PC, una vez fue manipulado la manifestación de la *cristalización en frío* de la fase rica en PET-1 a través de tratamiento térmicos (recocidos) o condiciones de ensayo, fue posible detectar la T_g de la fase rica en PC, encontrándose un cambio importante para las composiciones PC20 y PC30 en la T_g con respecto al PC puro, tanto por *DSC* como por *DMTA*, indicando que el comportamiento de las regiones amorfas de esta fase es más sensible al grado de transesterificación alcanzado. Lo anterior sugiere que el PET-1 es capaz de interactuar más con la fase de PC que el PC con la fase de PET-1, coincidiendo con resultados previamente publicados por otros autores.

En lo que respecta a las mezclas PET/PHEB, no se ha observado cambio significativo en la T_g de la fase rica en PHEB, indicando que este sistema es menos propenso a transesterificar bajo las condiciones de procesamiento y ensayo empleadas, siendo ello también consistente con lo que ha sido citado en la literatura.

Como cabría esperar, la presencia del PC en las mezclas ha mostrado mayor influencia en el comportamiento de cristalización y fusión de la fase rica en PET-1 como consecuencia del aumento en el contenido de irregularidades en su estructura, producto de las reacciones de transesterificación, lo cual se evidenció en una reducción importante en la X_c generada en cualquiera de los tratamientos aplicados en el *DSC*, disminución en la T_c y T_m , aumento en la T_{cc} y ensanchamiento de las señales asociadas a dichas transiciones. Estos cambios se acentúan con la acumulación de la historia termo-mecánica en los sistemas, lo cual se observa al comparar el comportamiento de muestras extrudidas e inyectadas bajo condiciones equivalentes de tratamiento térmico en el *DSC*.

Para las mezclas PET/PHEB se encontró que de haber ocurrido cierto grado de transesterificación, éste no ha tenido mayor efecto en el comportamiento térmico de la fase rica en PET-1. Por el contrario, pareciera existir una promoción de la capacidad de cristalización del PET-1 al aumentar el contenido de PHEB, dado el aumento de T_c , reducción de T_{cc} , leve aumento en X_c y tendencia a que las señales de las transiciones se estrechen y aumenten su intensidad. Esto ha sido atribuido a la posibilidad de que en el fundido el PHEB sea capaz de donar impurezas al PET-1 que actúan como agentes nucleantes, efecto citado en otros sistemas de mezclas preparadas en “fundido”.

La evaluación del comportamiento térmico por *DSC* de muestras extraídas de las probetas y placas inyectadas sin tratamiento térmico previo, corroboró los resultados obtenidos a partir de mediciones de densidad en lo referente al desarrollo de una fracción cristalina reducida ($X_c \leq 12-14\%$) en el PET-1 y las mezclas, siguiendo la misma tendencia de acuerdo a la fase bisfenólica empleada: reducción de la capacidad de cristalización en presencia de PC y leve promoción con la adición de PHEB.

Al analizar el efecto que tiene las condiciones termo-mecánicas impuestas durante la extrusión sobre el comportamiento térmico del PET-1 se pudo apreciar que tras ser sometido a este proceso se presenta una cristalización prematura, lo que indica una modificación importante del proceso de nucleación como consecuencia de una reducción de la masa molecular (aumento de *MVR*). Considerando estos resultados se puede pensar en el PC como un inhibidor efectivo de la cristalización del PET-1, aunado a la posibilidad de contrarrestar la pérdida de la MW,

siempre y cuando se controle adecuadamente las condiciones en las cuales procede la transesterificación del sistema.

Finalmente, se ha encontrado que propiedades térmicas de interés técnico como la *Temperatura de Distorsión bajo Carga (HDT)* y *Temperatura de Indentación Vicat*, muestran comportamientos que indican que existe una dependencia tanto de la naturaleza de la fase dispersa como de la calidad de la dispersión de esta fase en las mezclas, lo cual se sugiere por la aparente correlación entre los resultados de la T_g con el *HDT* y del “efecto reforzante” de la fase dispersa, visto en los resultados de E' , con la *Temperatura Vicat*.

En detalle podría plantearse que la adición de un 10% en peso de PC promueve un aumento moderado de la máxima temperatura de servicio (ampliación del rango), siendo especialmente efectivo en solicitaciones que impliquen deformaciones plásticas puntuales (rayado).

5.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL PET Y SUS MEZCLAS POR FRACCIONAMIENTO TÉRMICO

5.3.1 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE HOMOPOLÍMERO Y COPOLÍMEROS DE PET

Se realizó la evaluación del comportamiento térmico “estándar” de dos grados adicionales de PET: un homopolímero (PET-h) y un copolímero al azar (PET-2), aplicando los mismos tratamientos térmicos que fueron considerados en el estudio del PET-1 (Sección 5.2.1). En este caso se buscaba establecer las diferencias en sus propiedades térmicas, en particular, las asociadas al proceso de cristalización y fusión, y correlacionar con la información disponible de sus características estructurales según los resultados de *Resonancia Magnética Nuclear de protones (NMR- H^1)* (véase Anexo A): contenido de ácido isoftálico (AI) y de dietilenglicol (DEG).

Dado que el comportamiento térmico observado en condiciones de enfriamiento lento desde el fundido (E2) y posterior calentamiento (C2) brinda suficiente información para establecer las primeras diferencias entre los grados de PET evaluados, se presentará en esta sección sólo el análisis de estos tratamientos (Figura 5.3.1 y Tabla 5.3.1).⁹

A) REGIÓN DE TRANSICIÓN VÍTREA

A diferencia del comportamiento térmico observado durante el tratamiento C1⁹ donde los ΔC_p fueron similares (0,37-0,40 J/g°C), se observa que tras el enfriamiento lento dichos valores son menores, mostrando además diferencias apreciables en el ancho medio de la transición (diferencia entre $T_{g,o}$ y $T_{g,m}$) dependiendo del grado de PET, lo que pone de manifiesto la influencia de la cristalinidad desarrollada ($X_{c,c}$). En este caso, los cristales generados ejercen un efecto de “entrecruzamientos físicos”, restringiendo la movilidad molecular de las zonas amorfas, ensanchando esta transición térmica y desplazando el fin de la transición a mayores temperaturas, al punto que una alta X_c puede dificultar la detección de la T_g [51,52].

B) CRISTALIZACIÓN DESDE EL FUNDIDO Y POSTERIOR CALENTAMIENTO

Destaca de forma marcada las diferencias en la capacidad de cristalización desde el fundido entre los diferentes grados de PET, más aún entre los dos copolímeros (PET-1 vs. PET-2) considerando que ambos copolímeros presentan equivalentes contenidos de IA y DEG. En la Figura 5.3.1a se observa que el PET-2 tiene una limitada capacidad de cristalización al presentar una exoterma ancha de reducida intensidad con valores inferiores en $T_{c,o}$, T_c y $X_{c,c}$, e incluso T_m y $X_{c,m}$, en comparación al PET-1.

Como se sabe, la velocidad de cristalización en polímeros como el PET disminuye con el incremento de la MW [15,49,50]. Sin embargo, al considerar las leves diferencias en las *viscosidades intrínsecas (IV)* entre los copolímeros analizados (PET-1: 0,80 dl/g vs. PET-2: 0,85

⁹ Los resultados del calentamiento tras el enfriamiento brusco quedan recogidos en el Anexo C.

dl/g), dicha característica molecular no puede ser considerada como única responsable de la diferencia observada. Si bien se tiende a considerar que en este tipo de polímeros la heterogeneidad inter e intramolecular no parece tener efectos importantes, trabajos publicados recientemente por Lodefier *et al.* [57] en el área de *Fraccionamiento por Incremento de la Temperatura de Elusión (TREF)* y fraccionamiento térmico vía *Cristalización por Pasos*, han revelado que dicha heterogeneidad no llega a ser del todo despreciable.

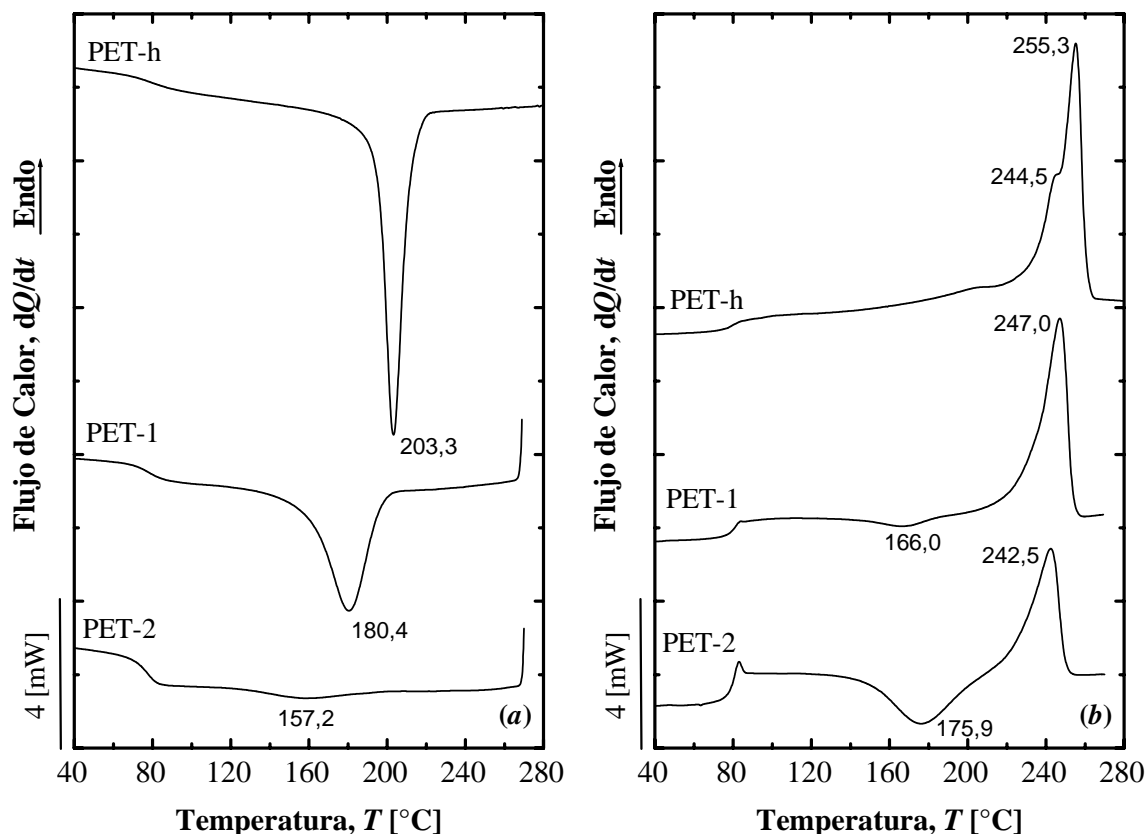


Figura 5.3.1: Termogramas de (a) enfriamiento y (b) subsiguiente calentamiento de muestras de PET, realizados a una velocidad de 10°C/min (E2 y C2). Los valores adyacentes a los termogramas indican la posición de los picos en °C.

Tabla 5.3.1: Propiedades características determinadas a partir de los termogramas obtenidos en los tratamientos E2 y C2 para los PET estudiados.

Material	Cristalización		Transición Vítreas			Cristalización en Frío		Fusión
	$T_{c,o}$ [°C]	$X_{c,c}$ [%]	$T_{g,o}$ [°C]	$T_{g,m}$ [°C]	ΔC_p [J/g °C]	$T_{cc,o}$ [°C]	$X_{c,cc}$ [%]	$X_{c,m}$ [%]
PET-h	212 ± 3	43 ± 2	75 ± 1	79,1 ± 0,5	0,13 ± 0,03	-	-	45 ± 1
PET-1	197 ± 2	28 ± 2	78 ± 1	80,1 ± 0,6	0,17 ± 0,02	140 ± 3	2,6 ± 0,3	31 ± 2
PET-2	192 ± 2	4 ± 1	78 ± 1	78,8 ± 0,8	0,39 ± 0,05	149 ± 2	17 ± 2	22 ± 2

En el caso del PET-2, a pesar de la reducida cristalización durante el enfriamiento lento (véase Figura 5.3.1a), su comportamiento térmico durante el tratamiento C2 es muy similar al que fue observado tras un enfriamiento brusco (véase Anexo C). No obstante, las propiedades asociadas a su *cristalización en frío* presentan ciertas modificaciones de relevancia, encontrándose una disminución de $T_{cc,o}$ y T_{cc} . Reiteradamente se ha planteado en la literatura que el PET manifiesta con mayor facilidad un proceso de *cristalización en frío* que una *cristalización desde el fundido* como consecuencia de que durante el calentamiento, y pasada la transición vítrea, se activan mecanismos de “autosembrado” (“*self-seeding*”) de núcleos (*autonucleación*) [107,198], efecto que en el caso que se estudia puede verse intensificado por la existencia de entidades cristalinas formadas durante el enfriamiento lento ($X_{c,c} = 3,5\%$).

Al comparar los valores de $X_{c,c}$ y $X_{c,m}$ del PET-h (Tabla 5.3.1), se aprecia que éste cristaliza casi por completo durante el enfriamiento lento, suprimiendo la señal de *cristalización en frío* durante el tratamiento C2. Con respecto a su *fusión* destaca que tanto T_m como $X_{c,m}$ concuerda con el rango de valores citados para este tipo de polímeros con un contenido de DEG inferior al 2% mol [130-133]. Adicionalmente se pudo observar la aparición de dos señales endotérmicas secundarias inferiores a la T_m principal y ubicadas a 205°C y 244,5°C, fenómeno que ha sido ampliamente mencionado en la literatura [98,100-103,198] y que suele relacionarse con un proceso combinado de fusión parcial-recristalización-fusión final [13,14,98].

Por lo que respecta al PET-1, específicamente en la *cristalización en frío*, se observa que aunque la misma es reducida como consecuencia de que la mayor fracción de polímero ha cristalizado durante el enfriamiento, no parece existir un efecto nucleante sino más bien contrario, ya que el valor de T_{cc} de 166,0°C en el tratamiento C2 es superior a valor de 159,5°C registrado en el tratamiento C1 (véase Anexo C), sin que ello implique una modificación en T_m . No obstante, sí hay un desplazamiento en $T_{cc,o}$ a menores valores en comparación al caso del tratamiento C1, lo que estaría indicando que el efecto nucleante debido a la preexistencia de cristales sólo actúa sobre una fracción de las regiones amorfas.

5.3.2 ENSAYOS DE AUTONUCLEACIÓN EN PET

En primer lugar la utilidad que brindó este tipo de ensayos, en particular en el PET-1, fue realizar durante el estudio del comportamiento térmico estándar de las mezclas (Secciones 5.2.2 y 5.2.3) el borrado de la historia térmica del sistema a la menor temperatura con el fin de minimizar los posibles cambios que podrían producirse por una extensión adicional de las reacciones de transesterificación durante los ensayos de DSC [35].

Las Figuras 5.3.2 y 5.3.3 muestran los termogramas de enfriamiento y posterior calentamiento obtenidos durante los ensayos a diferentes **temperaturas de autonucleación** (T_s) para el PET-h y PET-1, respectivamente. Ambas muestras (e inclusive el PET-2, no mostrado) presentan modificaciones en la señal de fusión dentro del Dominio II a medida que T_s disminuye (Figuras 5.3.2b y 5.3.3b), observándose la aparición de una señal adicional de fusión a una temperatura inferior y muy próxima, casi solapada, a la T_m pico principal, que aumenta su intensidad a expensas de esta última. Este comportamiento es considerado como una manifestación de la tendencia que tiene el PET de mostrar múltiples picos de fusión bajo ciertas

condiciones de cristalización isotérmica y/o recocidos, lo cual se ajusta a la naturaleza del tratamiento térmico impuesto por el ensayo de autonucleación [14,100-103,198].

Indudablemente las diferencias entre los PET analizados surgen en las temperaturas donde ocurren los cambios de Dominio, estando éstas en concordancia con la capacidad de cristalización de cada grado de PET: el PET-h presenta las mayores temperaturas de transición y el PET-2 las menores. De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 5.3.2) las temperaturas para realizar el borrado de historia térmica estableciéndose en 290 y 270°C para el PET-h y PET copolímeros, respectivamente.

En principio, y según este análisis, para el PET-1 la temperatura de borrado de historia térmica debería ser la de la de transición de Dominio I a II (264°C), no obstante fue descartado su uso ya que al encontrarse muy cercana del final de la señal endotérmica de fusión no ofrecía suficiente región de línea base post-fusión que permitiera un adecuado trazado de la misma.

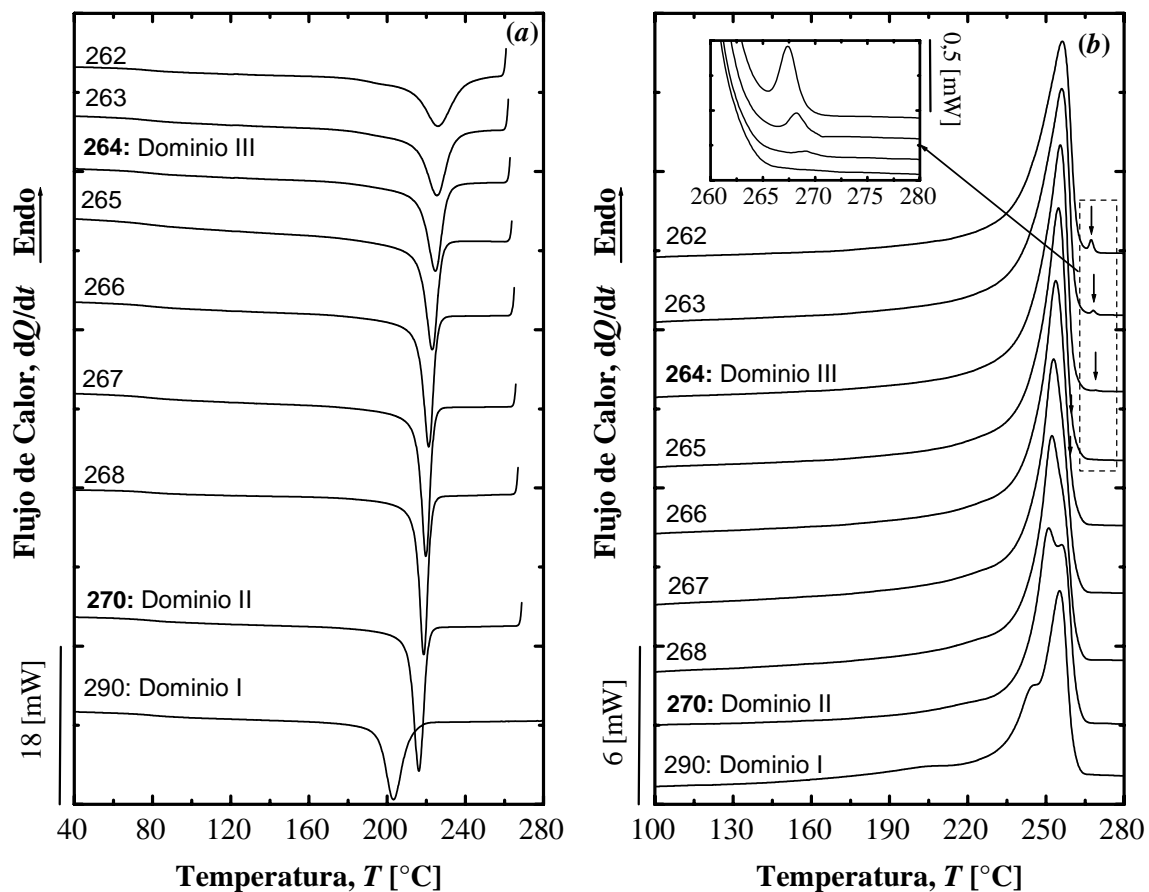


Figura 5.3.2: Ensayos de autonucleación realizados en el PET-h a 10°C/min: (a) Enfriamiento desde la temperatura de autonucleación (T_s) indicada en cada termograma en °C y (b) posterior calentamiento. Se indica T_s (negritas) donde se detecta los Dominios II y III.

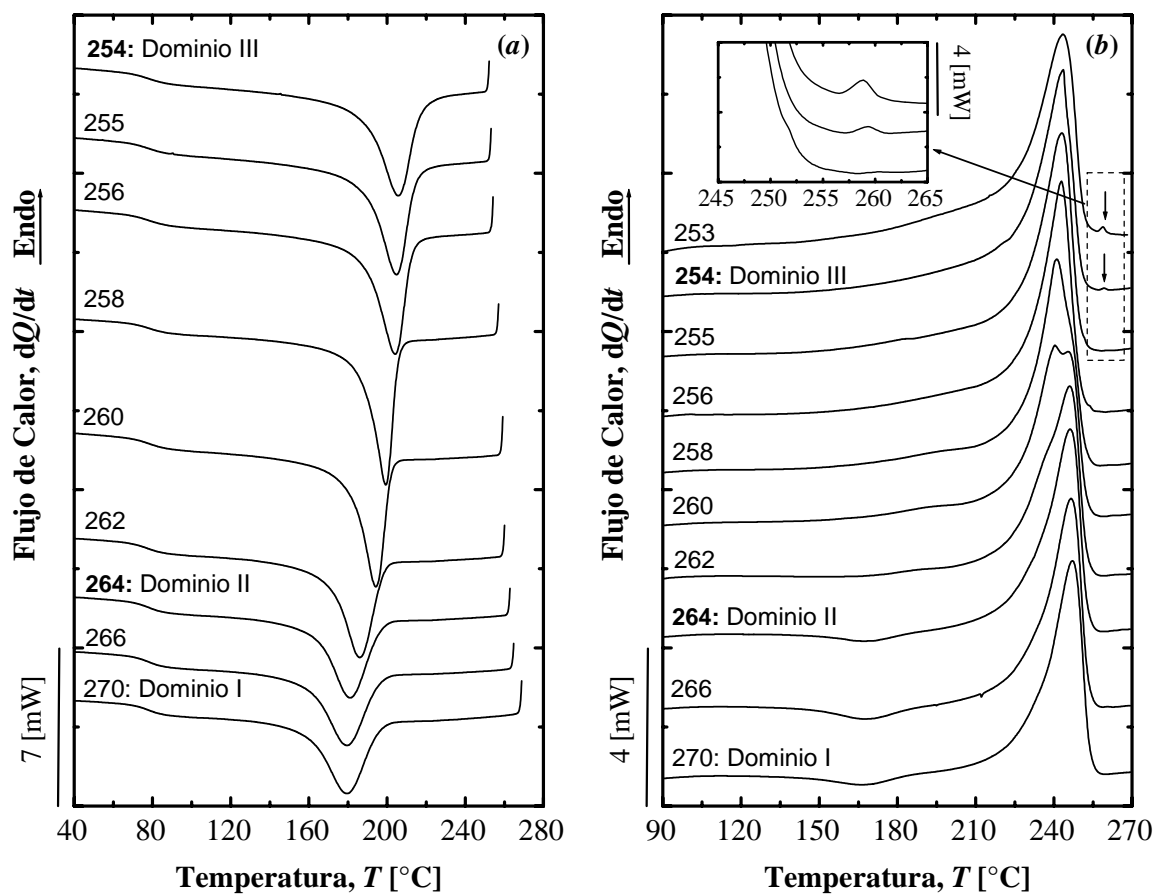


Figura 5.3.3: Ensayos de autonucleación realizados en el PET-1 a 10°C/min: (a) Enfriamiento desde la temperatura de autonucleación (T_s) indicada en cada termograma en °C y (b) posterior calentamiento. Se indica T_s (negritas) donde se inician los Dominios II y III.

Tabla 5.3.2: Temperaturas de transición entre los Dominios de *crystalización* (I), *autonucleación* (II) y *autonucleación y recocido* (III) definidos en los ensayos de autonucleación

Material	Dominio I a II	Dominio II a III
PET-h	> 270°C	264°C
PET-1	264°C	254°C
PET-2	> 260°C	249°C

Este análisis también permitió el establecimiento de la temperatura de transición entre el Dominio II de *autonucleación* y el Dominio III de *autonucleación y recocido* parámetro que es sugerido para el establecimiento de la temperatura de paso isotérmico inicial de autonucleación sin recocido (T_{sI}) con la finalidad de lograr el mejor balance entre calidad de fraccionamiento y tiempo total de ensayo en la técnica de *Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)* [84,87]. En este caso se ha seleccionado una temperatura de al menos 1°C superior a la de la transición entre dichos dominios.

5.3.3 CRISTALIZACIÓN POR PASOS (SC) VS. AUTONUCLEACIONES Y RECOCIDOS SUCESIVOS (SSA)

Se ha tomado el PET-1 (copolímero) para realizar una comparación de la calidad del fraccionamiento logrado al llevar a cabo ambos tipos de tratamientos. Para el caso de la técnica de SC se utilizó la metodología empleada por Lodefier *et al.* [57] (SC1) cuyos pasos isotérmicos, de 60 min cada uno, se encuentran ampliamente distanciados entre sí, según se detalla a continuación: 215, 200, 175, 160, 145, 130 y 115°C.

Para poder realizar una comparación directa con SSA, donde los pasos isotérmicos son realizados cada 5°C, se ha planteado el uso del método SC2 a intervalos entre pasos isotérmicos similares a SSA e iniciando el ensayo igualmente a 215°C. En ambos métodos SC la cantidad de pasos ha sido de siete (7) con un tiempo total de ensayo de 450 min, mientras que el ensayo SSA fue programado para 11 ciclos a partir de una temperatura de 255°C con una duración total de aproximadamente 600 min (pero que siempre puede ser reducido).¹⁰

En la Figura 5.3.4 se observa que, para ambos métodos SC, la separación de señales a altas temperaturas de fusión es pobre y tienden al solapamiento de señales, además de que en la región de bajas temperaturas de fusión, el método SC1 sólo logra inducir la formación de pocas poblaciones cristalinas diferenciadas y extendidas en intervalos amplios de temperatura ($\approx 20^\circ\text{C}$). En ningún caso es comparable con la calidad obtenida en el fraccionamiento presentado por Lodefier *et al.* [57] para un PET con un 1,88% de DEG, cuando se esperaba en este trabajo un fraccionamiento mayor teniendo en cuenta los mayores contenidos de cómeros presentes en el PET-1 (DEG + AI). El intento de reducir la separación entre pasos de cristalización (método SC2), no logra resolver la posible segregación cristalina inducida con el fraccionamiento térmico.

Por el contrario, la aplicación de la técnica SSA muestra resultados con mayor resolución de señales en todo el rango de fusión (véase detalle Figura 5.3.4), identificándose un total de 10 señales para 11 pasos isotérmicos, por lo que dichas señales pueden asociarse a las temperaturas que definen los pasos isotérmicos de autonucleación y recocidos (T_s). En vista de ello fue seleccionada esta técnica para emprender el análisis estructural de los diferentes PET y mezclas que han sido estudiados en este trabajo y que es presentado en las secciones siguientes.

¹⁰ Para una descripción detallada del procedimiento SSA, véase Sección 4.2.4C.

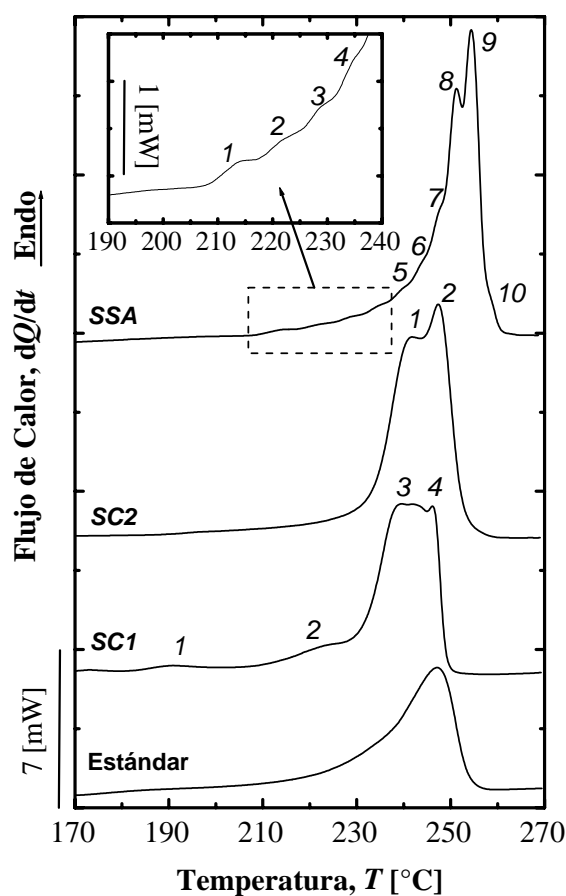


Figura 5.3.4: Termogramas del calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ del PET-1, tras los diversos procedimientos de fraccionamiento térmico. *SC1*: *Cristalización por Pasos* [57]; *SC2*: *Modificación de SC1* y *SSA*: *Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos* (Los números adyacentes a los termogramas cuantifican las señales identificadas).

5.3.4 FRACCIONAMIENTO VÍA SSA DE HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE PET

En la Figura 5.3.5 se presentan los termogramas de calentamiento obtenidos luego de haber sometido cada PET a un fraccionamiento térmico vía SSA. Como era de esperar, el PET-h muestras una endoterma estrecha respecto a los PET copolímeros así como el desarrollo de la mayor cristalinidad durante el ensayo (59,7%), exhibiendo con claridad dos picos agudos a altas temperaturas que asemejan un doblete. Con ayuda de herramientas matemáticas (derivación del termograma), sobre todo en el rango de bajas temperaturas (detalle de la Figura 5.3.5), fue posible establecer un total de 12 señales endotérmicas para un fraccionamiento de 13 pasos realizado a partir de 265°C .

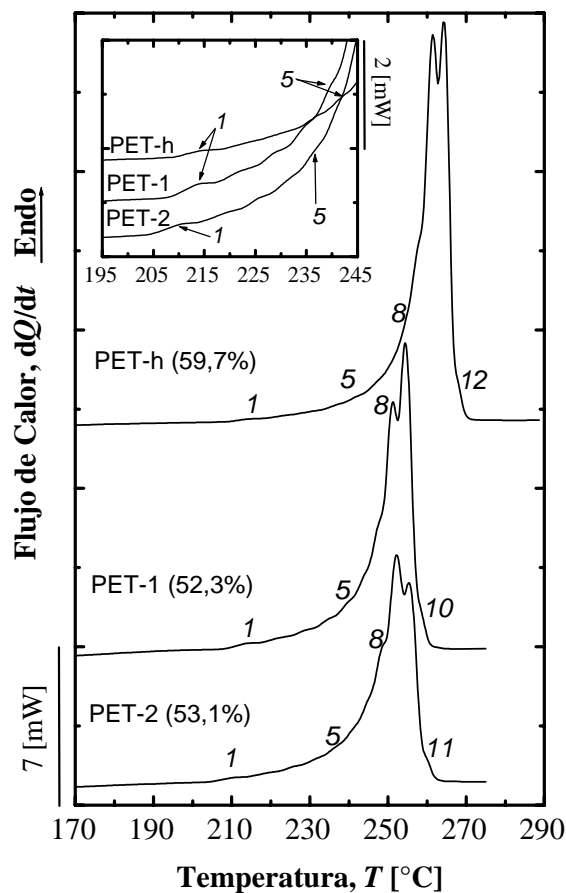


Figura 5.3.5: Termogramas del calentamiento a 10°C/min de los grados de PET, tras el fraccionamiento térmico SSA. PET-h: homopolímero; PET-1 y PET-2: copolímeros (Los números adyacentes cuantifican las señales identificadas y entre paréntesis la cristalinidad alcanzada en el ensayo SSA).

Con respecto a los PET copolímeros sorpresivamente se observa que bajo las condiciones del tratamiento térmico impuestas ambos copolímeros han alcanzado X_c similares, aspecto no observado en el caso del comportamiento térmico estándar, donde siempre el PET-1 superó al PET-2. Sin embargo, es posible detectar diferencias entre la distribución de poblaciones cristalinas segregadas:

- El PET-1 muestra una señal de fusión de máxima intensidad alrededor de 254-255°C, más intensa que la señal equivalente del PET-2. Esta señal se asigna a los cristales “autonucleados” a una $T_s = 250^\circ\text{C}$ y luego recocidos a $T_s = 245^\circ\text{C}$.
- Por el contrario, el PET-2 muestra un pico máximo en torno a 253°C, superando la intensidad de la señal a 255°C, y que se asocia a los cristales promovidos al autonuclear a 245°C y posteriormente recocidos a 250°C. Además, se distingue un hombro más pronunciado en 247-248°C.
- En general, el PET-1 exhibe una distribución más estrecha y aguda de poblaciones cristalinas que el PET-2.

Todo lo anterior indica que existe un contenido importante de segmentos cristalizables de mayor longitud en el PET-1 en comparación al PET-2, mientras que en este último dominan los segmentos de menor tamaño o con mayor contenido de DEG y/o AI, lo cual definitivamente influye en su menor capacidad de cristalización en comparación con el PET-1 [57,105,106].

Müller *et al.* [58,86,91] al estudiar diversos sistemas basados en PE, indican que el área parcial de fusión con que contribuye cada señal al área total de la endoterma, puede ser considerada como proporcional a la fracción en peso normalizada de especies moleculares con cierto contenido de ramificaciones cortas de cadena, por lo que tal distribución de áreas guardan una buena correlación con los resultados obtenidos por *TREF*.

Considerando la idea expuesta, el área de cada señal en los grados de PET sería proporcional al contenido de DEG y/o AI presente en cada población cristalina segregada, por lo que se procedió a realizar la integración parcial de los termogramas. A partir de estos datos se ha obtenido la distribución de X_c con la que contribuye cada señal endotérmica a la X_c total desarrollada durante el tratamiento térmico (Figura 5.3.5) en función de la temperatura del paso isotérmico (T_s) a la cual se ha asignado el origen de la señal. Se observa con claridad que el PET-1 contiene un menor contenido de segmentos cristalizables de tamaño intermedio que el PET-2, así como una fracción importante de segmentos grandes, responsables de la mayor capacidad de cristalización observada.

Cabe mencionar que en el caso del PET-2 fue identificada una señal endotérmica asignada a la T_s de inicio de tratamiento (250°C) donde no se esperaría promover el recocido de ninguna población cristalina. Dos factores, no necesariamente independientes entre sí, pueden explicar esta situación:

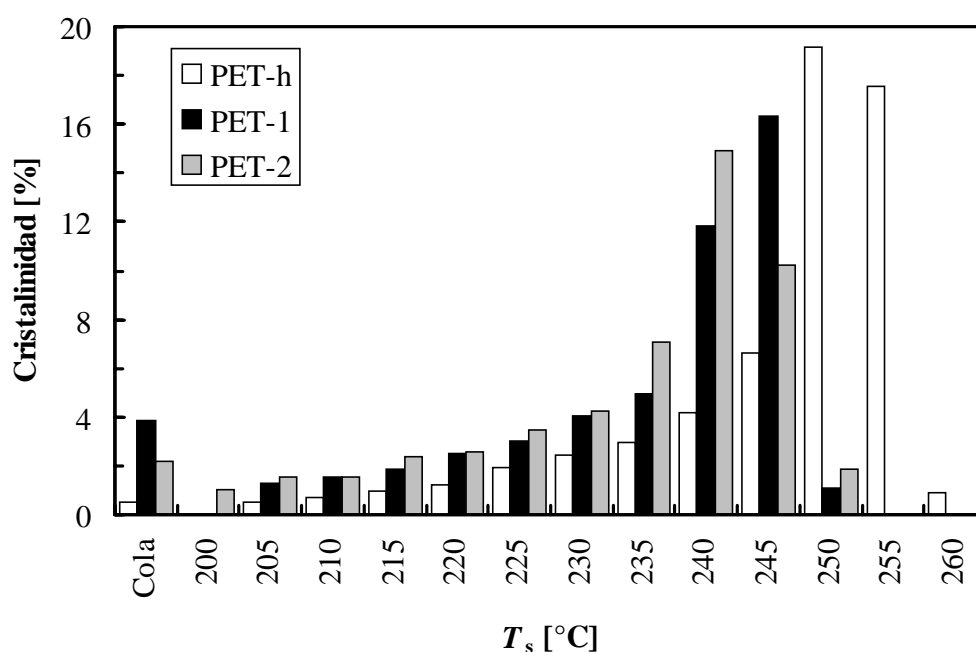


Figura 5.3.5: Distribución de cristalinidades parciales de cada señal detectada después de aplicado el fraccionamiento vía SSA en los PET estudiados.

- Imprecisión en el establecimiento de la temperatura que marca el límite inferior del Dominio II como consecuencia de las dificultades de detectar la presencia de un contenido reducido de cristales recocidos en los ensayos de autonucleación.
- La capacidad de reorganización cristalina de un PET y/o formación de una morfología tal que conduce a la aparición de múltiples pico de fusión [98,100-103,198].

Vale acotar que no se descarta que estos factores se encuentren presentes durante los ensayos de SSA, pero considerando que todos los PET fueron analizados bajo condiciones de ensayos equivalentes, los resultados no pierden su interés para fines comparativos.

5.3.5 FRACCIONAMIENTO VÍA SSA DE LAS MEZCLAS

La Figura 5.3.6 muestra los termogramas de calentamiento registrados luego de aplicar el fraccionamiento térmico vía SSA en muestras extrudidas de las mezclas. Se observa una mayor segregación molecular respecto al PET-1, con diferencias importantes en la distribución de poblaciones cristalinas formadas en cada sistema de mezcla, en función del contenido y tipo de fase bisfenólica dispersada.

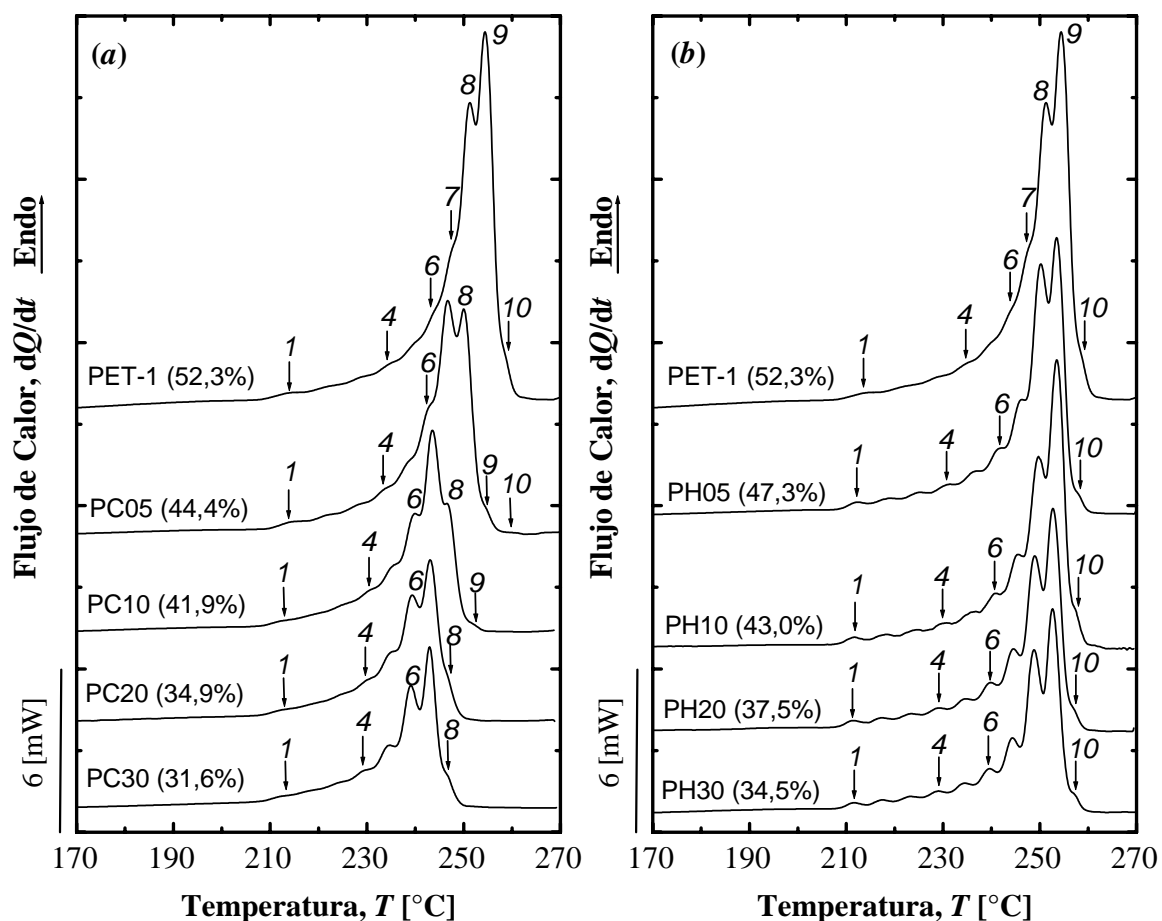


Figura 5.3.6: Termogramas del calentamiento a 10°C/min de las mezclas de PET-1, tras el fraccionamiento SSA: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB (los números adyacentes enumeran las señales identificadas y entre paréntesis la cristalinidad alcanzada en el ensayo SSA).

En las mezclas PET/PC el contenido de fracciones más regulares o lo que es lo mismo, los segmentos cristalizables de cadena más grandes, reducen su contenido a medida que aumenta el contenido de PC. Ello se evidencia con claridad al disminuir el número de señales endotérmicas de 10 en el PET-1 a 8 señales en el PC30, donde las señales a mayor temperatura, específicamente las identificadas como 8, 9 y 10, van disminuyendo progresivamente en intensidad tendiendo a desaparecer.

De la intensidad (área parcial) y posición de cada señal endotérmica (T_m parcial) que define la distribución de poblaciones cristalinas segregadas en cada composición de mezcla, se puede inferir algunos aspectos sobre la dinámica de las fracciones de cadenas que participan en las reacciones de transesterificación. En la Figura 5.3.7a se aprecia que no sólo las señales a mayor temperatura pierden intensidad con el aumento del contenido de PC, sino que se ven desplazada a temperaturas menores (Figura 5.3.7b). Si bien el número de señales afectadas incrementa a mayor contenido de PC, sólo aquellas más irregulares, identificadas como 1, 2 y 3, no muestran modificación. Por otro lado, sorprende que a pesar de estos cambios, no se observa una distinción marcada entre las señales 4 a 5.

De acuerdo con estos resultados, las reacciones de transesterificación parecieran darse con preferencia en los segmentos cristalizables de mayor tamaño, asociados igualmente a las fracciones de mayor peso molecular [57], lógico si se considera el mayor número de grupos reactivos (éster) que pueden presentar y participar con mayor probabilidad en las reacciones de intercambio, en este caso con grupos carbonato, aspecto que ha sido argumentado por Márquez *et al.* [86] en estudios de funcionalización de PE caracterizados por la técnica SSA.

Por otro lado, la poca distinción entre las señales 1 a 5 en combinación al rápido cambio en las señales a mayores temperaturas sugiere que las reacciones de transesterificación al destruir al azar la regularidad estructural de los segmentos cristalizables más largos, producen fracciones que “alimentan” a aquellas preexistentes de menor tamaño, e incluso, formando nuevas fracciones con tamaños intermedios.

Por lo que respecta a las mezclas PET/PHEB (Figura 5.3.6b) se observan varios aspectos inesperados teniendo en cuenta todo el estudio realizado hasta ahora. En primer lugar estas mezclas muestran ahora una disminución en la X_c con el aumento del contenido de PHEB aunque menor a la observada en los ensayos SSA de las mezclas PET/PC, contrastando con el comportamiento térmico estándar en el cual se presentó un aumento en la misma como consecuencia de un efecto nucleante (Sección 5.2.2).

En segundo lugar, la distribución de poblaciones cristalinas segregadas en estas mezclas es equivalente en términos cualitativos a la que presenta el PET-1 (Figura 5.3.8a), pero destaca que a mayor proporción de PHEB se resuelven mejor las señales endotérmicas, en especial, las que se encuentran a bajas temperaturas.

Lo anterior estaría indicando que las mezclas PET/PHEB sufren reacciones de transesterificación durante el ensayo de SSA, siendo evidencia de ello de que para una señal de T_m asociada a una determinada T_s se desplaza a menores temperaturas cuanto mayor es el contenido de PHEB (Figura 5.3.8b), pese a que el comportamiento térmico estándar de muestras extrudidas e inyectadas dieron indicios de muy poca reactividad.

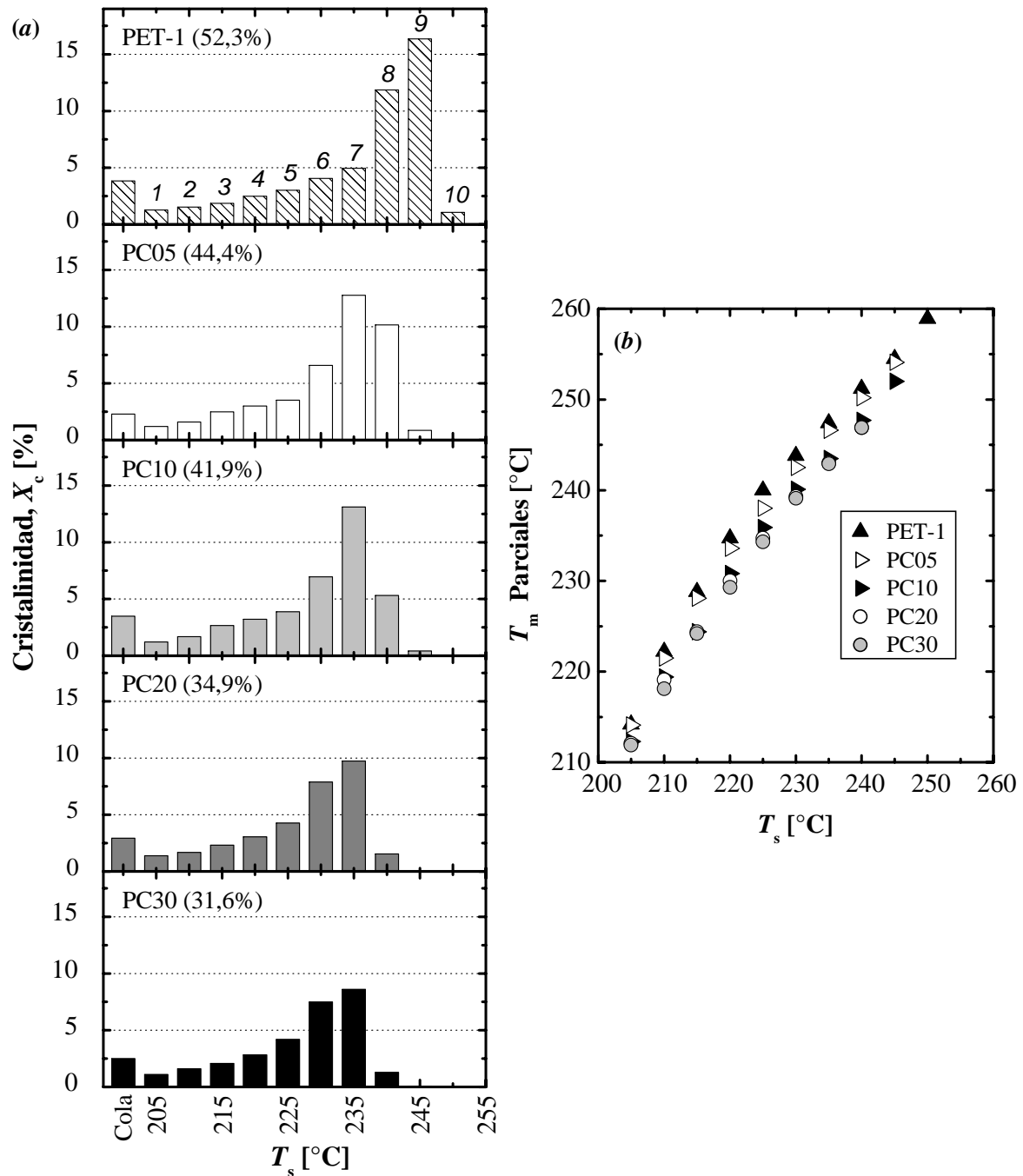


Figura 5.3.7: (a) Distribución de cristalinidades y (b) T_m parciales de cada señal detectada después de aplicado el fraccionamiento vía SSA en las mezclas PET/PC (entre paréntesis se indica la cristalinidad alcanzada por cada muestra durante el ensayo).

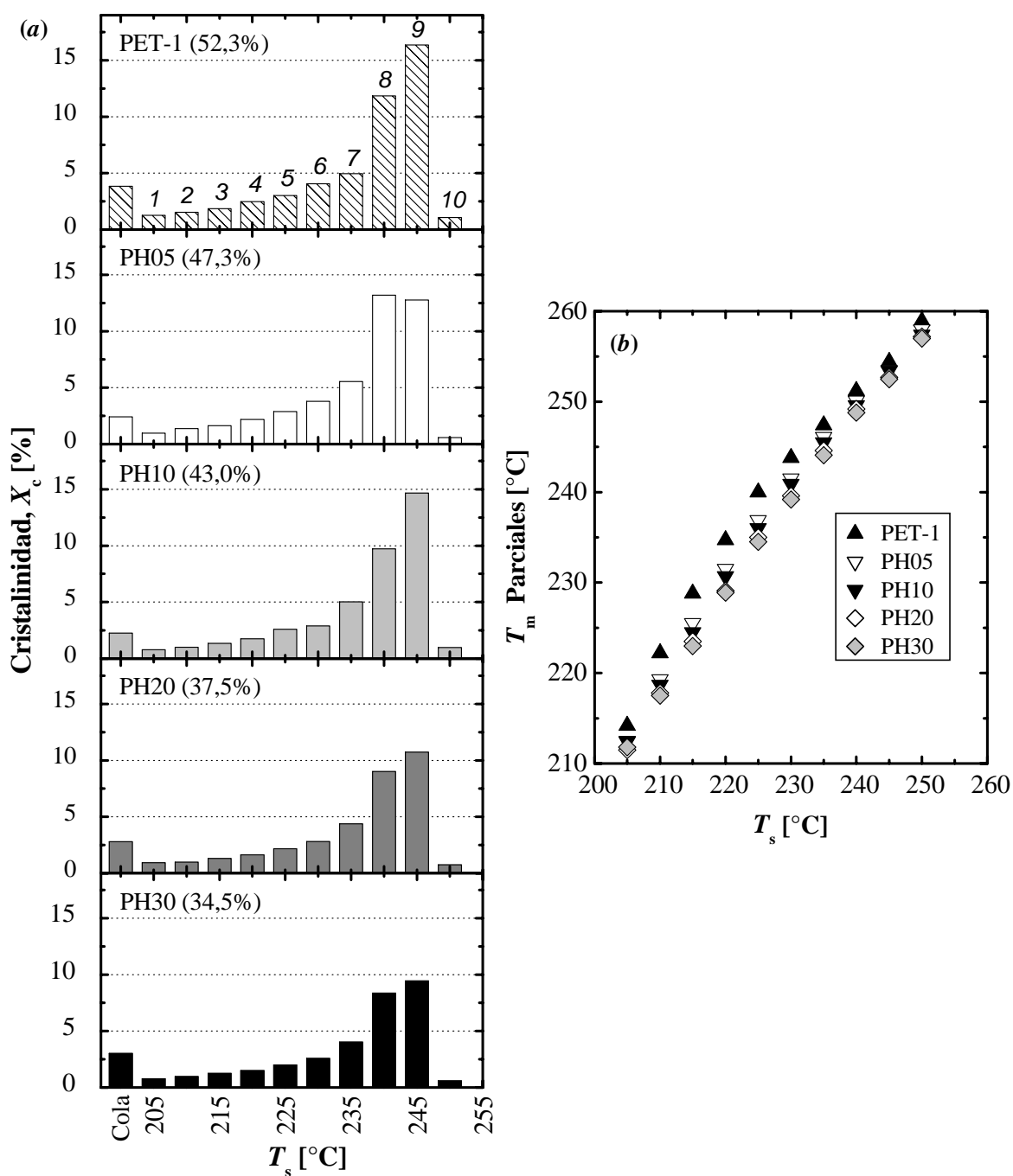


Figura 5.3.8: (a) Distribución de cristalinidades y (b) T_m parciales de cada señal detectada después de aplicado el fraccionamiento vía SSA en las mezclas PET/PHEB (entre paréntesis se indica la cristalinidad alcanzada por cada muestra durante el ensayo).

Probablemente, la acumulación de historia térmica en este ensayo parece haber promovido estas reacciones en cierto grado [216], si bien sigue siendo mucho menor a la extensión que pudiera estimarse en las mezclas PET/PC, basado en que no hay cambio en la forma de la distribución de cristales formados respecto al PET-1.

Ahora bien, el hecho que se acentuaran las diferencias entre las poblaciones cristalinas en estas mezclas, pudiera ser explicado teniendo presente que las reacciones de transesterificación entre el PET-1 y PHEB promueven la formación de ramificaciones largas y entrecruzamientos, elementos que tienen un mayor efecto sobre la capacidad de cristalización y segregación molecular, que la formación de irregularidades en el esqueleto de la cadena del polímero, como lo es en el caso del PET-1 y PC.

Sin embargo, los mayores cambios en la distribución de tamaños de cadenas cristalizables observados en las mezclas PET/PC hay que atribuirlos a que dichas irregularidades se presentan en mayor proporción que el contenido de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos que pudieran haberse formado en las mezclas PET/PHEB, aunado al mismo hecho de que las mezclas PET/PC puede transesterificar aún más que las PET/PHEB bajo las condiciones de ensayo de la técnica SSA.

5.3.6 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE MEZCLADO

En la Sección 3.5.3 se explicó que la preparación de las mezclas conllevó la ejecución de una serie de pruebas para poder establecer las mejores condiciones de mezclado posibles. Las mismas permitieron recolectar muestras de las mezclas PC05, PC20 y PH20, obtenidas a una temperatura de 250°C, a 50 rpm y en presencia de aire en el cilindro de extrusión.

Los problemas de estabilidad y excesivo amarillamiento del extrudido en estas condiciones, sugieren que la extensión y la cinética de las posibles reacciones de transesterificación entre los componentes difiere de las que prevalecen bajo las condiciones definitivas de mezclado que han sido usadas como base de este trabajo, por lo que es de esperar diferencias en la estructura molecular entre ambos grupos de mezclas y, consecuentemente, en su comportamiento térmico.

Con el interés de continuar explorando la utilidad del fraccionamiento térmico por SSA, se ha realizado la evaluación del comportamiento térmico “estándar” de estas mezclas. Para fines prácticos, en la Figura 5.3.9 sólo se presenta el comportamiento de fusión luego de haberse realizado un enfriamiento lento de las mezclas (E2→C2) para ambas condiciones de mezclado, incluyéndose al PET-1 no procesado como punto de referencia.

Se puede observar que, en las mezclas PET/PC, bajo las condiciones de mezclado en aire y a pesar de realizarse a menor temperatura e intensidad de mezclado (menor rpm), se ha promovido en mayor extensión la transesterificación. Varios elementos dan evidencias de ello (Figura 5.3.9b): un salto entálpico más marcado y manifestación clara de un envejecimiento físico, indicativo de que las mezclas tienen menor capacidad de cristalizar durante el enfriamiento lento (E2), lo cual se verifica también al tener mayor T_{cc} y $X_{c,cc}$, así como menor T_m y $X_{c,m}$.

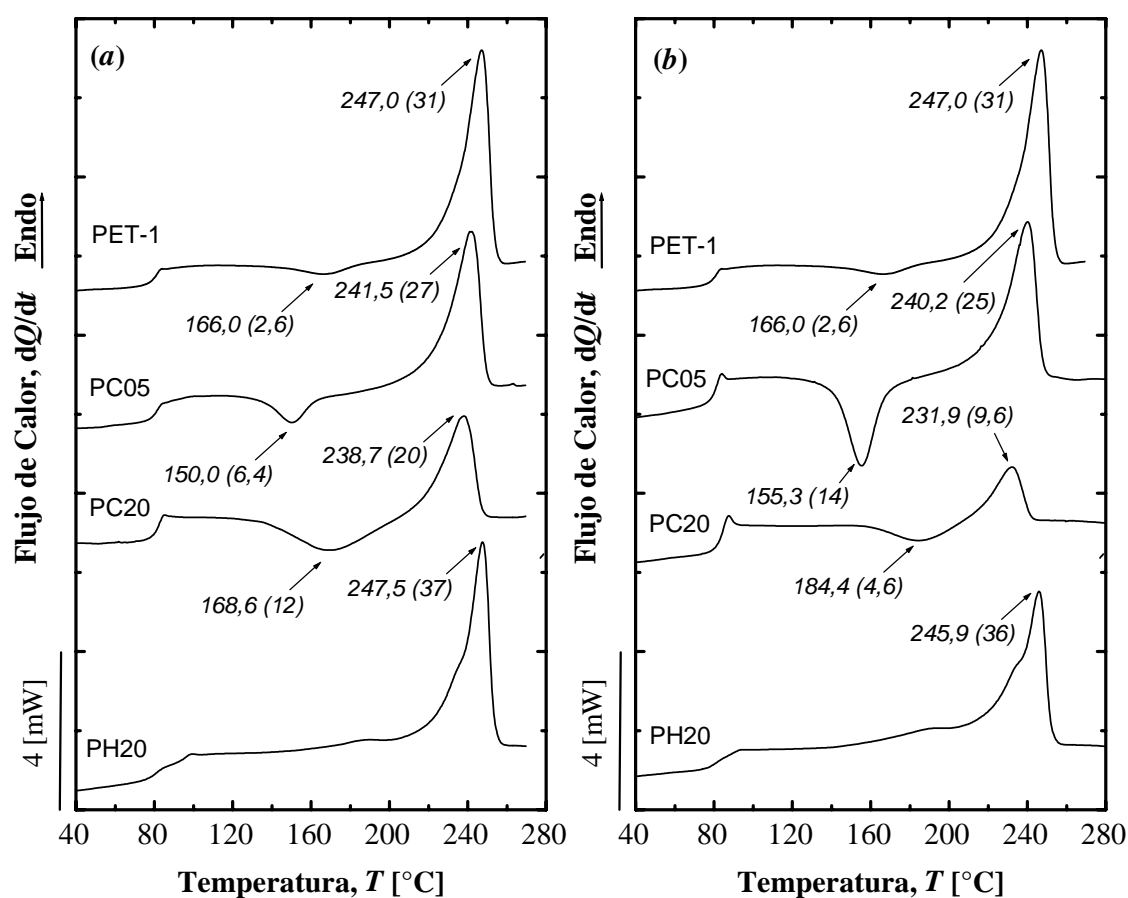


Figura 5.3.9: Termogramas de calentamiento (C2) tras enfriamiento lento (E2) de las mezclas PC05, PC20 y PH20 obtenidas bajo diferentes condiciones de mezclado: (a) 270°C, 125 rpm y atmósfera inerte, (b) 250°C, 50 rpm y aire. Los números adyacentes a los termogramas indican la posición de los máximos de las señales en °C, entre paréntesis la cristalinidad asociada a la señal.

Por su parte, la mezcla PH20 muestra cambios leves en su comportamiento térmico al comparar con la obtenida en atmósfera inerte (inyección de N_2), destacándose una reducción en T_m sin mayores variaciones en $X_{c,m}$, pero con un aparente ensanchamiento y disminución de intensidad de la endoterma de fusión.

En la Figura 5.3.10 se presenta la comparación de los termogramas obtenidos de los ensayos de SSA para estas mezclas y ambas condiciones de mezclado, observándose con claridad que hay diferencias importantes en la distribución de señales endotérmicas, tanto en intensidad como en T_m parcial, así como en la resolución de las mismas, este último aspecto particularmente promovido en las mezclas PET/PC extrudidas en aire.

Estos resultados sugieren que la presencia de oxígeno en el medio pudiera ser un factor determinante en la promoción de las reacciones entre y de los componentes, que no sólo se limitaría a transesterificación sino que cobrarían importancia las reacciones de degradación.

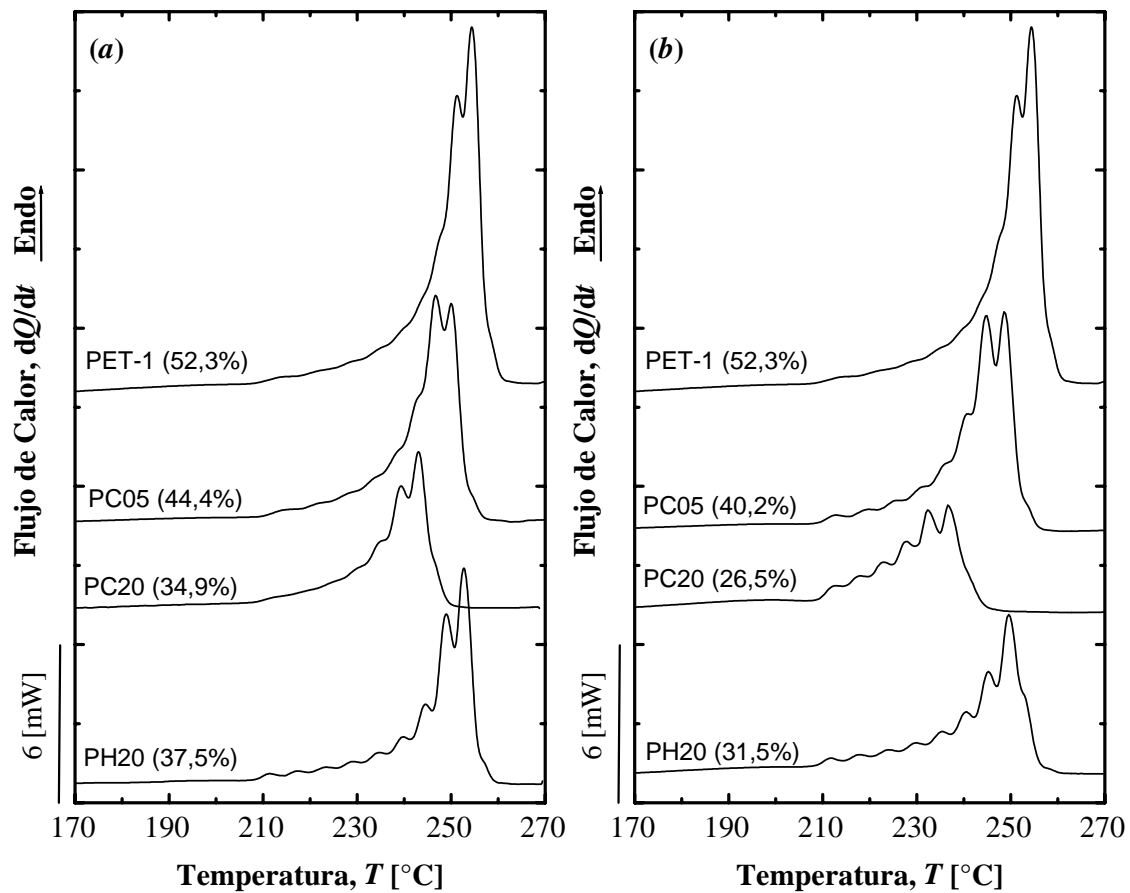


Figura 5.3.10: Termogramas del calentamiento a 10°C/min de las mezclas PC05, PC20 y PH20, tras el fraccionamiento SSA: (a) 270°C, 125 rpm y atmósfera inerte, (b) 250°C, 50 rpm y aire (entre paréntesis se indica la cristalinidad alcanzada por cada muestra en el ensayo SSA).

Adicionalmente, Berti *et al.* [16] indican que cuando el mezclado es realizado en un sistema abierto, el etilén carbonato cíclico producto de reacciones colaterales es eliminado por volatilización y desplaza el equilibrio químico de las reacciones entre grupo éster y carbonatos, hacia la formación de cadenas ricas en grupos aromáticos, lo cual contribuiría en aumentar la cinética de las reacciones de transesterificación así como las colaterales.

5.3.7 RECAPITULACIÓN

Es reconocido que a partir de la evaluación del comportamiento térmico “estándar” de diferentes grados de un polímero con capacidad de cristalizar, como el caso del PET, se obtiene información que ayudan a deducir o sugerir, al menos en términos relativos, las diferencias existentes entre los factores estructurales y/o moleculares de los grados evaluados. Esto es particularmente cierto en el caso de identificar si un grado es un homopolímero o copolímero al azar (ej. comparando depresión en T_m y X_c) y, en ocasiones, pudiéndose realizar deducciones sobre el contenido de comonomeros, o incluso, de defectos estructurales de cadena.

No obstante, estos no son los únicos factores estructurales que tienen importancia y determinan el comportamiento térmico, ya que características como masa molecular (MW) y su distribución y la distribución de defectos de cadena o comonomeros, pueden ser relevantes para explicar las diferencias observadas entre diferentes grados de un mismo polímero cristizable. Y en muchas ocasiones, una simple evaluación del comportamiento térmico “estándar” no permite discriminar sobre el peso de todos estos factores estructurales en dicho comportamiento.

Esta situación ha sido estudiada en este trabajo al evaluar dos copolímeros al azar de PET (PET-1 y PET-2) que aunque presentaban similares contenidos de comonomeros (IA y DEG) y valores de MW (en términos de viscosidad intrínseca), mostraron comportamientos térmicos sustancialmente diferentes y no explicables sólo con el análisis de los ensayos convencionales realizados por *DSC*. Según el análisis estructural por fraccionamiento térmico de *Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)*, el PET-1, con capacidad de cristalización superior, contenía una fracción mayor de segmentos de cadenas regulares que el PET-2.

El potencial del método *SSA* como técnica de análisis estructural fue corroborado al comparar con la técnica de *Cristalización por Pasos (SC)*, que aunque ha sido usada con éxito por otros autores en la caracterización de PET, ésta se vio en desventaja frente a los ensayos *SSA* al no poder resolver la segregación molecular en el PET-1 propiciada por el tratamiento térmico impuesto por la técnica.

Así, la técnica *SSA* permitió complementar la caracterización estructural de mezclas de PET-1 con polímeros con lo que es capaz de sufrir reacciones de intercambio (PC y PHEB), las cuales conducen a un aumento importante del contenido de defectos estructurales de cadena modificando su distribución con el consecuente efecto sobre el comportamiento térmico. Los resultados obtenidos demostraron que:

- En las mezclas PET/PC, las reacciones de transesterificación parecieran darse con preferencia en los segmentos cristalizables de mayor tamaño, observándose cambios importantes, tanto cualitativos como cuantitativos, en la distribución de estos segmentos a medida que aumenta el contenido de PC.
- La acumulación de historia térmica impuesta por la técnica *SSA* en las mezclas PET/PHEB, llega a promover las reacciones de transesterificación, modificando particularmente la fracción de segmentos cristalizables de mayor tamaño presentes sin mayores cambios en la forma de la distribución en comparación con el PET-1.
- Al comparar la calidad de la resolución del termograma *SSA* entre ambos sistemas de

mezcla, destaca que las mezclas PET/PHEB presenta señales endotérmicas con mejor definición a medida que el contenido de PHEB aumenta, lo cual puede ser atribuido a la formación de ramificaciones largas y entrecruzamientos, elementos que tienen un mayor efecto sobre la segregación molecular, que la formación de irregularidades en el esqueleto de la cadena del polímero, como lo es en el caso de las mezclas PET/PC.

- Los mayores cambios en la distribución de poblaciones segregadas en las mezclas PET/PC serían una consecuencia de que en este caso las irregularidades se presentan en mayor proporción que el contenido de ramificaciones largas y/o entrecruzamientos que pudieran haberse formado en las mezclas PET/PHEB.
- La comparación de mezclas obtenidas bajo diferentes condiciones de mezclado indica que la presencia de aire (oxígeno) en la extrusora promueve las reacciones de transesterificación y/o degradación en ambos sistemas, en particular, cuando hay mayor contenido de fase bisfenólica.

5.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Sin intención de menospreciar el bien conocido gradiente morfológico que suelen presentar sistemas multifásicos tras su procesamiento por moldeo por inyección, no ha sido objetivo de este trabajo realizar un estudio extensivo de dichas características en función de las dimensiones de las geometrías inyectadas. Se ha considerado que la caracterización morfológica de la sección central de éstas, permite obtener información de utilidad para establecer diferencias entre las diferentes composiciones y sistemas de mezclas estudiados, y su posible implicaciones en sus propiedades físicas, en particular, en su comportamiento mecánico.

Así, se procedió a estudiar las características morfológicas a través de *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)*, tanto de las probetas halterio como de las placas inyectadas, en la zona donde se presentan los procesos de deformación durante la realización de los diferentes ensayos mecánicos.

5.4.1 PROBETAS HALTERIO

A) MEZCLAS PET/PC

La Figura 5.4.1 muestra las microfotografías *SEM* de la región central de la superficie de fractura criogénica de probetas halterio de las mezclas PET/PC, donde puede observarse con claridad la presencia de fases para altos contenidos de PC (20 y 30% en peso). La mezcla PC20 muestra una fase finamente dispersa y uniforme con un rango de tamaño de partículas que oscila entre 0,1 a 0,8 μm , mientras que la mezcla PC30 presenta una dispersión menos uniforme con un rango mayor de tamaño de partículas que varía entre 0,1 a 1,2 μm , notándose en esta última una mayor tendencia a la coalescencia de partículas. Cabe destacar que las dimensiones de fase dispersa mencionadas se encuentran en el mismo rango que ha sido citado por otros trabajos para mezclas con un contenido igual o mayor al 10% en peso de PC [37-39].

En el caso de las mezclas PC05 y PC10 es difícil establecer la existencia de una fase dispersa de PC, aunque puede detectarse “*cierta textura globular*” atribuible a la dispersión del PC o subproducto del mismo en la matriz de PET-1. Realizando observaciones con mayor magnificación -13.000X- (Figura 5.4.2), se ha identificado en dichas regiones la presencia de una microfase con tamaños que difícilmente superan los 0,2-0,4 μm . Siendo el PET-1 y PC inherentemente inmiscible, se espera que un contenido minoritario de PC se presente como una fase dispersa y homogénea, hecho que ha sido citado en diversos trabajos con sistemas similares [30,33,37-39].

La existencia de reacciones de transesterificación entre estos polímeros bajo las condiciones de mezclado empleadas promueven miscibilidad parcial u homogenización entre el PET-1 y el PC o en todo caso, su compatibilización a través de la formación de copolímeros que actúan como agentes emulsificantes [30,33,38,116]. Por lo tanto, el balance alcanzado entre la extensión de la transesterificación y el bajo contenido de PC en las mezclas PC05 y PC10 es lo que hace que el PC se encuentre finamente dispersado, lo que explicaría la dificultad en la detección de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la fase rica de PC por *DSC* y *DMTA*.

Analizando a altas magnificaciones (13.000X) las mezclas PC20 y PC30 se pudo observar que la fase dispersa muestra cierta heterogeneidad caracterizada por “**inclusiones**” o partículas muy finas (Figura 5.4.2, señaladas por círculos) dispersas de forma aislada en la matriz pero próximas a la interfase matriz-partículas grandes, aunado a cierto grado de descohesión entre matriz y partículas. De acuerdo con lo presentado por Abis *et al.* [37], dichas inclusiones pudieran ser de PET-1, hecho que quedaría corroborado si se considera el mayor grado de modificación de T_g observado en los análisis térmicos de la fase rica en PC respecto a la fase PET-1, asociado a la mayor presencia de este último en la fase rica de PC.

Por lo que respecta a las “partículas muy finas” que se observan en la matriz de PET-1 de la mezcla PC30 estarían asociadas a la formación de microdominios de PC estabilizados por los copolímeros productos de la transesterificación y posiblemente con una fracción mayoritaria de PC, por lo que serían más afines con la interfase matriz-fase dispersa y de ahí su proximidad a esta. Tampoco debe descartarse que el tamaño de las inclusiones de PET-1 en la fase dispersa de PC también sea controlado por la formación de estos copolímeros.

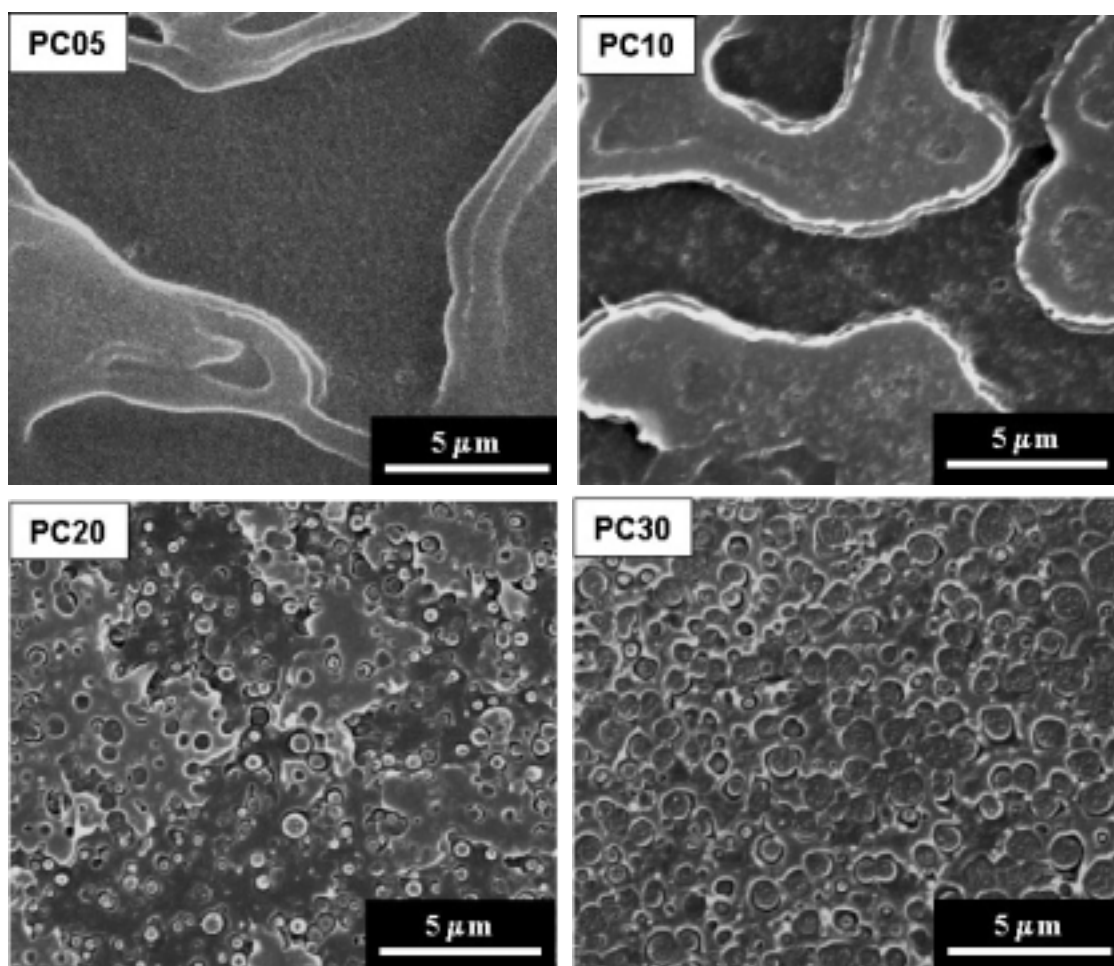


Figura 5.4.1: Microfotografías SEM a 6.000X de la zona central de las superficies de fractura criogénica de probetas halterio para las diferentes composiciones de mezcla PET/PC.

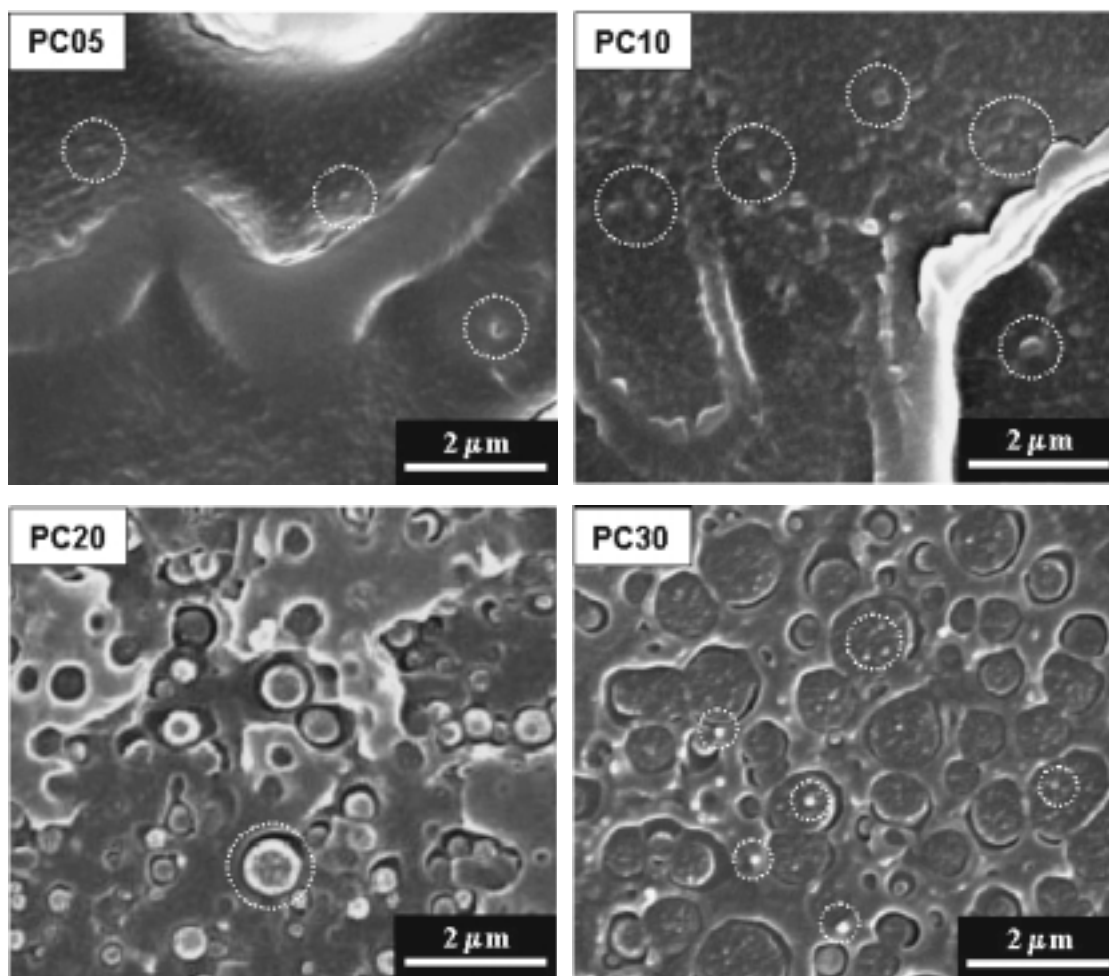


Figura 5.4.2: Microfotografías SEM a 13.000X de la zona central de las superficies de fractura criogénica de probetas halterio para las diferentes composiciones de mezcla PET/PC.

Otro aspecto que vale la pena destacar es la aparente transición morfológica entre 10 y 20% en peso de PC para las condiciones de mezclado empleadas, lo que pudiera ser atribuido a una variación en el balance entre contenido de PC dispersado y la fracción de PC y PET-1 que efectivamente ha transesterificado en las mezclas. Los resultados obtenidos por espectroscopia *Infrarroja por transformada de Fourier (ft-IR)*, ya aportaban un indicio de que existía un cambio en torno a un 20% de PC en la dependencia de la fracción de PC que efectivamente lograba transesterificar, pudiendo ello contribuir a las marcadas diferencias en el comportamiento de cristalización y fusión de las PC05 y PC10 respecto a las mezclas PC20 y PC30.

B) MEZCLAS PET/PHEB

En todas las superficies analizadas se aprecia una fase finamente dispersa de PHEB con tamaños de partícula (menores a 1 μm) y distribución de tamaños aparentemente muy similares hasta un 20% de PHEB (Figura 5.4.3), aumentando sus dimensiones para la composición PH30 sin llegar a una coalescencia apreciable. Cabe mencionar que las mezclas PH20 y PH30 poseen un tamaño promedio de partícula menor al observado en las mezclas PC20 y PC30.

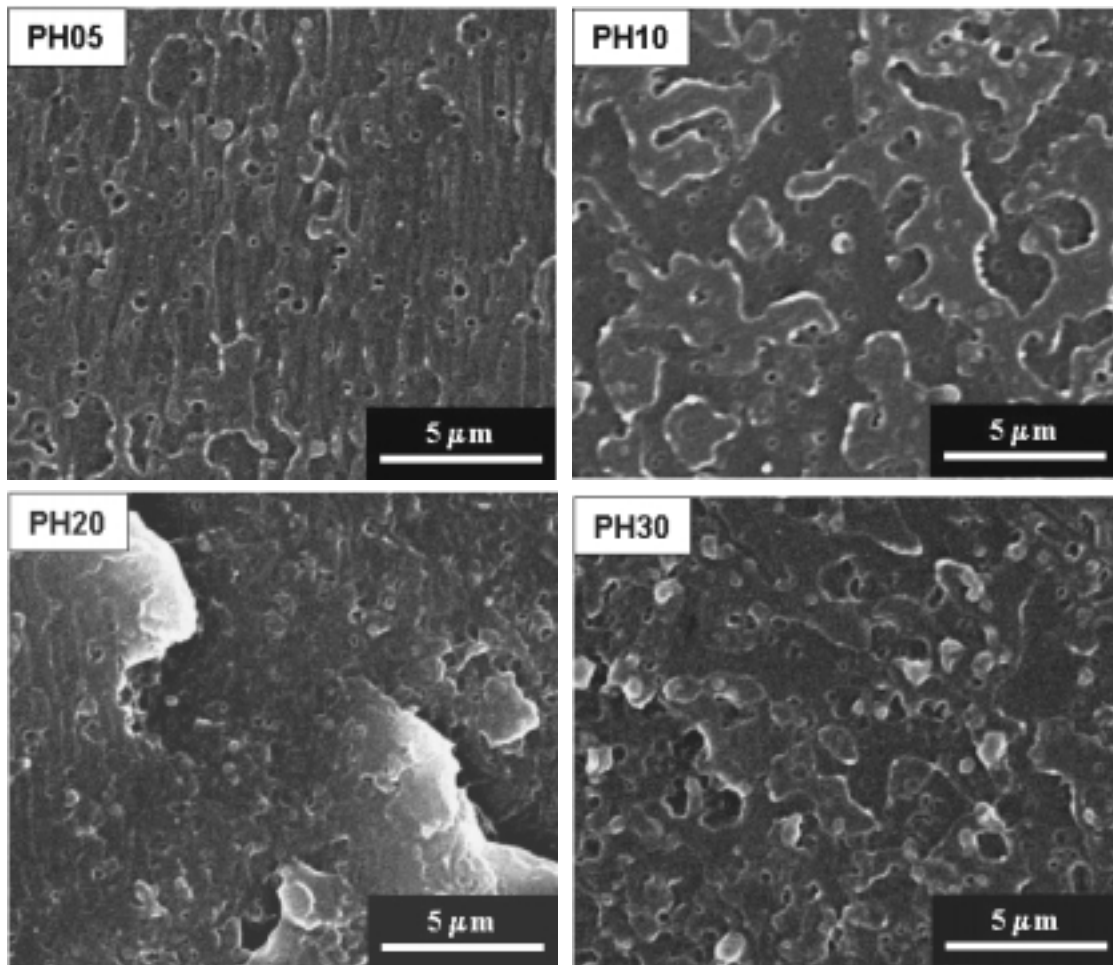


Figura 5.4.3: Microfotografías SEM a 6.000X de la zona central de las superficies de fractura criogénica de probetas halterio para las diferentes composiciones de mezcla PET/PHEB.

Estas observaciones pueden considerarse en una primera instancia inesperadas, teniendo presente que el PET-1 y el PHEB son inmiscibles y que tiene una menor tendencia a transesterificar en comparación con el PET-1 y PC bajo las mismas condiciones de mezclado. Sin embargo, se debe tener presente que la morfología en mezclas de polímeros inmiscibles no solo depende de estos factores sino también de la viscosidad de los componentes y la relación de viscosidades de éstos a la temperatura de mezclado, del tipo y condiciones de mezclado, composición de mezcla y el nivel de adhesión entre las fases [3-7,9].

De los aspectos citados, quizás el que cobre importancia para el caso de este estudio es el reológico. De acuerdo con los resultados obtenidos de MVR (véase Sección 5.1.3) y considerando el carácter altamente viscoso (incluso casi Newtoniano o poco sensible con la velocidad de deformación en cizalla) del PC, cabe esperar que a las condiciones de procesamiento empleadas las mayores diferencias entre las viscosidades de los componentes de mezclas se presente en el sistema PET/PHEB.

Ha sido ampliamente reportado que una igualdad de viscosidades entre los componentes a la velocidad de deformación impuesta durante el mezclado favorece la obtención de una dispersión fina al garantizarse una igualdad en la deformabilidad de ambas fases en el fundido

[9,10], lo cual podría ser importante en las mezclas PET/PC. No obstante, las características morfológicas exhibida por las mezclas PET/PHEB y la diferencia en viscosidad esperada entre sus componentes, sugieren que pueden existir otros mecanismos que controlar la morfología desarrollada.

Se conoce que líquidos altamente viscosos presentan una relajación mucho más lenta que los fluidos menos viscosos, pudiéndose presentar rupturas en diferentes secciones de un filamento elongado de fase dispersa que conducen a la formación de gotas cuando la esbeltez de dicho filamento (relación área/volumen) es elevada, siguiendo un mecanismo de *inestabilidad del menisco o de Rayleigh* [10,220]. Esto explicaría los menores tamaños de partículas que se observan en las mezclas a partir de un 20% de fase dispersa en las mezclas PET/PHEB en comparación con las mezclas PET/PC.

5.4.2 PLACAS

El estudio morfológico en esta geometría fue llevado a cabo sobre superficies de fractura criogénica en la zona central de la placa en dos direcciones preferenciales: paralela y transversal a la dirección de llenado o flujo en la cavidad, tal y como se muestra en la Figura 5.4.4.

A) MEZCLAS PET/PC

Similar a las probetas halterio, las mezclas PC05 y PC10, no muestran una fase dispersa claramente identificable, sino que nuevamente se detecta la “*textura globular*” (Figura 5.4.5), por lo que no es posible precisar efecto alguno de la orientación en la morfología; sin embargo, la morfología de las placas de las mezclas PC20 y PC30 presentan en ambas orientaciones claras diferencias con las probetas halterio, observándose en las primeras el desarrollo de una morfología estratificada, posiblemente favorecida por la similitud de viscosidades entre los componentes, con la particularidad de que la mezcla PC30 se encuentra altamente orientada en ambas orientaciones.

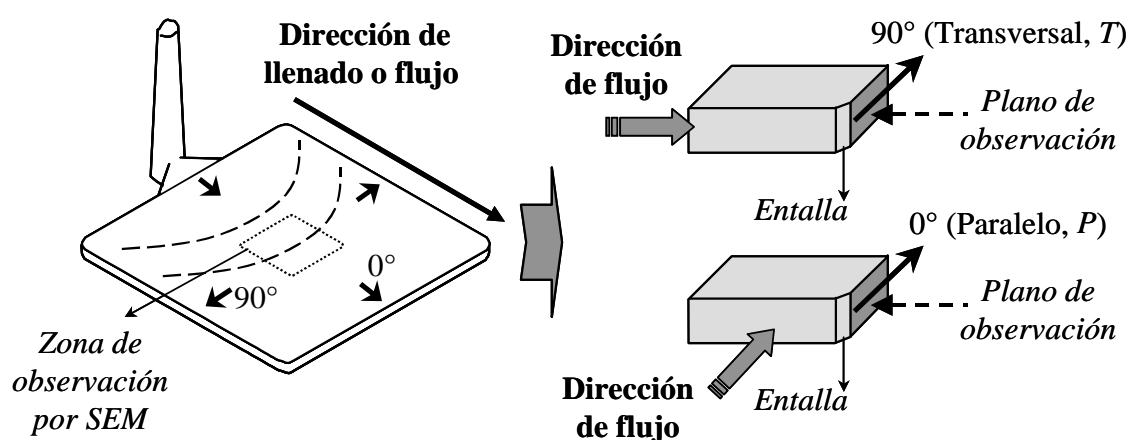


Figura 5.4.4: Representación esquemática de la donde fueron tomadas superficies de fractura criogénica para su observación por SEM.

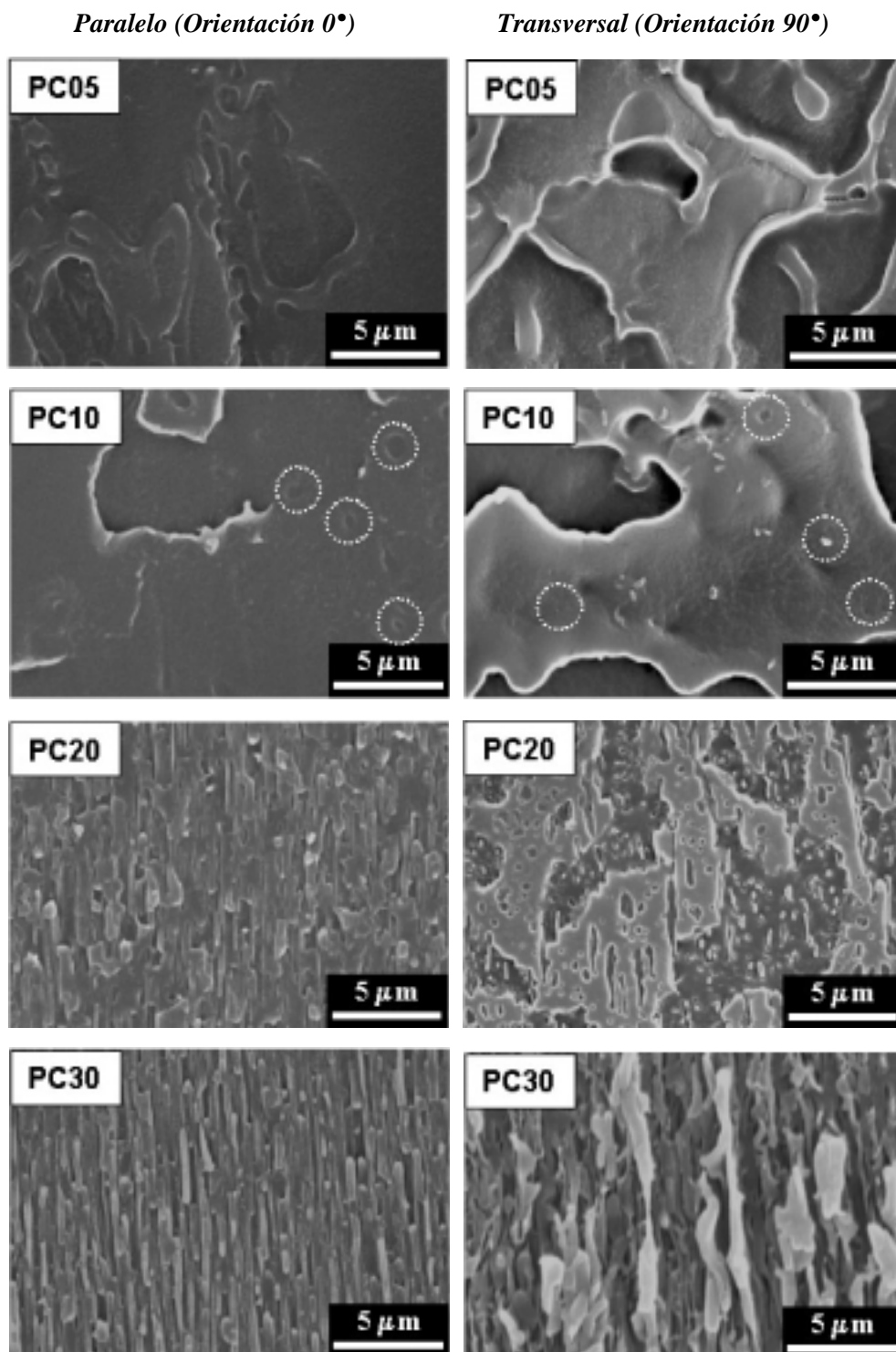


Figura 5.4.5: Microfotografías SEM a 6.000X de la superficie de fractura criogénica en la zona central de placas de mezcla PET/PC, en orientaciones paralela y transversal a la dirección de flujo de llenado.

Esta situación puede ser una consecuencia del patrón de flujo tipo “fuente”, constatado al realizar ciclos de “inyección incompleta” en las placas, tal y como se muestra en la Figura 5.4.6a. Durante el llenado de la cavidad la región central es la que presenta mayor velocidad, constituyendo la zona que aporta material al frente de flujo, generándose un campo elongacional que transporta material del centro a las superficies de la cavidad del molde donde solidifica rápidamente para formar la capa externa o “piel” (“skin layer”) [10]. De acuerdo a lo anterior y considerando el carácter estratificado observado, la situación morfológica propuesta para esta composición de mezcla pudiera ser la esquematizada en la Figura 5.4.6b.

Es importante acotar que el patrón de flujo tipo “fuente” y por consiguiente el perfil de velocidades, se presenta por igual en las dos dimensiones de la sección transversal de la cavidad, por lo que siendo tales dimensiones diferentes es de esperar que el patrón de flujo sea variable, definiendo una región de alta cizalla central en forma oval.

Al comparar las secciones transversales centrales tanto de las probetas halterio como de las placas ($4,5 \times 10,6 \text{ mm}^2$ y $2 \times 10 \text{ mm}^2$, respectivamente), se hace evidente que el menor espesor en estas últimas impone mayores restricciones al flujo, hecho evidenciado por la necesidad de usar de una mayor velocidad de inyección, manteniendo la presión de inyección constante, además de la utilización de una entrada tipo “abanico”.

Lo anterior permite plantear que el moldeo por inyección de las placas impone una mayor orientación respecto al caso de las probetas, y que al ser más efectivo el enfriamiento debe presentar un nivel inferior de relajación molecular. Esto, aunado a un patrón de flujo más uniforme en las dos dimensiones de la sección transversal de la probeta halterio, explicaría que no se apreciara en ésta una deformación evidente de la fase dispersa de PC, observándose una distribución de partículas que debe ser una mejor aproximación a la morfología de fases en el estado plastificado de las mezclas.

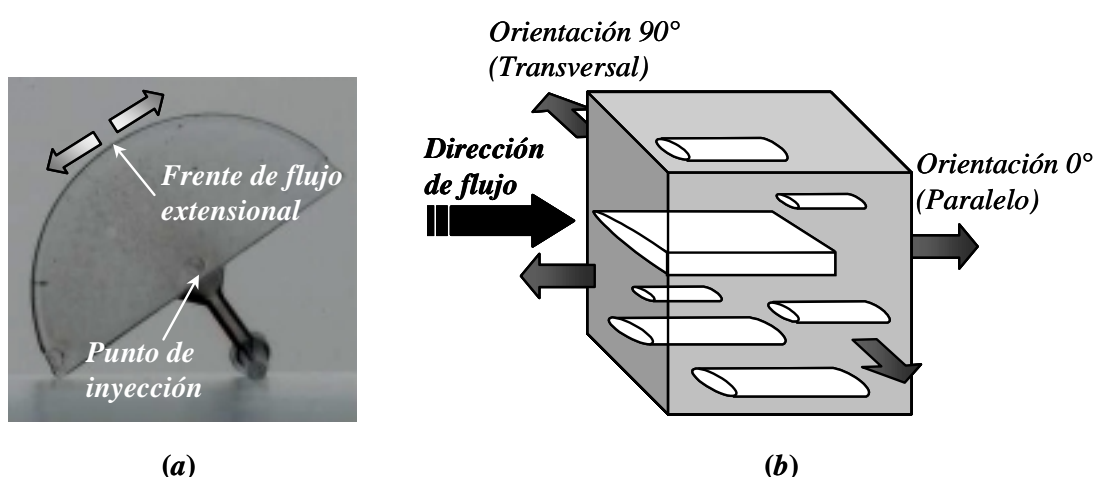


Figura 5.4.6: (a) Evidencia del patrón de flujo de llenado tipo “fuente” obtenido después de una “inyección incompleta” y (b) esquema de la morfología inducida por dicho patrón de flujo en las mezclas PC20 y PC30.

B) MEZCLAS PET/PHEB

En este caso se puede observar con claridad la presencia de la fase dispersa fina y uniforme de PHEB en todas las composiciones de mezclas (Figura 5.4.8), similar a la observada en las probetas halterio al menos hasta un 20% de PHEB en la mezcla, mientras que la placa de la mezcla PH30 muestra una fase dispersa de menor tamaño y más definida que en el caso de la probeta halterio. Adicionalmente, a pesar de la menor adherencia interfacial esperada entre los componentes como consecuencia de su menor capacidad de transesterificación, no se evidencia descohesión entre las fases.

Comparando con las mezclas PET/PC, en primera instancia no se aprecia niveles de deformación importantes de la fase dispersa por efecto de la orientación y el patrón de flujo tipo “fuente” en las mezclas con mayor contenido de PHEB; sin embargo, entre ambas direcciones de observación en las mezclas PET/PHEB, se aprecia un mayor número de partículas de fase dispersa por unidad de volumen en la dirección paralela al flujo. Nuevamente, tales diferencias pueden ser consecuencia de la conjugación de factores, como la viscosidad, comportamiento viscoelástico de los componentes, grado de transesterificación, entre otros.

Las microfotografías de la Figura 5.4.8 sugieren que la fase dispersa de PHEB presenta una sección transversal menor a la observada en las partículas elongadas de PC, que aunado a la mayor densidad de partículas de PHEB en la dirección paralela, constituiría una evidencia de que existe un efecto cizallante del PET-1 sobre el PHEB como consecuencia de la mayor viscosidad que presenta el primero respecto a este último.

Esta situación promueve el mecanismo mencionado de *inestabilidad de menisco* sobre los filamentos de la fase dispersa que se encuentran preferencialmente orientados en la dirección de flujo (Figura 5.4.7), mucho más favorable con el PHEB que con el PC dada la menor viscosidad que presenta respecto a la matriz (PET-1) según los datos obtenidos de los índices de fluidez volumétrico.

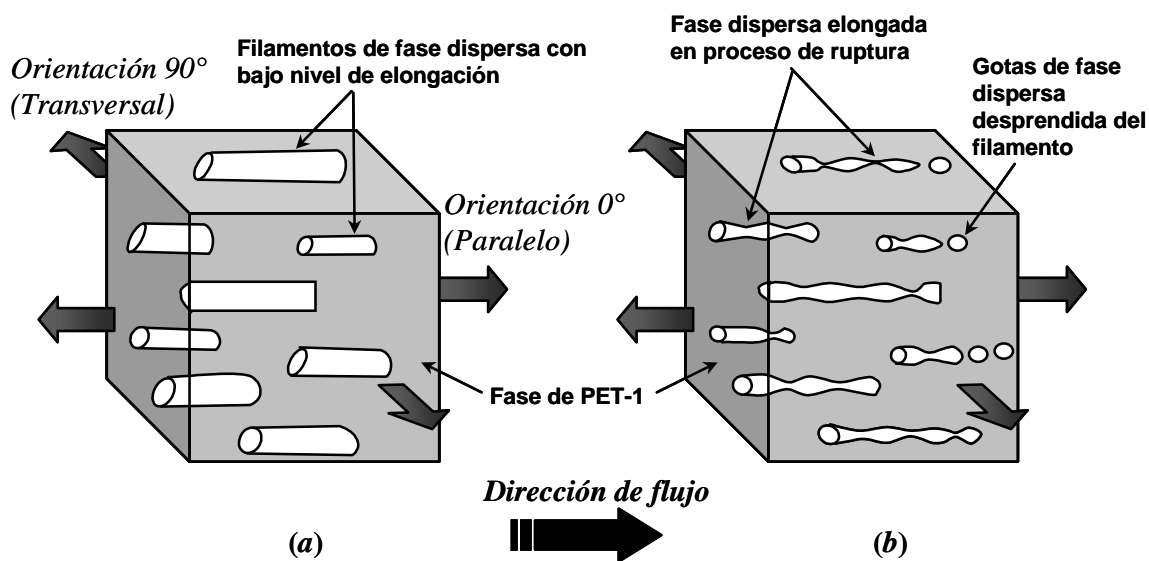


Figura 5.4.7: Esquema del mecanismo de *inestabilidad de menisco* sobre la fase dispersa en las mezclas PET/PHEB durante el desarrollo del flujo: (a) Al inicio y (b) en fase intermedia.

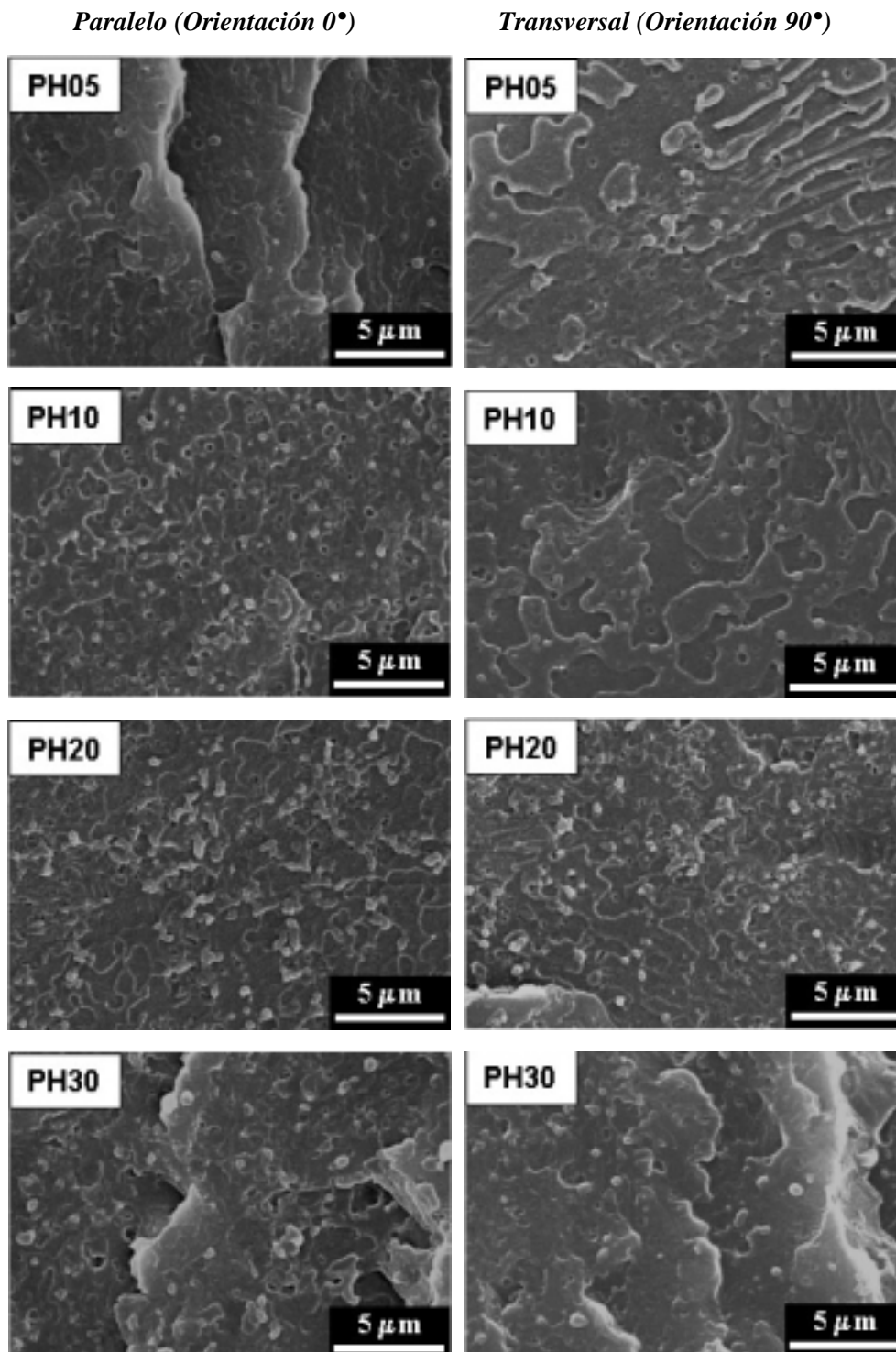


Figura 5.4.8: Microfotografías *SEM* a 6.000X de la superficie de fractura criogénica en la zona central de placas de mezcla PET/PHEB, en orientaciones paralela y transversal a la dirección de flujo de llenado.

5.4.3 RECAPITULACIÓN

La inspección de la morfología de fases por *SEM* de las mezclas ha ofrecido pruebas definitivas de la presencia de una fase dispersa en ambos sistemas de mezclas en todo el rango de composiciones estudiado, estableciéndose con ello de forma definitiva el carácter inmisible del PET-1 con ambas fases bisfenólicas. Ahora bien, el análisis detallado de la morfología de fases tanto en probetas halterio como placas inyectadas, indica que las características morfológicas resultantes son fuertemente dependientes de la geometría bajo la cual se desarrolla el flujo de llenado de la cavidad del molde, la orientación impuesta, la diferencia de viscosidades entre los componentes y composición de mezcla.

En las mezclas PET/PC, donde se estima que ambos componentes tienen viscosidades similares en el fundido de acuerdo a los resultados de *MVR*, se ha detectado una transición morfológica entre 10 y 20% de PC, tanto en las probetas halterios como placas. Para un contenido reducido de PC se identifica una “*textura globular*” con microdominios de PC que no llegan a superar los 0,4 μm . En cambio, a partir de un 20% de PC se observa claramente la presencia de una fase dispersa, cuyas características dependen marcadamente de la geometría donde se desarrolla el flujo de llenado, tal y como se describe a continuación:

- En las probetas, donde el campo de flujo por cizalla es más moderado y hay mayor posibilidad de relajación molecular, se detecta una dispersión de gotas con un tamaño que oscila entre 0,1 y 1,2 μm con cierto grado de descohesión, observándose la presencia de inclusiones de PET-1 en la fase dispersa de PC y microdominios de PC próximo a la interfase matriz-partículas grandes, atribuido a la preferencia citada de que el PET tiende a incorporarse más en la fase de PC que este último en el PET.
- En las placas se observa una morfología estratificada y orientada, como consecuencia de un flujo tipo “*fuelle*” intenso en el plano de la placa, desarrollado durante el llenado de la cavidad.

En las probetas halterio de las mezclas PET/PHEB es posible detectar una fase finamente dispersa con tamaños menores o iguales a 1 μm en función de la composición, sin que se llegue a observar coalescencia en la mezcla con mayor contenido de PHEB (PH30). Igualmente, en el caso de las placas se observa esta fina dispersión con la particularidad de una mayor densidad de partículas en la dirección paralela al flujo.

Dada la diferencia de viscosidades entre estos componentes de acuerdo a los valores de *MVR*, la fina dispersión resultante a pesar a la mayor inmisible entre los componentes (incluso superior a las mezclas PET/PC con más de 20% de PC), se atribuye a una elongación progresiva de filamentos de la fase de PHEB por la acción cizallante del PET-1, que finalmente alcanza un diámetro crítico que conlleva a la ruptura de éstos y formación de gotas, siguiendo un mecanismo de *inestabilidad de menisco*.

5.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al evaluar las propiedades mecánicas tradicionales en muestras inyectadas: *a tracción, flexión en tres puntos y Resistencia al Impacto (RI) pendular y por caída de dardo* evaluada en las placas.

5.5.1 COMPORTAMIENTO A TRACCIÓN

La Figura 5.5.1 muestra un grupo de curvas típicas tensión-deformación ingenieril o nominal (σ_n - ϵ) de ambos sistemas de mezclas estudiados a una velocidad movimiento de bastidor o de ensayo (V_b) donde fue posible medir la extensión hasta la ruptura mediante el videoextensómetro. En general se aprecia que todos presentan el comportamiento característico de un material polimérico dúctil con formación de cuello de estricción relativamente estable, ampliamente descrito en la literatura [49,117,118], de ahí que la **resistencia a la tracción** quede definida por la **tensión a la cedencia ingenieril o nominal** ($\sigma_{y,n}$).

Cabe mencionar que tanto en los polímeros puros como en las mezclas, el cuello se formó mostrando una estricción a $\approx 45^\circ$ respecto al eje de aplicación de la carga, típico de un mecanismo de deformación por bandas de cizalladura. Una vez formada la estricción se pudo apreciar un emblanquecimiento paulatino de la zona de proceso (cuello) a medida que era deformada, acompañado de un intenso calentamiento en el PET-1 y sus mezclas, más no así en el PC y PHEB. Este emblanquecimiento es asociado principalmente a un proceso de cristalización inducido deformación sobre el PET [13], lo cual puede ser verificado al observar que la ruptura no sobreviene por una caída abrupta en la tensión como ocurrió en el PC y PHEB (ruptura frágil), sino que procede por un proceso de formación de fibras que sufren un progresivo desgarró.

Cualitativamente, la adición de PC o PHEB al PET-1 parece aumentar tanto la $\sigma_{y,n}$ como la **tensión de flujo nominal** ($\sigma_{N,n}$) durante el *estiramiento en frío*, asociada a aquella que se registra en la región de *estabilización de la estricción*. Adicionalmente se puede observar cierto aumento aparente de la **deformación a la ruptura** (ϵ_b), lo que implicaría un incremento aparente de la tenacidad (área bajo la curva).

Con la finalidad de presentar un análisis coherente de los parámetros obtenidos a partir de los ensayos, se ha estructurado esta sección en diferentes apartados de acuerdo a las etapas características de la curva σ_n - ϵ . No obstante, antes de iniciar dicho análisis se ha considerado pertinente hacer algunas consideraciones generales sobre la V_b y la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) “real” durante el ensayo. En el caso de los ensayos de tracción, si bien V_b permanece constante durante todo el ensayo, a excepción de los instantes iniciales debido a la inercia de la máquina, la $\dot{\epsilon}$ “real” que de ésta podría definirse no lo es, tal y como se muestra en la Figura 5.5.2.

Al representar la variación de la extensión de las marcas ópticas usadas como referencia por el videoextensómetro (d) en función del tiempo en cada instante del ensayo (t) (Figura 5.5.2), la relación lineal esperada sólo se presenta una vez se ha formado la estricción y procede el *estiramiento en frío*, región donde la velocidad de deformación calculada a partir de la pendiente de esta zona ($\dot{\epsilon}$) coincide con la calculada de forma aproximada a partir de V_b y la longitud de la

sección transversal constante (L_0) de la probeta halterio tomada como referencia y que es designada como **velocidad de deformación nominal** ($\dot{\epsilon}_n$). Pevio a la estricción, la pendiente de la curva $d-t$ aumenta progresivamente desde el inicio del ensayo hasta alcanzar repentinamente la zona de proporcionalidad lineal, presentando un valor de $\dot{\epsilon}$ menor al $\dot{\epsilon}_n$.

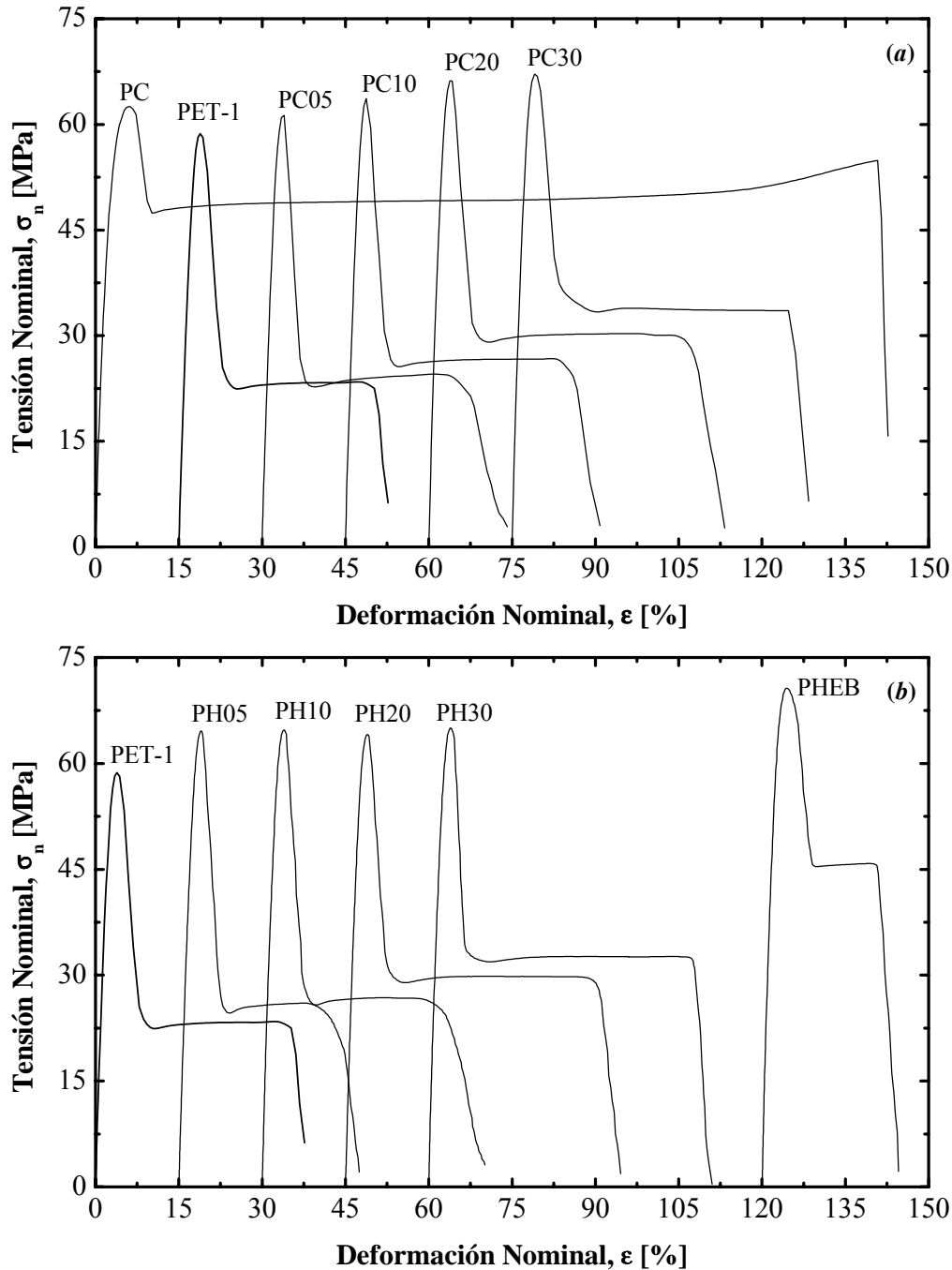


Figura 5.5.1: Curvas tensión-deformación ingenieriles típicas obtenidas a una velocidad de bastidor (V_b) de 250 mm/min y 23°C, para las diferentes composiciones de mezclas de (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

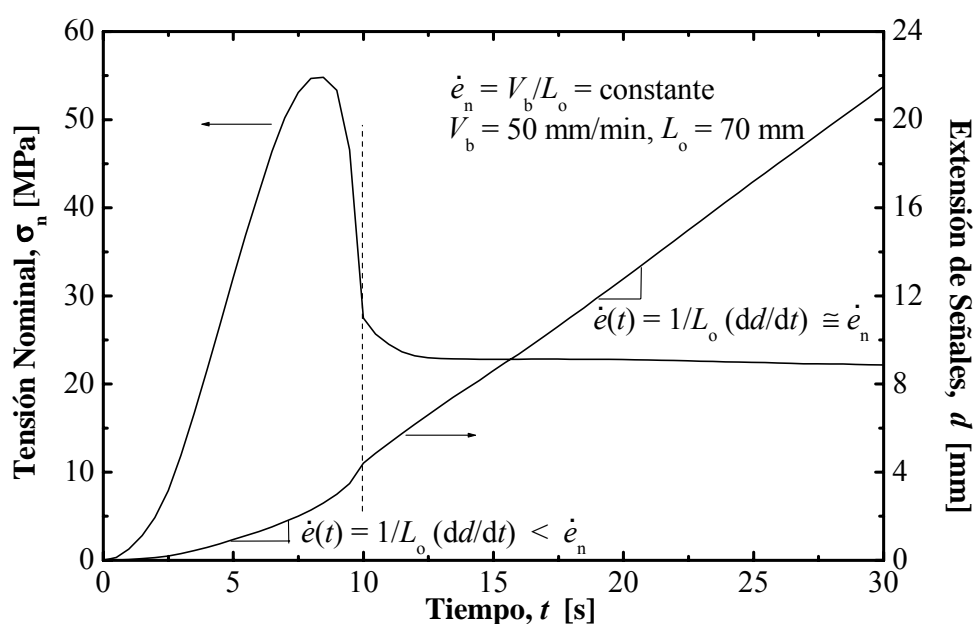


Figura 5.5.2: Variación del tensión nominal y extensión de las señales ópticas con el tiempo durante un ensayo a tracción del PET-1. Velocidad del bastidor (V_b): 50 mm/min.

Teniendo en cuenta lo anterior, se ha considerado realizar la estimación de $\dot{\epsilon}$ para cada punto ó zona característica de la curva σ_n - ϵ , a partir del cálculo de la pendiente puntual de la curva d - t para así realizar las respectivas correlaciones con las propiedades mecánicas del material, siendo los valores obtenidos para todas las composiciones de mezclas resumidos en el Anexo D1 (Tablas D.1 a D.3).

A) REGIÓN ELÁSTICA

De acuerdo a los resultados obtenidos (Figura 5.5.3 y Tabla D.4 del Anexo D2), la diferencia entre el **módulo elástico o de Young** (E) del PET-1 y del PC no superan el 5%, mostrando el PC mayores valores a partir de 25 mm/min. Por el contrario, en el caso del PHEB, éste siempre es superior al del PET-1, con una diferencia que llega a alcanzar hasta un 15%.

En un principio, cabría esperar que la incorporación de una segunda fase al PET-1 con un E similar, no conduzca a variaciones importantes en este parámetro. Sin embargo, se puede apreciar un aumento con el contenido de PC en el rango de composiciones estudiado (Figura 5.5.3a) y sorprendentemente alcanzan valores mayores al mostrando por el PC, particularmente a menores V_b , lo que define a una desviación positiva apreciable (marcado sinergismo) de la “Ley Aditiva de Mezcla” (LAM). La misma desviación se puede observar para las mezclas PET/PHEB, aunque no tan marcada, pero sí más sensible con la velocidad de sollicitación aplicada (Figura 5.5.3b).

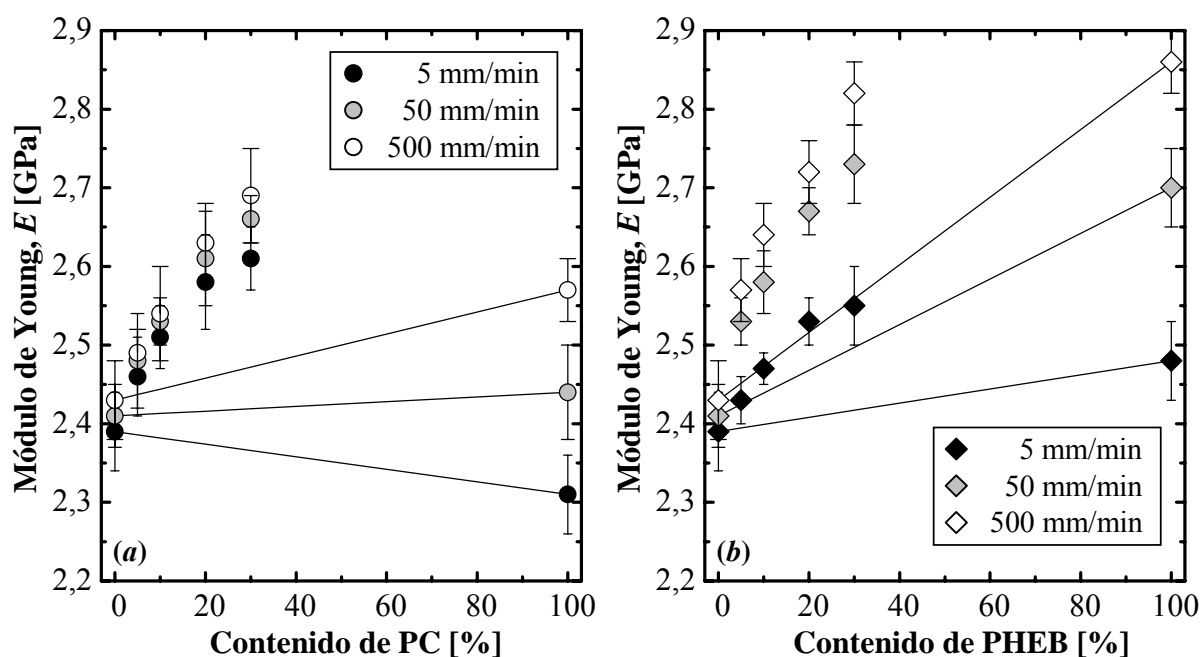


Figura 5.5.3: Variación del módulo de Young (E) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

En los escasos trabajos publicados sobre el estudio de propiedades mecánicas de mezclas PET/PC y afines, se plantea que el E tiende a aumentar si hay miscibilidad mientras que parece decaer si hay miscibilidad parcial o inmiscibilidad; sin embargo, Martínez *et al.* [42] indican que resulta sorprendente encontrar que la mayoría de valores estén por encima de los de ambos componentes puros. Cuando se produce una desviación positiva en el E de las mezclas pero manteniéndose por debajo del mayor de los módulos de los componentes puros, se atribuye a que el material con mayor E está contribuyendo como un elemento rigidizante de la mezcla.

En el caso de una desviación positiva con las características aquí obtenidas se ha explicado como una consecuencia de fuertes interacciones entre los componentes [38,39] provocadas por las reacciones de transesterificación, descartándose cualquier contribución de una fase cristalina como elemento rigidizante dada las bajas cristalinidades obtenidas en las mezclas estudiadas.

En la Figura 5.5.4 se puede apreciar la dependencia lineal que se presenta entre E y el logaritmo de la velocidad de deformación imperante en el rango elástico ($\dot{\epsilon}_0$). Destaca que el comportamiento se ve influenciado apreciablemente dependiendo del segundo componente dispersado, siendo el PHEB el que muestra una mayor influencia y que queda evidenciado al comparar el “factor de sensibilidad” (m_E , pendiente de la recta) que se presenta en la Tabla 5.5.1

Tras las evidencias del carácter multifásico obtenidas, el incremento de E explicado en término de fuertes interacciones entre los componentes indica que juega un papel importante el balance entre adhesión interfacial, morfología de la mezcla y extensión de la transesterificación, todos ellos función de la naturaleza y contenido de la fase dispersa [38-40]. De esta forma, sería

razonable pensar que la formación de copolímeros, preferentemente ubicado en la intercara de las fases, promovería una compatibilidad mecánica al menos a bajas deformaciones para el tipo de sollicitación impuesta.

Adicionalmente, en dicho balance parece existir una contribución importante de la morfología de la fase dispersa. Se observa en la Tabla 5.5.1 que las mezclas PC05 y PC10 muestran una sensibilidad (m_E) muy similar a la observada en el PET-1, en cambio las mezclas PC20 y PC30 manifiestan un aumento de dicha sensibilidad con un mayor contenido de PC, pudiéndose verificar que m_E sigue una leve desviación negativa de la LAM. Lo anterior plantea que a un contenido menor o igual a 10% de PC domina el comportamiento de la matriz de PET-1, posiblemente como consecuencia de que la fase dispersa sólo forma microdominios que no alteran apreciablemente el comportamiento de ésta; mientras que si supera dicho contenido tiende a existir una mayor influencia de la fase dispersa de PC que ahora presenta partículas con diámetros de hasta 1,0-1,2 μm .

En las mezclas PET/PHEB en las cuales fue identificada con claridad una fase dispersa con un tamaño entre 0,5-1,0 μm , se observa que los cambios en m_E son más marcados al aumentar el contenido de PHEB y se corroboró que sigue una fuerte desviación positiva de la LAM, lo que sugiere que el efecto del aumento E en estas mezclas no sólo es una consecuencia de que el PHEB actúa como un elemento rigidizante por su mayor E , sino que hay un peso importante del balance alcanzado entre morfología de fase y adhesión interfacial para estos niveles bajos de deformación.

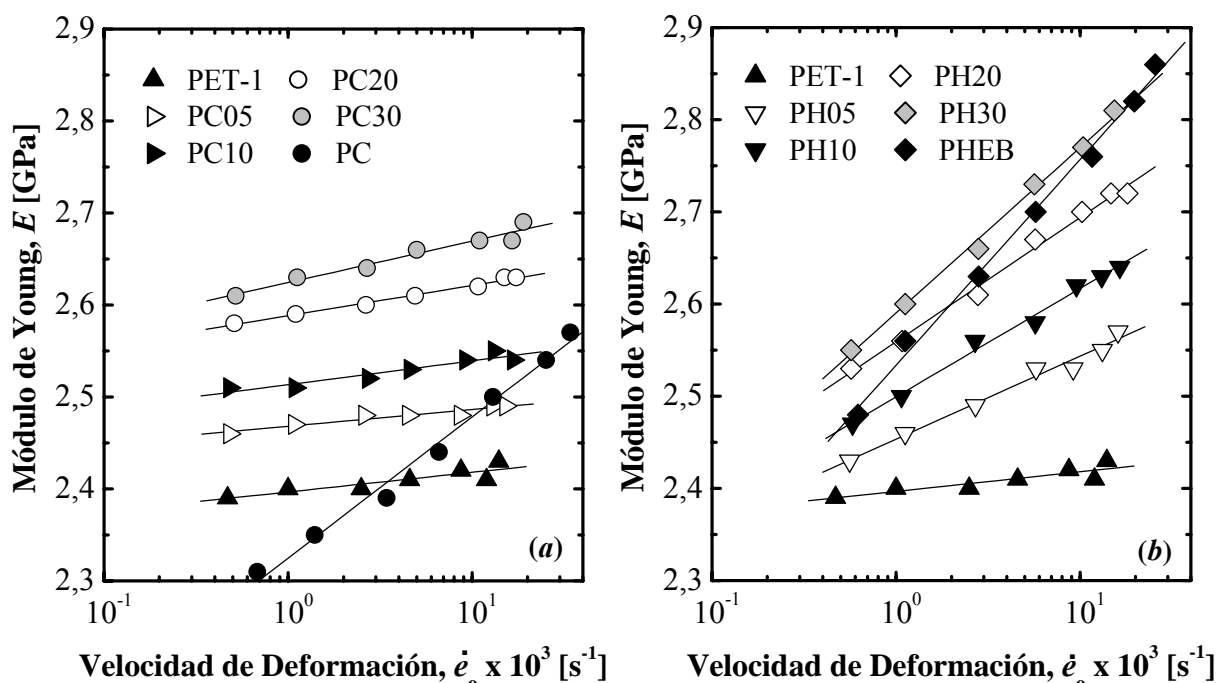


Figura 5.5.4: Variación del módulo de Young (E) con la velocidad de deformación estimada en el rango elástico lineal ($\dot{\epsilon}_0$): (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan ajustes lineales semilogarítmicos.

Tabla 5.5.1: Parámetros obtenidos del ajuste lineal de la variación del módulo de Young (E) con la velocidad de deformación estimada en el rango elástico lineal ($\dot{\epsilon}_0$).

Material	$E = m_E \log(\dot{\epsilon}_0 \times 10^3) + b_E$		
	$m_E \times 10^3$ [GPa]	b_E [GPa]	R^2
PET-1	21 ± 5	$2,397 \pm 0,004$	0,797
<i>Mezclas PET/PC:</i>			
PC05	18 ± 3	$2,468 \pm 0,002$	0,920
PC10	26 ± 4	$2,513 \pm 0,003$	0,899
PC20	33 ± 2	$2,588 \pm 0,001$	0,990
PC30	45 ± 4	$2,624 \pm 0,004$	0,957
PC	154 ± 7	$2,325 \pm 0,007$	0,989
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>			
PH05	90 ± 5	$2,453 \pm 0,005$	0,983
PH10	118 ± 5	$2,499 \pm 0,004$	0,992
PH20	135 ± 6	$2,559 \pm 0,005$	0,992
PH30	180 ± 5	$2,590 \pm 0,004$	0,997
PHEB	223 ± 7	$2,533 \pm 0,007$	0,995

B) PUNTO DE CEDENCIA

En la Figura 5.5.5 se presenta la variación de la **tensión a la cedencia verdadera** ($\sigma_{y,v}$) estimada bajo la hipótesis de variación de volumen de la zona deformada despreciable [50,51], en función del contenido nominal de segunda fase añadida (véase determinación y valores en el Anexo D3).

Tal y como se había indicado con anterioridad y coincidiendo con otros autores [27,37-40], se observa que la $\sigma_{y,v}$ del PET-1 aumenta con la adición de PC y PHEB, aunque su comportamiento con la composición de mezcla para ambos sistemas difiere entre sí, indistintamente de la V_b aplicada. Dicho aumento estaría en concordancia con la mayor rigidez observada; no obstante, si bien se describe una desviación positiva de la LAM, se presenta un máximo en torno a un contenido de 20 y 10% del segundo componente para las mezclas PET/PC y PET/PHEB, respectivamente.

El modelo semiempírico de LAM ha sido empleado por su sencillez como un método indirecto para estimar el grado de transferencia de tensiones entre las fases, ya que de una manera u otra involucra la influencia de la adhesión interfacial. De existir una transferencia óptima de tensiones y si ambas fases están sometidas a las mismas condiciones de deformación, se obtendría que la respuesta del sistema para $\sigma_{y,v}$ seguiría la LAM. Las desviaciones que puede presentar dicho modelo pueden venir determinadas por la modificación de la composición y características geométricas de la interfase, así como la geometría de fase dispersa, repercutiendo en la efectividad de la transmisión de tensiones entre las fases constituyentes del sistema [10].

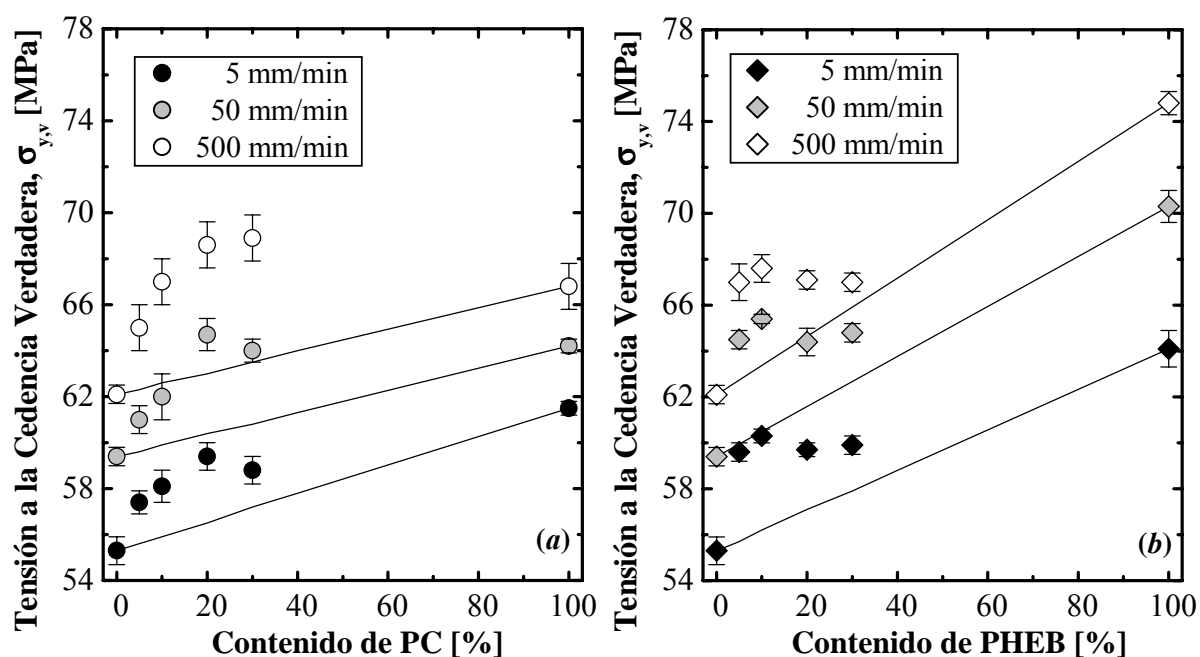


Figura 5.5.5: Variación de la tensión a la cedencia verdadera ($\sigma_{y,v}$) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

Según las evidencias obtenidas mediante *Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)* (véase Sección 5.4.1A), alrededor de un 20% de PC en las mezclas se presentan cambios importantes en las características geométricas de la fase dispersa coincidiendo con la obtención del máximo local de $\sigma_{y,v}$. Por el contrario, las mezclas PET/PHEB mostró cambios morfológicos menos marcados en función de la composición de la mezcla (véase Sección 5.4.1B), lo que pudiera ser uno de los factores que contribuyen a que en estas mezclas se presenten valores similares de $\sigma_{y,v}$ para todas las composiciones.

Con relación a la dependencia con la velocidad de deformación en el *punto de cedencia* ($\dot{\epsilon}_y$) y teniendo presente la formación de una estricción a 45° del eje de aplicación de la carga, se ha aplicado el *modelo de Eyring* (véase Sección 2.3.1A). Dicho modelo intenta describir el fenómeno de cedencia como un proceso activado tanto por temperatura como por $\dot{\epsilon}_y$, definiendo una **energía de activación** (ΔE^* , asociada a la sensibilidad térmica del proceso) y un **volumen de activación** (V^* , relacionado con la facilidad de inicio y sensibilidad a la velocidad de deformación del proceso) [23,118].

Tras realizar las representaciones gráficas requeridas (Figura D.1 del Anexo D4) se puede observar que los sistemas PET/PC se ajustan al modelo propuesto obteniéndose buenos coeficientes de regresión (Tabla 5.5.2); en cambio las mezclas PET/PHEB muestran cierta desviación para altos valores de $\dot{\epsilon}_y$ (V_b de 250 y 500 mm/min), por lo que también se citan los V^* obtenidos al excluir los puntos asociados a dichas V_b . Dicha desviación puede venir dictada por un calentamiento adiabático para este sistema a estas velocidades de sollicitación al iniciarse la

Tabla 5.5.2: Valores del ajuste de los datos experimentales al *modelo de Eyring* determinados a 23°C

Material	Pendiente x 10 ³ [MPa/K]	Punto de Intersección x 10 ³ [MPa/K]	Coefficiente de Regresión Lineal, R ²	Volumen Molar de Activación, v* x 10 ³ [m ³ /mol]	Volumen de Activación, V* [nm ³]
PET-1	13,1 ± 0,4	228 ± 1	0,993	2,9 ± 0,1	4,9 ± 0,2
<i>Mezclas PET/PC:</i>					
PC05	14,7 ± 0,6	238 ± 1	0,991	2,6 ± 0,1	4,3 ± 0,2
PC10	17,1 ± 0,9	248 ± 2	0,987	2,2 ± 0,1	3,7 ± 0,2
PC20	16,9 ± 0,6	254 ± 1	0,992	2,27 ± 0,08	3,8 ± 0,2
PC30	18,9 ± 0,7	257 ± 1	0,994	2,03 ± 0,07	3,4 ± 0,1
PC	9,5 ± 0,4	237 ± 1	0,991	4,0 ± 0,2	6,7 ± 0,3
<i>Mezclas PET/PHEB: ^a</i>					
PH05	15 ± 1	248 ± 2	0,980 (0,994)	2,5 ± 0,2 (2,2 ± 0,1)	4,2 ± 0,3 (3,6 ± 0,2)
PH10	15 ± 1	251 ± 2	0,976 (0,991)	2,5 ± 0,2 (2,1 ± 0,1)	4,1 ± 0,3 (3,5 ± 0,2)
PH20	15 ± 1	248 ± 2	0,972 (0,988)	2,6 ± 0,2 (2,2 ± 0,2)	4,2 ± 0,3 (3,6 ± 0,2)
PH30	15 ± 1	248 ± 3	0,970 (0,991)	2,5 ± 0,2 (2,1 ± 0,1)	4,2 ± 0,3 (3,5 ± 0,2)
PHEB	21,5 ± 0,7	280 ± 1	0,995	1,78 ± 0,05	3,0 ± 0,1

a: Valores entre paréntesis corresponden al ajuste excluyendo las velocidades de bastidor de 250 y 500 mm/min.

cedencia del sistema, lo cual podría ser atribuido al hecho de que el PHEB tiende a tener una contribución viscosa ($\tan \delta$) mayor que el PET-1 (éste último similar al PC) de acuerdo a los ensayos de *DMTA* (véase Sección 5.2.4B).

Una lectura general de acuerdo con el modelo permite establecer que la fase dispersa en las mezclas está constituida por un polímero que presenta una flexibilidad molecular inferior a la del PET-1. No obstante, los valores de V^* en las mezclas para ambos sistemas (Tabla 5.5.2) sugieren que hay una ganancia en la movilidad molecular del sistema respecto al PET-1.

En detalle se puede observar que el PC a pesar de presentar un V^* superior al PET-1, en las mezclas PET/PC este parámetro disminuye con el contenido de PC, lo que indicaría que este último promueve una mayor sensibilidad de la **resistencia a la tracción** ($\sigma_{y,v}$) con $\dot{\epsilon}_y$, y por tanto, que el número umbral de segmentos de cadena para que se inicie el proceso de cedencia disminuye. En cambio, en las mezclas PET/PHEB los valores de V^* son similares independientemente del contenido de PHEB y, que a diferencia del PC, el PHEB presenta un valor inferior al PET-1 propiciando su disminución de V^* en las mezclas.

No es fácil establecer una correlación entre V^* y características particulares de la estructura del sistema polimérico [23], más aún tratándose de sistemas con una amplia diversidad de modificaciones estructurales como consecuencia de la transesterificación y de naturaleza bifásica. Lo anterior ya se hace evidente al comparar las diferencias de V^* entre el PET-1, PC y

PHEB: si se interpreta V^* como “el número umbral de cadenas para que se inicie el proceso de cedencia” [117-121], resulta coherente que el PC con mayor V^* presente $\sigma_{y,v}$ superiores al PET-1; sin embargo, el PHEB, que presenta un V^* menor, exhibe los mayores valores de $\sigma_{y,v}$.

Lo anterior tal vez permite considerar una reinterpretación física de lo que significa el V^* , planteando la posibilidad de que el mismo no se limita sólo a evaluar una condición de inicio de la cedencia en términos moleculares, si no más bien como parámetro dimensional que caracteriza un volumen de proceso una vez iniciada la cedencia (flujo), lo que puede revertirse en la mayor o menor sensibilidad con la velocidad de deformación.

Otro de los parámetros evaluados en esta región ha sido la **deformación a la cedencia** (ϵ_y), cuyos valores se presentan en la Tabla D.7 del Anexo D4. En el caso de las mezclas PET/PC se presenta cierto incremento al aumentar el contenido de segunda fase, describiendo una desviación negativa de la LAM, similar al encontrado por Chen y Birley [27], y que se ve acentuada para bajas velocidades de sollicitación (Figura 5.5.6a). En cambio, la adición de PHEB al PET-1 tiende a aumentar en menor grado ϵ_y que el PC e incluso a altas V_b prácticamente no hay influencia de la composición (véase Figura 5.5.6b), observándose un cambio de nula a desviación levemente positiva de la LAM con la disminución de V_b .

La tendencia observada para ambos sistemas de mezcla resulta inesperada teniendo presente que tanto E como σ_y (sin que se presente una disminución del rango elástico respecto al PET-1), e incluso propiedades como HDT y *Temperatura Vicat*, indican un aumento de la rigidez del sistema, por lo que la presencia del segundo componente parece estar controlando y favoreciendo la deformabilidad del sistema.

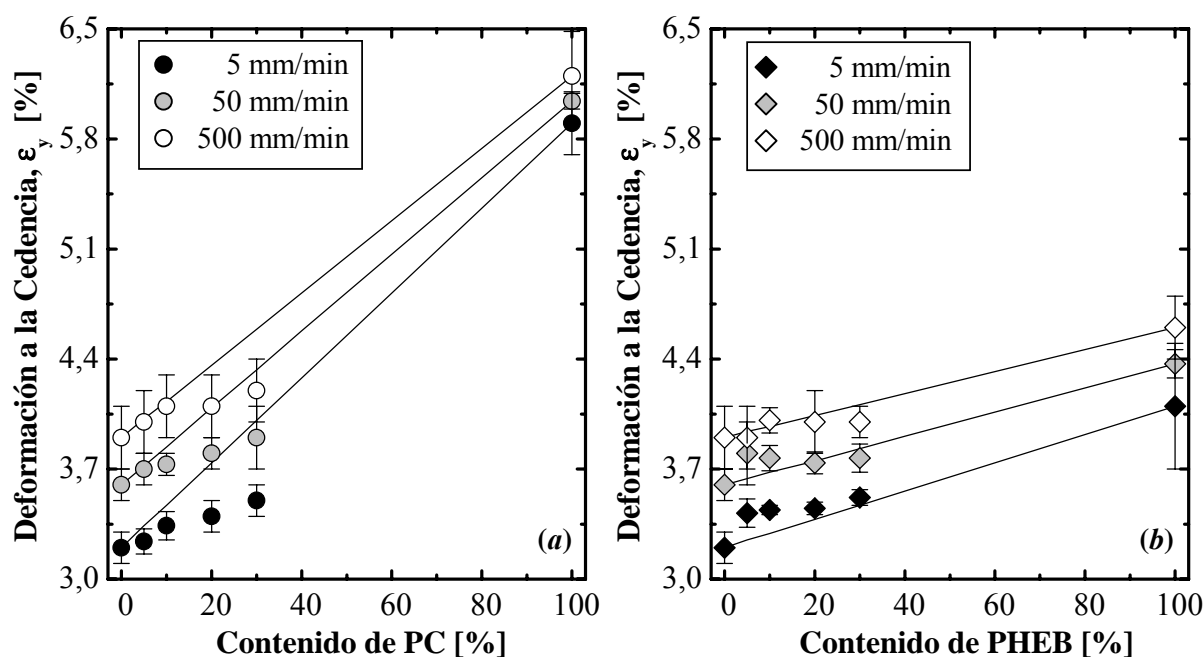


Figura 5.5.6: Variación de la deformación a la cedencia (ϵ_y) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

Si bien el PC muestra la menor sensibilidad a la velocidad de deformación aplicada (menor m_y) (Figura 5.5.7 y Tabla 5.5.3), las mezclas PET/PC presentan una sensibilidad similar a la del PET-1 salvo la composición PC10, indicando nuevamente que en torno a esta composición debe existir una transición importante en las propiedades. En cambio en las mezclas PET/PHEB se observa que todas las composiciones muestran valores de ϵ_y que tienden a converger a altas velocidades de $\dot{\epsilon}_y$ (a excepción de PH05) y que la sensibilidad de las mismas, además de ser similares entre si, se encuentra entre la de los componentes puros.

Al considerar en detalle la influencia de $\dot{\epsilon}_y$ las diferencias en el comportamiento entre ambos sistemas de mezclas no serían del todo explicadas sólo con el argumento de que la matriz domina el proceso de deformación hasta alcanzar cedencia. Para un mismo contenido de PET-1 en una mezcla, la naturaleza y morfología de la fase dispersa condicionaría la activación de los fenómenos de relajación molecular frente a la velocidad con que se aplica sollicitación mecánica, influyendo en la extensión de los movimientos cooperativos que controlan la deformabilidad del conjunto matriz-fase dispersa. Indudablemente, esto se encontraría ligado al campo de deformaciones y tensiones generado en el sistema como consecuencia de la particular morfología y adhesión interfacial de cada sistema de mezcla.

Otro parámetro considerado de interés por su contribución en el proceso de fractura de estos sistemas es la **densidad de energía consumida hasta el punto de cedencia** (u_y), cuya dependencia con la composición del sistema y la velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}_y$) se representan en las Figuras 5.5.8 y 5.5.9, respectivamente (véase valores en el Anexo D4).

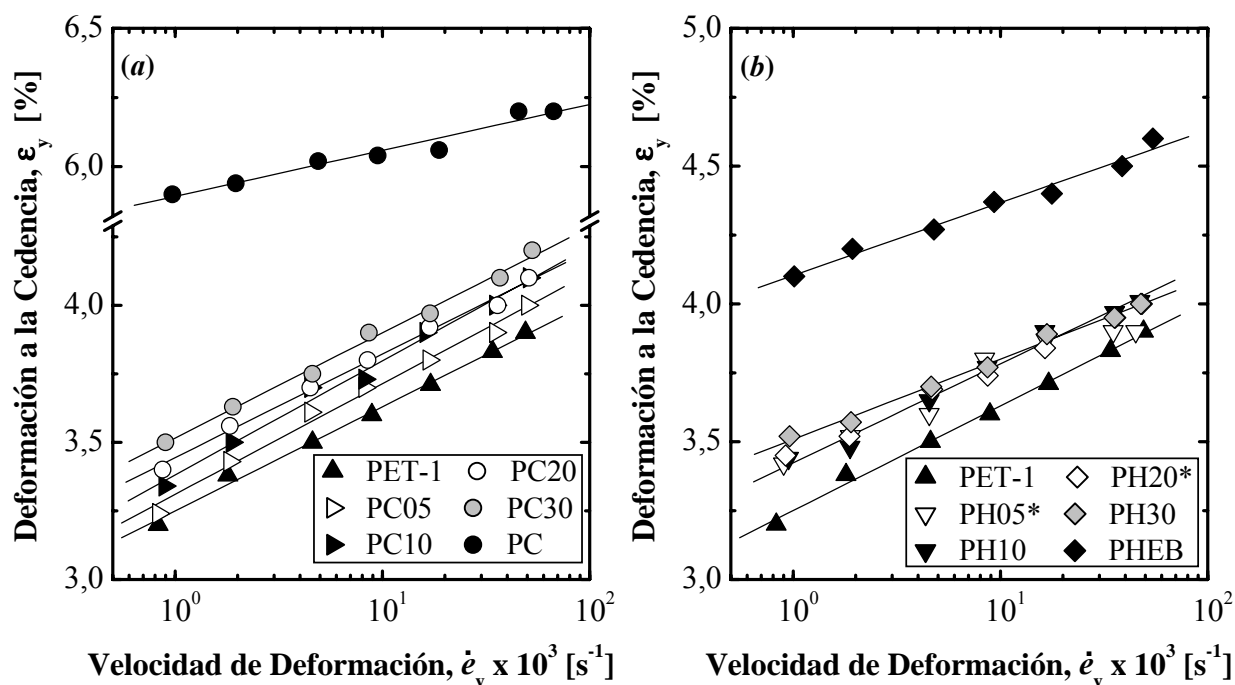
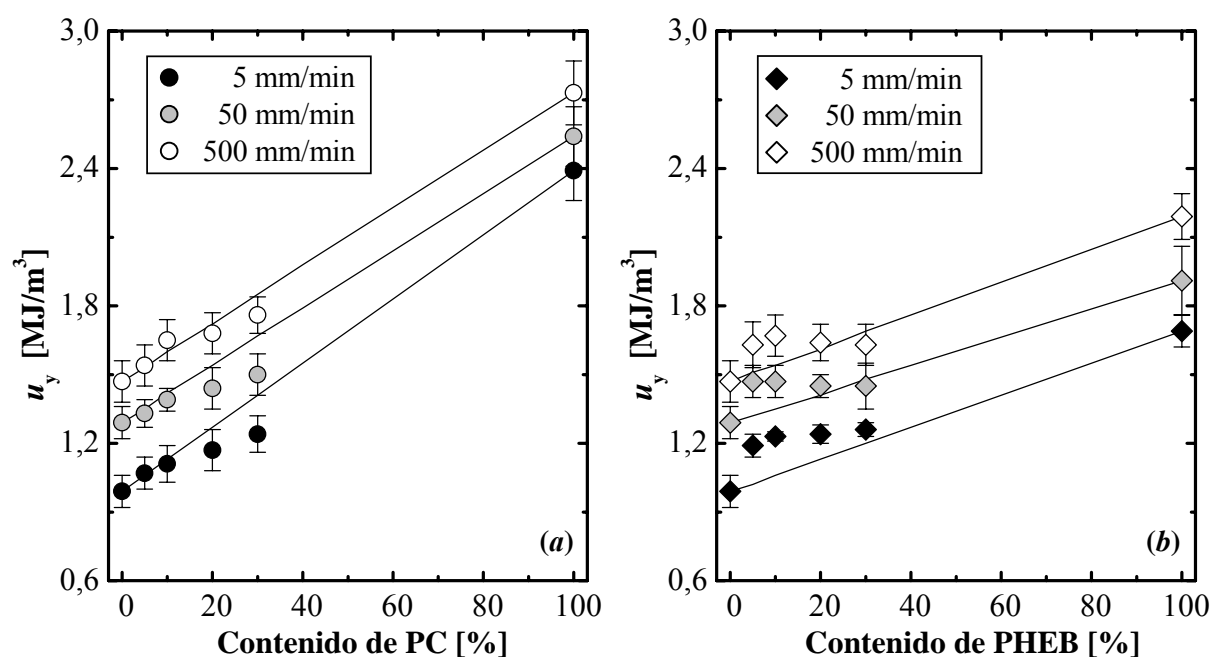


Figura 5.5.7: Variación de la deformación a la cedencia (ϵ_y) con la velocidad de deformación en dicho punto ($\dot{\epsilon}_y$): (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan ajustes lineales semilogarítmicos (el asterisco en la leyenda indica que no se muestra el ajuste para dicha composición).

Tabla 5.5.3: Parámetros obtenidos del ajuste lineal de la variación de la deformación a la cedencia (ϵ_y) con la velocidad de deformación en dicho punto ($\dot{\epsilon}_y$).

Material	$\epsilon_y = m_y \log(\dot{\epsilon}_y \times 10^3) + b_y$		
	$m_y \times 10^2$ [%]	b_y [%]	R^2
PET-1	38 ± 1	$3,25 \pm 0,01$	0,995
<i>Mezclas PET/PC:</i>			
PC05	40 ± 2	$3,31 \pm 0,02$	0,989
PC10	42 ± 2	$3,38 \pm 0,02$	0,990
PC20	38 ± 2	$3,44 \pm 0,01$	0,994
PC30	38 ± 2	$3,52 \pm 0,01$	0,994
PC	17 ± 2	$5,89 \pm 0,02$	0,957
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>			
PH05	30 ± 3	$3,44 \pm 0,03$	0,945
PH10	36 ± 2	$3,42 \pm 0,02$	0,986
PH20	32 ± 1	$3,45 \pm 0,01$	0,995
PH30	29 ± 1	$3,51 \pm 0,01$	0,993
PHEB	26 ± 2	$4,10 \pm 0,02$	0,979

**Figura 5.5.8:** Variación de la densidad de energía a la cedencia (u_y) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

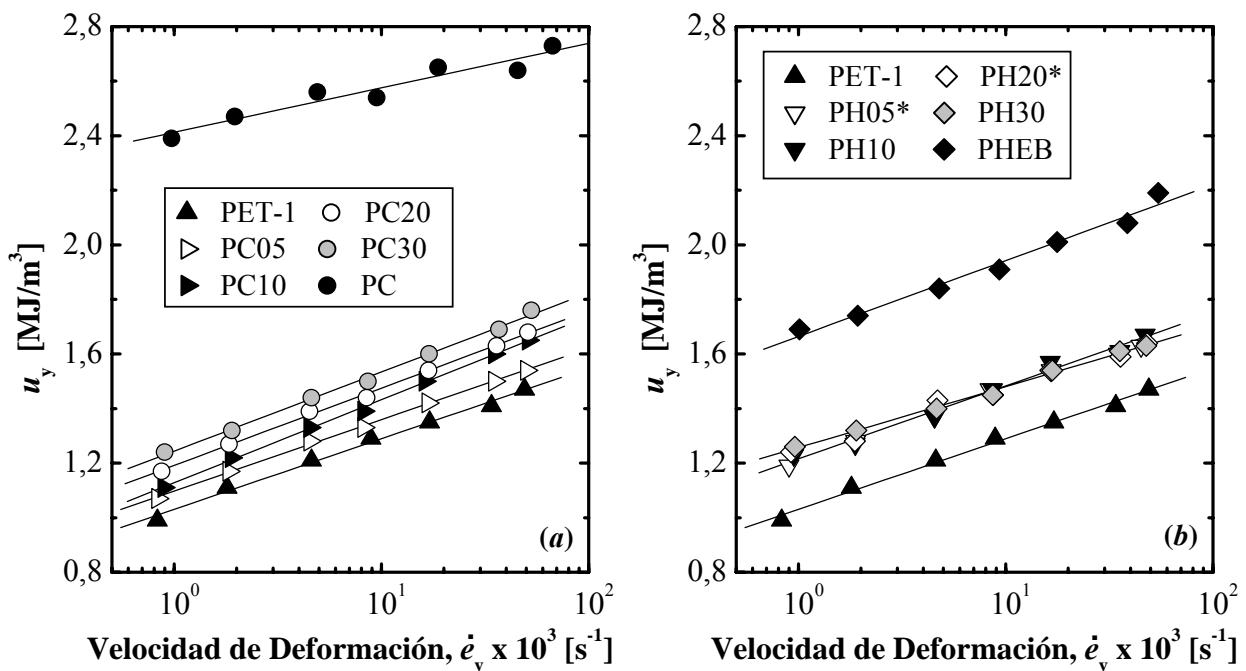


Figura 5.5.9: Variación de la densidad de energía a la cedencia (ϵ_y) con la velocidad de deformación en dicho punto ($\dot{\epsilon}_y$): (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan ajustes lineales semilogarítmicos (el asterisco en la leyenda indica que no se muestra el ajuste para dicha composición).

En general, se puede observar que las tendencias para este parámetro en función de la composición y $\dot{\epsilon}_y$ en las mezclas PET/PC es similar a las observadas para ϵ_y , siguiendo la LAM hasta al menos un 20% de PC en la mezcla. Por su parte, las mezclas PET/PHEB, aunque parecen mostrar similitudes en la tendencia seguida por ϵ_y , la variabilidad observada se asemeja a la exhibida por $\sigma_{y,v}$, indicando una mayor contribución a este factor energético de los efectos tensionales que deformacionales.

El aumento en u_y para ambos sistemas con $\dot{\epsilon}_y$, sugiere que las fases bisfenólicas incorporadas al PET-1 pudieran potenciar el desarrollo de una zona plástica mayor en la punta de una grieta o entalla, favoreciendo el comportamiento elastoplástico del sistema, sobre todo a altas velocidades de sollicitación mecánica (ej. impacto). No obstante, no hay que olvidar que pueden existir cambios importantes en los micromecanismo de deformación imperantes en función de la velocidad y tipo de sollicitación mecánica impuesta.

C) ESTIRAMIENTO EN FRIO: INICIO Y ESTABILIZACIÓN DE LA ESTRICCIÓN

Si bien la **tensión de flujo nominal o ingenieril** ($\sigma_{N,n}$) se mantiene aproximadamente constante durante esta etapa, al considerar la sección transversal real o mínima se presenta un incremento paulatino durante la etapa de propagación del cuello, consecuencia de un progresivo *endurecimiento por deformación*.

Si se asume que la deformación procede a volumen constante, es posible construir las curvas tensión-deformación verdadera como las presentadas en la Figura 5.5.10, de acuerdo al

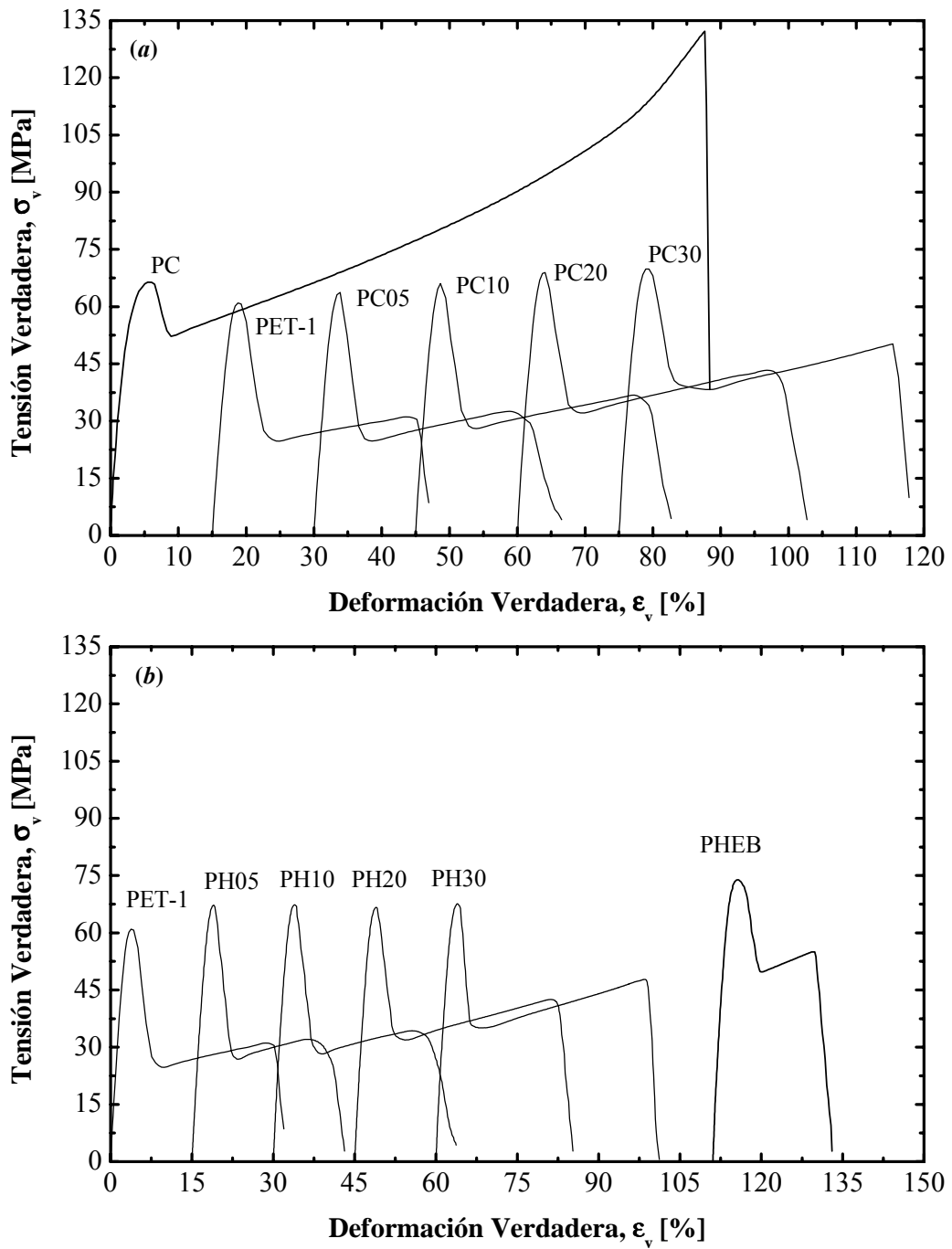


Figura 5.5.10: Curvas tensión-deformación verdaderas obtenidas a una velocidad de bastidor (V_b) de 250 mm/min y 23°C, para las diferentes composiciones de mezclas de (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

procedimiento descrito en la Anexo D3. Se debe mencionar que dadas las características morfológicas de las mezclas, se pudiera presentar un micromecanismo de deformación que modificaría el volumen asociado al proceso (ej. posible cavitación), por lo que la suposición de “volumen constante” puede quedar invalidada; no obstante, puede emplearse como una buena aproximación a la tensión verdadera. Así, con el fin de establecer posibles correlaciones con $\sigma_{y,v}$ se hará referencia a la **tensión de inicio de flujo verdadera** ($\sigma_{N,v}$).

Tal y como se observa en la Figura 5.5.11 (y Tabla D.9 del Anexo D5) los valores de $\sigma_{N,v}$ aumentan a medida que se incorpora un mayor contenido de PC o PHEB a las mezclas, mostrando una tendencia aproximadamente lineal con la composición de mezcla que sigue la LAM hasta un 10% de fase dispersa, a partir de donde se presenta una ligera desviación positiva. Esto sugiere que la fase dispersa en ambos sistemas tiene una importante influencia durante los procesos de deformación plástica extensiva.

Sin embargo, la dependencia con V_b es compleja, ya que para un V_b de 50 mm/min los valores de $\sigma_{N,v}$ tienden a ser inferiores a los obtenidos a 5 y 500 mm/min. Este peculiar comportamiento se ve mejor ilustrado en la Figura 5.5.12 donde se observa que el PET-1 y casi todas las composiciones de mezclas no siguen una relación lineal, sino que muestran un mínimo a valores $\dot{\epsilon}_N$ intermedios dentro el rango evaluado y que no es detectado en el PC y PHEB.

Un comportamiento similar fue citado por Ward [221], estableciendo que a muy bajas $\dot{\epsilon}_N$ es posible observar un aumento en σ_N con el incremento de ésta, pero que a partir de cierta velocidad hay una caída en la tensión como consecuencia de que una vez superado el punto de

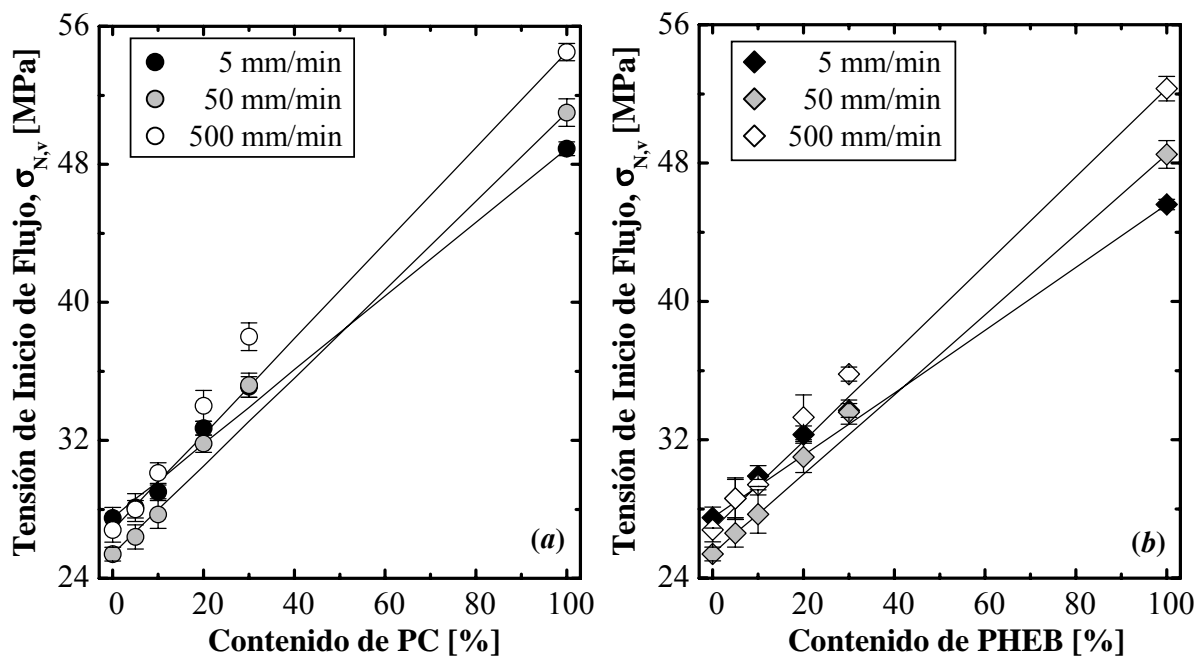


Figura 5.5.11: Variación de la tensión de inicio de flujo verdadera ($\sigma_{N,v}$) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

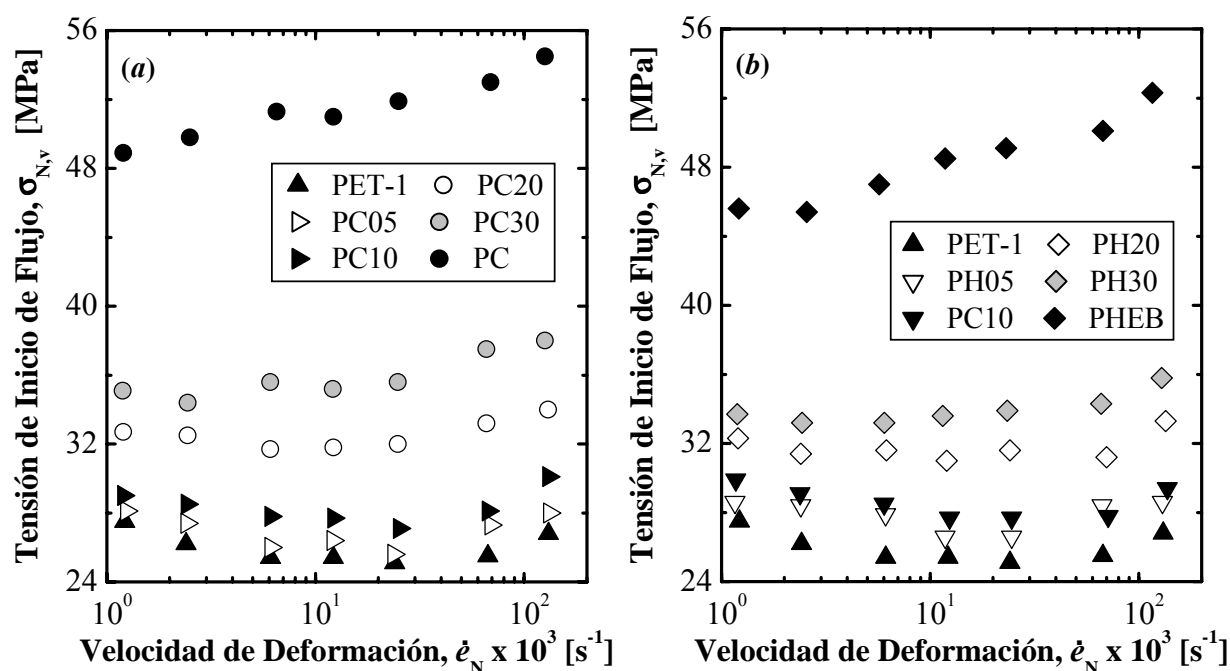


Figura 5.5.12: Variación de la tensión de inicio de flujo verdadera ($\sigma_{N,v}$) con la velocidad de deformación en dicho punto ($\dot{\epsilon}_N$): (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

cedencia, la rapidez del ensayo no permite disipar el calor generado por un *calentamiento viscoso* localizado en la zona de proceso, por lo que el aumento de la temperatura reduce la carga necesaria para la propagación del cuello.

No obstante, no hace referencia al fenómeno de cristalización inducida por deformación (proceso exotérmico) característico en un PET amorfo [13], que debería estar jugando un papel importante durante la deformación plástica extensiva. Este aspecto pudiera considerarse como un factor que contribuiría a que las composiciones con mayor contenido de fase dispersa (20 y 30% en peso), exhibiesen con menor claridad el mínimo en $\sigma_{N,v}$ como consecuencia de un efecto “reforzante” combinado del proceso de cristalización bajo deformación que presentaría la matriz y la presencia de fase dispersa.

El **grado de estricción** alcanzado como consecuencia del *reblandecimiento por deformación* que ocurre una vez superada la cedencia pudiera ser cuantificado evaluando la relación $\sigma_{N,n}/\sigma_{y,n}$ (Tabla 5.5.4). Es importante acotar que todos los polímeros amorfos en estado vítreo presentan este reblandecimiento, aunque en una sollicitación a tracción se orientan rápidamente y endurecen, por lo que el grado de disminución de la tensión una vez superada la cedencia, pudiera ser un indicador del potencial de orientación de las cadenas y endurecimiento por deformación [51,117,119].

Los resultados obtenidos muestran que a partir de un 10% en peso del segundo componente en ambos sistemas, se presenta una reducción en su capacidad de reblandecimiento (aumento de dicha relación), comparado con PET-1. Lo anterior pudiera estar indicando que, en esta etapa de deformación, las características morfológicas (tamaño y distribución de la segunda fase y su posible cavitación), prevalecerían sobre el efecto de cristalización inducida por deformación en las mezclas.

Tabla 5.5.4: Relación de tensiones de inicio de flujo y cedencia nominales ($\sigma_{N,n}/\sigma_{y,n} \times 10^2$) de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para las diferentes velocidades de bastidor.

Material	Velocidad de bastidor (V_b) [mm/min]						
	5	10	25	50	100	250	500
PET-1	47 ± 2	44 ± 1	41 ± 1	40 ± 1	39 ± 1	38 ± 2	40 ± 1
<i>Mezclas PET/PC:</i>							
PC05	47 ± 2	44 ± 1	41 ± 1	41 ± 1	39 ± 2	40 ± 2	40 ± 1
PC10	47 ± 2	46 ± 2	43 ± 1	42 ± 1	40 ± 1	40 ± 2	42 ± 1
PC20	53 ± 1	50 ± 1	47 ± 1	46 ± 1	45 ± 2	45 ± 2	45 ± 2
PC30	57 ± 2	54 ± 2	53 ± 2	51 ± 2	50 ± 2	50 ± 1	49 ± 1
PC	75 ± 1	76 ± 1	76 ± 1	76 ± 1	75 ± 1	76 ± 1	77 ± 1
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>							
PH05	47 ± 2	44 ± 2	42 ± 3	39 ± 2	38 ± 2	40 ± 3	40 ± 3
PH10	47 ± 2	45 ± 1	43 ± 2	41 ± 3	40 ± 3	39 ± 2	41 ± 1
PH20	52 ± 1	50 ± 1	48 ± 2	46 ± 1	45 ± 2	45 ± 2	46 ± 4
PH30	54 ± 1	52 ± 1	50 ± 2	49 ± 2	48 ± 2	49 ± 2	50 ± 1
PHEB	67 ± 1	66 ± 1	66 ± 1	65 ± 2	65 ± 1	65 ± 2	66 ± 2

Un parámetro adicional que puede ser analizado es la **densidad de energía consumida hasta la estabilización de la estricción** (inicio de *flujo en frío*) (u_N), que da idea de posibles cambios en el comportamiento a fractura durante posible propagación estable de grieta e inclusive información útil de cara a los procesos de transformación adicionales en el estado “cuasi-vítreo” como el termoconformado.

Según se observa en la Figura 5.5.13a (y Tabla D.10 en el Anexo D5), en el caso de mezclas PET/PC y a bajas velocidades de ensayo, prácticamente no se presenta variaciones en este parámetro con la composición del sistema, tendencia que cambia a medida que aumenta la velocidad de sollicitación aplicada, aspecto que puede tener implicaciones importantes en el comportamiento a impacto. En el caso de las mezclas PET/PHEB (Figura 5.5.13b) la dependencia con la composición y/o velocidad de sollicitación es menos marcada, por lo que se esperaría menores mejoras en la tenacidad del sistema, posiblemente por la aparente mayor componente tensional de esta fase en el proceso.

D) PUNTO DE RUPTURA

Es pertinente mencionar que el comportamiento a ruptura bajo tracción es altamente dependiente de la presencia tanto de defectos en la probeta como de inhomogeneidades intrínsecas del material, y en el caso de mezcla, se aúna el grado de dispersión de la fase minoritaria, por lo que los parámetros estudiados suelen tener una componente de dispersión experimental importante dado el carácter altamente aleatorio del fallo.

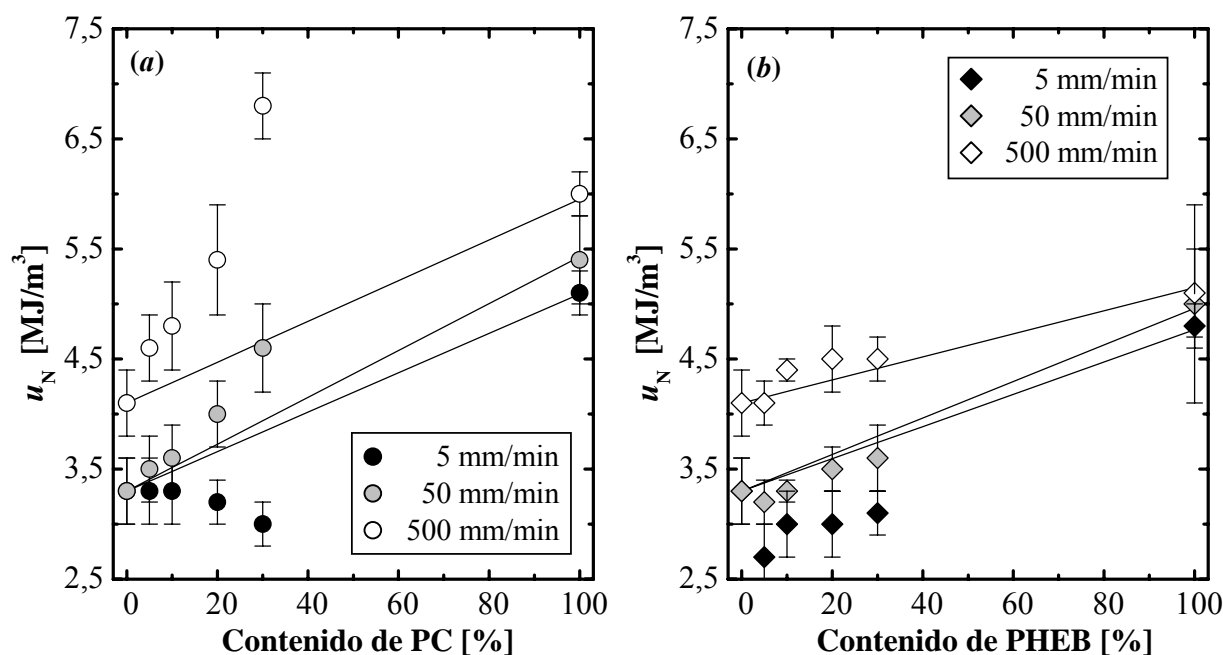


Figura 5.5.13: Variación del consumo energético al inicio de flujo (u_N) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

Se debe tener en cuenta que los datos aquí recogidos están en el rango de altas velocidades de sollicitación (100 a 500 mm/min), ya que el carácter dúctil de los sistemas estudiados y las limitaciones experimentales impuestas por el videoextensómetro, no permitieron registrar la ruptura a menores V_b . Ello conlleva a estar trabajando en un régimen donde el conocido *calentamiento adiabático* puede ser importante, por lo que muchos de los resultados (e interpretaciones) pueden verse afectados por este proceso.

Para los altos niveles de deformación plástica y dadas a las características multifásicas de los sistemas, la hipótesis de deformación a “volumen constante” puede no verse satisfecha por lo que los valores aquí referenciados corresponden a las tensiones nominales. Adicionalmente hay que considerar que las mayores dispersiones experimentales se centran en la **deformación a la ruptura** (ϵ_b), parámetro necesario para determinar la tensión verdadera.

En la Figura 5.5.14 se muestra la variación de la **tensión a la ruptura nominal** ($\sigma_{b,n}$) con la composición de mezcla para ambos sistemas estudiados a diferentes V_b (véase Anexo D6, Tabla D.11). Para las mezclas PET/PC se observa que $\sigma_{b,n}$ sólo sigue la LAM para 100 mm/min (Figura 5.5.14a), mientras que existe una desviación negativa a mayores V_b , lo que puede ser una evidencia de que el *calentamiento adiabático* empieza a ser importante, atenuando el efecto rigidizante de la fase dispersa de PC.

Por el contrario, las mezclas PET/PHEB (Figura 5.5.14b) prácticamente sigue una LAM para todas las V_b presentadas con poca variación en la sensibilidad entre ellas, lo que indicaría una menor sensibilidad de este sistema a dicho calentamiento. Este hecho podría estar en aparente contraposición a lo discutido en lo referente al ajuste del *modelo de Eyring* para estos

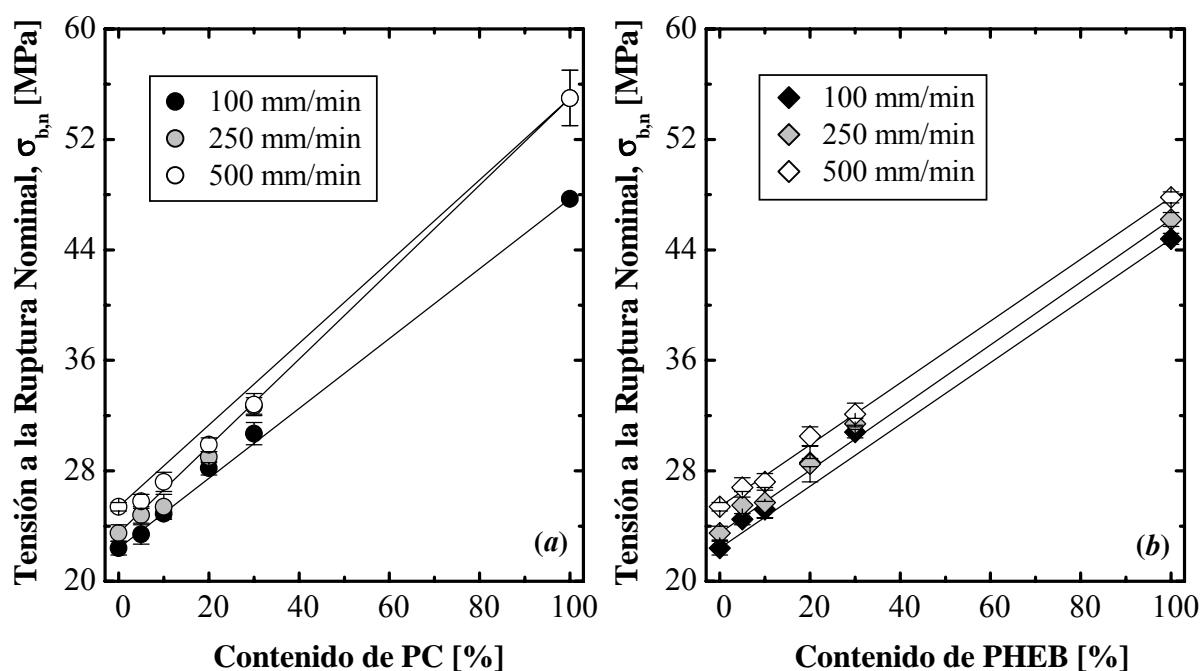


Figura 5.5.14: Variación de la tensión a la ruptura nominal (σ_b) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

sistemas. Sin embargo, es evidente que en el *punto de cedencia* la deformación plástica es localizada mientras que los eventos que se presentan durante el *flujo en frío* involucran una deformación plástica extensiva del conjunto matriz-fase dispersa, y por ende, la contribución de cada componente puede estar variando en función de cómo responden sus propiedades viscoelásticas al progresivo calentamiento y a los cambios morfológicos inducidos por la deformación.

La variación de la **deformación a la ruptura** (ϵ_b) con la composición y V_b se presentan en la Figura 5.5.15, en la cual se observa la alta dispersión a la que se ha hecho mención (véase valores en Tabla D.12 en el Anexo D6), siendo más acusado en los sistemas con PHEB. En las mezclas PET/PC se presenta un cambio en la desviación de la LAM (de positiva a negativa) cuando aumenta V_b , mientras que en las mezclas PET/PHEB, independientemente de la velocidad de sollicitación, las desviaciones de la LAM se mantienen (negativa para bajo y positiva para altos contenidos de PHEB, respectivamente).

Un aspecto a destacar es la diferencia en la tendencia seguida por ϵ_b con V_b entre el PC y PHEB. En el primero inesperadamente se observa un aumento, en cambio el PHEB prácticamente no varía o pareciera disminuir. El aumento en ϵ_b en el PC puede ser tomando como una evidencia de su propensión a manifestar un *calentamiento adiabático*, apoyando así el planteamiento realizado a partir de lo observado para $\sigma_{b,n}$, de que dicho fenómeno cobra más importancia en las mezclas PET/PC que en las PET/PHEB a estos niveles de deformación plástica.

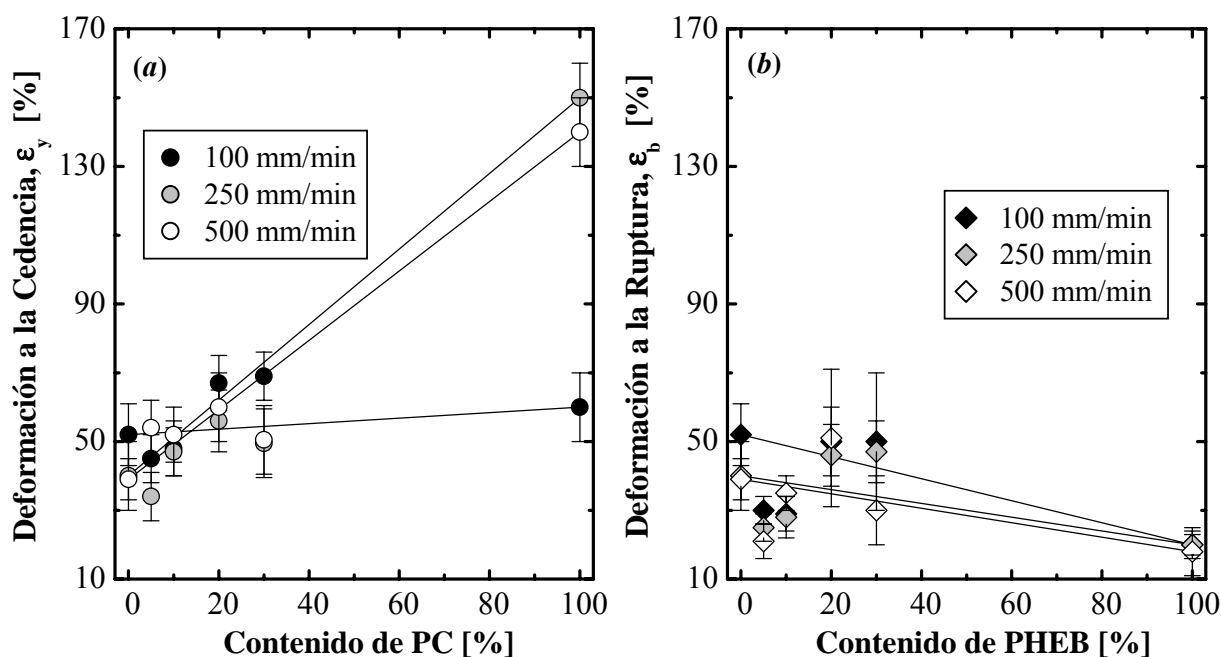


Figura 5.5.15: Variación de la deformación a la ruptura (ϵ_b) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

Si bien las interpretaciones “por separado” de los parámetros anteriores ($\sigma_{b,n}$ y ϵ_b) tienen un alto grado de incertidumbre, la tendencia que pueda observarse en la **densidad de energía consumida a la ruptura** (u_b) pudiera dar una idea de lo que se esperaría en condiciones de fallo a altas velocidades de sollicitación (ej. impacto), ya que independientemente el fenómeno de calentamiento se presentará inevitablemente.

En la Figura 5.5.16 se muestra la variación de este parámetro con el contenido de fase dispersa para las V_b consideradas (véase valores en la Tabla D.13 en el Anexo D6). Para las mezclas PET/PC (Figura 5.5.16a), destaca el cambio de la desviación de la LAM con la velocidad de sollicitación, nuevamente atribuyéndose este efecto al calentamiento adiabático. No obstante, para bajos contenidos de PC la LAM se cumple desviándose justo para las composiciones con tamaño apreciable de segunda fase (PC20 y PC30).

Es importante resaltar que la adición de PC logra mejorar la tenacidad del PET-1 en casi un 75% para la mezcla PC30. En el caso de las mezclas PET/PHEB, el nivel de variación de la tenacidad (u_b) es menor, consistente con las predicciones que pudiera hacerse con base a los resultados de **densidad de energía al inicio de flujo en frío** (u_N).

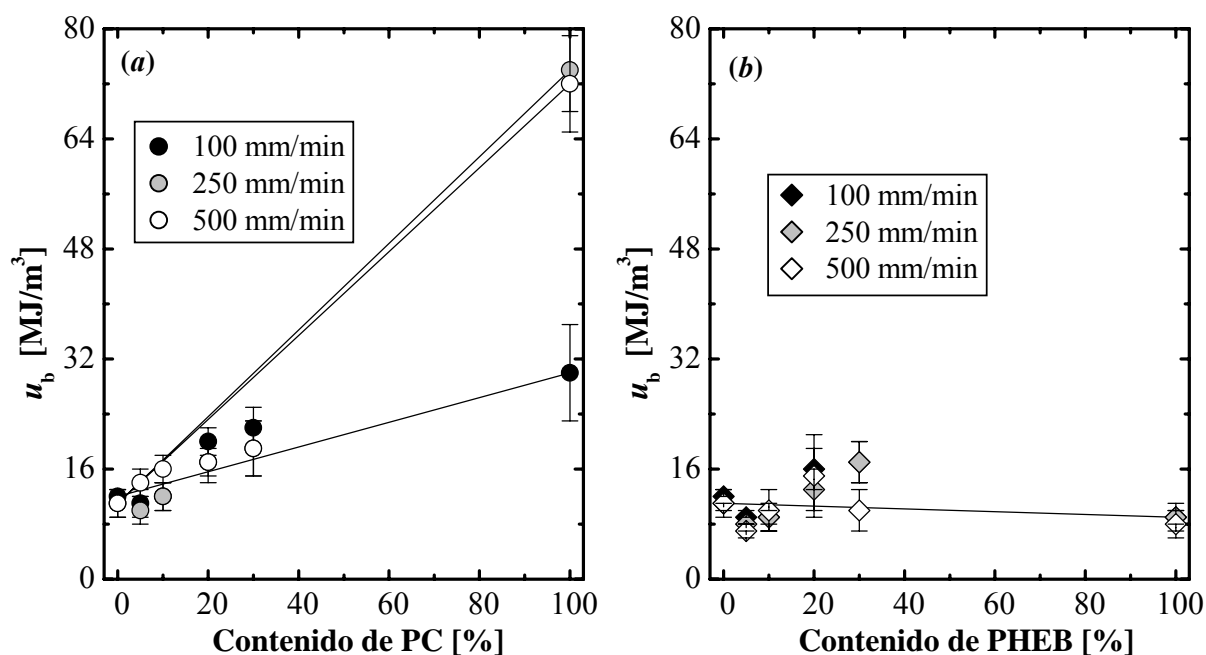


Figura 5.5.16: Variación de la densidad de energía consumida a la ruptura (u_b) con la composición de mezcla para distintas velocidades de bastidor: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Las líneas representan el modelo de la Ley Aditiva de Mezcla.

5.5.2 COMPORTAMIENTO A FLEXIÓN

Los ensayos de flexión por tres puntos permitieron realizar la caracterización mecánica bajo condiciones mixtas de sollicitación a bajas velocidades de deformación ($1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) a través de los siguientes parámetros: el **módulo elástico a flexión** (E_b) y la **tensión máxima en la cara sometida a tracción** (S_{\max}) (Tabla 5.5.5 y Figura 5.5.17).

Cabe mencionar que S_{\max} para el PET-1 y las mezclas corresponde a una **tensión a la cedencia a flexión** (S_y), relacionada con el colapso plástico de la “estructura” (probeta) y que supera en no más de un 1,5% la tensión registrada en la cara sometida a tracción al alcanzarse el valor de la r_{\max} permitida (5%), mientras que el PC y PHEB no logran alcanzar la cedencia durante el ensayo hasta un $r_{\max} = 5\%$, por lo que se procedió a extender el rango de deformación para determinar sus respectivos valores de S_y para fines comparativos.

Al comparar los E_b (Tabla 5.5.5) con los obtenidos para el **módulo de Young** (E) a velocidades de deformación equivalentes, se observa que en el PET-1 ambos son similares, mientras que las mezclas e incluso el PC presentan valores levemente inferiores a los determinados en tracción; por el contrario el PHEB muestra valores ligeramente superiores.

En la Figura 5.5.17 se puede observar que la variación de este parámetro con la composición en las mezclas PET/PC es similar al obtenido en los ensayos de tracción a velocidad comparable (a 5 mm/min, véase Figura 5.5.3a, ó 10 mm/min, véase Tabla D.6 en el Anexo D2), aunque menos sensible con la composición, definiendo una desviación positiva de la

Tabla 5.5.5: Parámetros determinados a partir de los ensayos de flexión en tres puntos de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C.

Material	Módulo de Flexión, E_b [GPa]	Tensión Máxima en la Cara a Tracción, S_{max} [MPa] ^a
PET-1	2,41 ± 0,04	94 ± 1 (cp)
<i>Mezclas PET/PC:</i>		
PC05	2,44 ± 0,02	94,7 ± 0,7 (cp)
PC10	2,42 ± 0,03	97 ± 1 (cp)
PC20	2,47 ± 0,02	99,4 ± 0,9 (cp)
PC30	2,47 ± 0,02	99,6 ± 0,7 (cp)
PC	2,26 ± 0,03	90,1 ± 0,6 (101,5 ± 0,8) (cp) ^b
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>		
PH05	2,46 ± 0,03	95 ± 1 (cp)
PH10	2,47 ± 0,02	97,0 ± 0,7 (cp)
PH20	2,45 ± 0,02	96,9 ± 0,6 (cp)
PH30	2,52 ± 0,01	98,8 ± 0,6 (cp)
PHEB	2,67 ± 0,04	106,6 ± 0,7 (108,6 ± 0,8) (cp) ^b

a: (cp) indica que la tensión corresponde al punto del colapso plástico en la probeta (S_y).

b: Tensión de colapso plástico (S_y) registrada por encima del 5% de deformación.

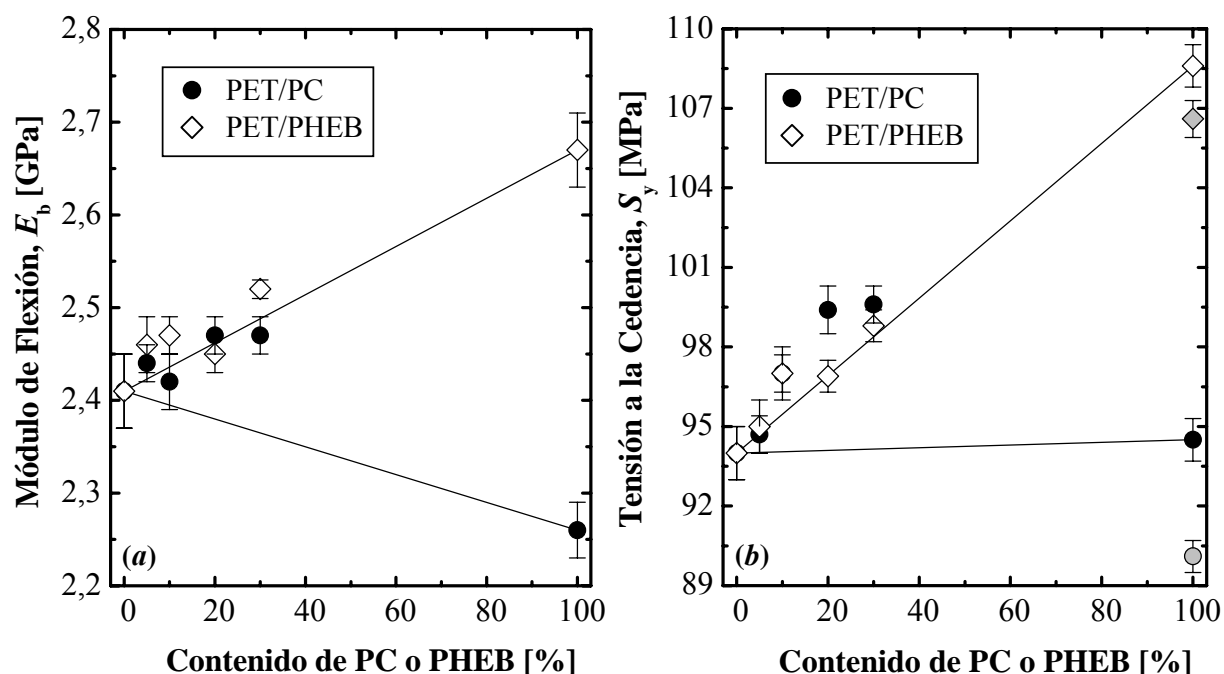


Figura 5.5.17: Variación de los parámetros obtenidos de los ensayos de flexión en tres puntos a 23°C con la composición de mezcla: (a) módulo a flexión, E_b , y (b) tensión a la cedencia, S_y (puntos grises corresponden a valores de S_{max} del PC y PHEB a $r_{max} = 5\%$). Las líneas representan el modelo de la *Ley Aditiva de Mezcla*.

“Ley Aditiva de Mezcla” (LAM). En cambio las mezclas PET/PHEB muestran una desviación positiva leve lo cual difiere con lo observado en los ensayos a tracción (Figura 5.5.3b).

Sin embargo, al comparar dicho parámetro con el del PET-1 las variaciones no son superiores al 2,5% y 4,5% en las mezclas PET/PC y PET/PHEB, respectivamente, por lo que para fines prácticos se puede considerar que esta propiedad no se ve sustancialmente modificada con el contenido de segundo componente en la mezcla, alcanzándose inclusive niveles similares de rigidez en este tipo de sollicitación independientemente del tipo de “modificador” empleado.

En ambos sistemas de mezcla la S_y aumenta con el contenido de segundo componente de forma similar a lo observado en **tensión a la cedencia verdadera** ($\sigma_{y,v}$), con la diferencia de que en las mezclas PET/PC presentan una desviación positiva más marcada de la LAM en comparación con $\sigma_{y,v}$, mientras que en las mezclas PET/PHEB sigue prácticamente la LAM (Figura 5.5.17b).

Considerando los resultados a obtenidos a tracción en combinación con los aquí presentando todo parece indicar que las interacciones entre el PET-1 y el PC o el PHEB, conducen a una compatibilidad mecánica aceptable de los componentes a bajas velocidades de deformación, lo que sugiere que existe cierto grado de adhesión interfacial que ha permitido una “adecuada” transmisión de tensiones entre las fases, sobre todo en las mezclas PET/PC.

Los valores de S_y resultan ser aproximadamente 1,6-1,7 veces los valores de $\sigma_{y,v}$ obtenidos de los ensayos de tracción, efecto que también se observa en sistemas cargados con partículas rígidas como Polipropileno/talco [222] y en mezclas de PC/ABS [10]. Esta situación suele atribuirse a la diferencia en las condiciones de ensayo que se emplean en cada caso, desde tensión plana en el ensayo de tracción, hasta condiciones de triaxialidad considerable en los ensayos de flexión producto del alto valor de la relación ancho/espesor de la probeta prismática empleada ($W/B = 2,28$).

Ayre y Bucknall [223,224] plantean que es importante recordar que en esta configuración de ensayo se determina la tensión y la deformación en la cara externa (sometida a tracción) asumiendo una configuración de viga elástica (pequeñas deflexiones) simplemente apoyada, cuyo “eje de fibra neutra” se encuentra a la mitad de la altura de la probeta. Esta hipótesis es válida si la **tensión a la cedencia en tracción** (σ_t) es igual a la **tensión a la cedencia en compresión** (σ_c), que en el caso de polímeros no es totalmente adecuada dada la dependencia positiva de este proceso con la presión hidrostática.

Como consecuencia de ello el plano neutro suele estar desplazado hacia la cara en compresión, tal y como se esquematiza en la Figura 5.5.18, por que al realizar el balance de las fuerzas cuando la probeta está en equilibrio se obtendría [223,224]:

$$\frac{PS}{2WB^2} = \sigma_c - \frac{\sigma_c^2}{\sigma_c + \sigma_t} \quad (5.5.1)$$

$$\frac{y}{D} = \frac{\sigma_c}{\sigma_c + \sigma_t} \quad (5.5.2)$$

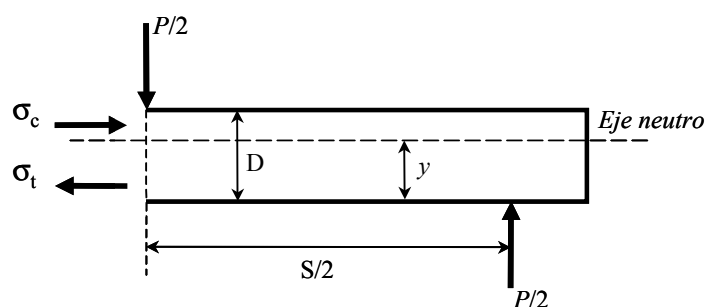


Figura 5.5.18: Fuerzas actuando en la mitad de una probeta en flexión tres puntos con una profundidad D y una distancia entre apoyos S , sometida a una carga central P , siendo “ y ” la distancia del *eje neutro* a la fibra externa en la cara a tracción [223].

siendo D el espesor de la probeta B , W su ancho, S la distancia entre apoyos, P la carga a la que está sometida la probeta e “ y ” la distancia del *eje neutro* a la fibra externa en la cara a tracción. Si $\sigma_c = \sigma_t = \sigma_y$, la ec. 5.4.1 se reduce a la empleada para determinar la tensión máxima en la cara a tracción (ec. 4.3.6, salvo una constante), mientras que en polímeros donde $\sigma_c > \sigma_t$ se obtiene un valor de la tensión máxima más elevada que a tracción.

Empleando las relaciones anteriores, se estimaron los valores de “ y ” y σ_c (**tensión máxima en la cara de compresión al momento del colapso plástico**) a partir de los valores de **tensión a la cedencia ingenieril** ($\sigma_{y,n}$) obtenidos por extrapolación (ajuste semilogarítmico) a la velocidad de deformación aplicada en la cara de tracción del ensayo de flexión. Los resultados obtenidos son resumidos en la Tabla 5.5.6.

Al comparar el valor de σ_c del PC con valores obtenidos previamente por Santana [10] para un grado comercial similar y en condiciones de deformación plana se aprecia la coherencia entre los resultados, coincidiendo con la tendencia descrita por Boyce y Haward [225]. Vale la pena añadir que resultados similares en las estimaciones han sido verificadas en sistemas como PMMA y PMMA reforzado con partículas elastoméricas [223].

Analizando las tendencias en este parámetro (σ_c), y considerando su validez para el resto de los sistemas, se aprecia que la adición de un 5% de fase bisfenólica disminuye en gran medida el valor respecto al PET-1, para luego ir aumentando con la adición del segundo componente (Figura 5.5.19a). En el caso de las mezclas PET/PC dicho aumento viene definido por la LAM, por lo menos hasta un 20% en peso de PC, mientras que en los sistemas PET/PHEB describe una desviación marcadamente negativa. Este último aspecto podría estar relacionado con el bajo grado de modificación por transesterificación observado en estos.

El grado de sensibilidad que presenta el comportamiento a cedencia con la componente hidrostática del campo de tensiones aplicados puede ser estudiada a través de la relación $\sigma_c/\sigma_{y,n}$ (Figura 5.5.19b). Se podría decir que para el caso de las mezclas PET/PC la misma es prácticamente constante (variación en torno al 4,5% como máximo) denotando poca variación en la sensibilidad. Por el contrario, los sistemas modificados con PHEB muestran una disminución importante de dicha relación (10 a 16% de variación en el índice).

Tabla 5.5.6: Tensión de cedencia a compresión estimada, σ_c , altura de eje de fibra neutra, y ; y relación de cedencia en compresión a tracción, $\sigma_c/\sigma_{y,n}$ estimados a partir de los ensayos de flexión en tres puntos de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C.

Material	Tensión máxima en la cara de compresión, σ_c [MPa] ^a	$\sigma_c/\sigma_{y,n}$	Altura de eje neutro respecto a la cara a tracción, y [mm] ^c
PET-1	73,0	1,33	2,63
<i>Mezclas PET/PC:</i>			
PC05	71,6	1,27	2,57
PC10	74,1	1,29	2,59
PC20	75,3	1,27	2,58
PC30	77,4	1,33	2,63
PC	79,7	1,36	2,65
PC ^b	85,2	1,63	-
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>			
PH05	68,2	1,15	2,46
PH10	70,9	1,19	2,50
PH20	71,5	1,21	2,52
PH30	74,6	1,27	2,57
PHEB	84,9	1,36	2,65

a: Toda las estimaciones fueron realizadas usando el valor de S_y de cada material, según ec. 5.4.1

b: Según resultados obtenidos por Santana [10].

c: Estimado según ec. 5.4.2

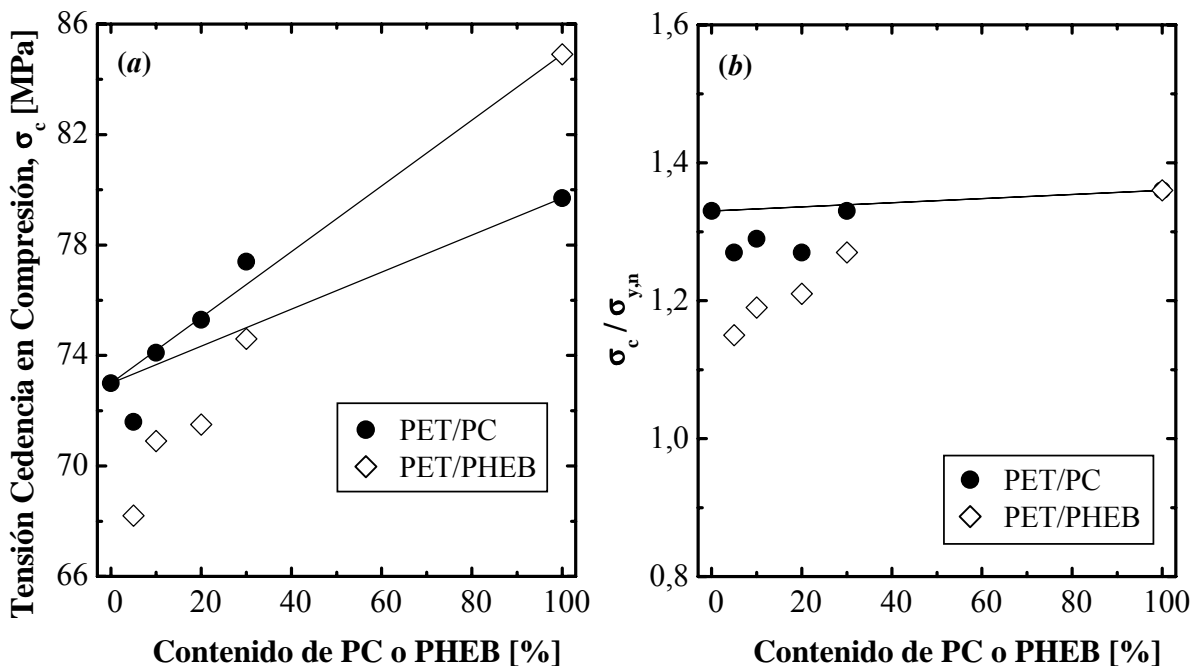


Figura 5.5.19: (a) Variación de la tensión a la cedencia en compresión (σ_c) y (b) de la relación $\sigma_c/\sigma_{y,n}$ con la composición de mezcla. Las líneas representan el modelo de la Ley Aditiva de Mezcla.

Según Ayre y Bucknall, una disminución de dicha relación indicaría que en el fenómeno de cedencia en condiciones a tracción la acción de relajación de la triaxialidad local por cavitación de partículas no tiene mayor efecto.

Esta observación parecería incongruente, en el caso de los sistemas PET/PHEB, si se considera el bajo grado de transesterificación alcanzado aunado al mayor tamaño de partícula dispersa que presentaron con respecto a las mezclas PET/PC de igual composición (5 y 10% de PC). Sin embargo, no hay que olvidar el mayor valor de tensión requerido en el PHEB para iniciar la cedencia, lo que haría que una vez descohesionada la fase dispersa ésta se comportara como partícula rígida restringiendo el flujo plástico de la matriz, efecto que ha sido observado en compuestos PS/microesferas de vidrio en compresión [226].

Ahora bien, un aumento de la fracción de fase dispersa en estas mezclas parece favorecer la contribución que tiene la descohesión en la cedencia del sistema, según se evidencia de la tendencia observada en la relación $\sigma_c/\sigma_{y,n}$. Quizás el efecto de relajación de triaxialidad, frente a la restricción impuesta por la baja deformabilidad de la partícula, sea superior como consecuencia de una sección efectiva de matriz (PET-1) menor, favoreciendo el flujo plástico del sistema siguiendo un mecanismo similar al propuesto por Gurson de nucleación, crecimiento y coalescencia de vacíos en metales [227].

5.5.3 COMPORTAMIENTO A IMPACTO PENDULAR CHARPY

Se procedió a evaluar el comportamiento a impacto pendular con entalla, por ser uno de los ensayos mecánicos más críticos y cuyos parámetros mecánicos obtenidos son tomados como especificación técnica por la sencillez de su determinación, ello a pesar de que no son propiedades intrínsecas del material. Los ensayos realizados fueron de tipo Charpy en modo instrumentado, empleándose dos tipos de entalla que se diferenciaban en el **radio de curvatura** (r_e) presente en la punta de ésta.

El primer aspecto a comentar lo constituye el plano en el cual se propagaba la grieta y fracturaba la probeta dependiendo de la composición, sistema de mezcla y r_e , presentándose tres casos (Figura 5.5.20):

- Para un r_e de 0,25 mm (entalla tipo A) en todos los casos se observó una ruptura completa que generó una superficie bastante lisa de fractura en el plano del vértice de la entalla, con una propagación de grieta inestable, esto último evidenciado por el hecho de que las mitades salieron expulsadas en sentido contrario a la dirección a impacto. Este comportamiento fue también observado en las mezclas PET/PC y el PHEB para un r_e de 1,0 mm (entalla tipo B).
- Tanto el PET como las mezclas con PHEB y r_e de 1,0 mm mostraron una bifurcación en forma de “V” del plano de propagación de grieta, generando tres fragmentos y manteniendo la característica de propagación inestable.
- El PC con un r_e de 1 mm presentó una fractura parcial con más de un 90% de la superficie separada con una propagación de grieta de forma estable.

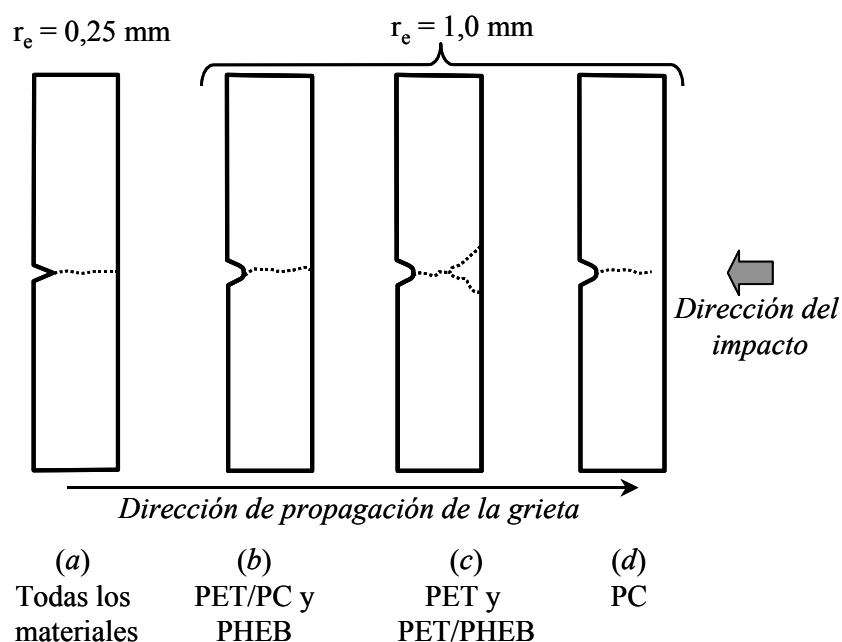


Figura 5.5.20: Esquema de la propagación de la grieta (línea punteada) durante los ensayos de impacto pendular en función de la composición, sistema de mezcla y radio en la punta de la entalla (r_e).

El fenómeno de bifurcación observado suele aparecer cuando, en condiciones dinámicas de sollicitación (altas velocidades), se alcanza una velocidad crítica (velocidad terminal) que promueve el “descontrol” en el plano o trayectoria de propagación, como consecuencia de la promoción de daños colaterales en planos secundarios que aparecen por la propagación de la onda de choque (conversión del exceso de energía en energía cinética vibracional) [224,228]. Dicha situación suele presentarse para condiciones de fallo con altos niveles de tensión aplicada, como sería el caso de probetas con entallas de menor agudeza.

El hecho de que aparezca en los sistemas modificados con PHEB pone de manifiesto que la combinación de una intercara poco resistente entre las fases (promoviendo cavitación) y la restringida deformabilidad de la fase dispersa en el campo compresional de la sollicitación, hace que los vacíos generados actúen como grietas secundarias constituyendo el camino más “fácil” de propagación. Por el contrario, en el caso de las mezclas PET/PC, la modificación alcanzada y la deformabilidad de la fase dispersa estarían restringiendo dicha acción nucleante de grietas secundarias en planos alternos a la dirección principal de propagación.

En las Figuras 5.5.21 y 5.5.22 se presentan algunos registros típicos de las curvas carga-tiempo de contacto ($P-t$) obtenidas para ambos sistemas de mezclas y tipos de entallas, mientras que en la Tabla 5.5.7 se recogen los parámetros obtenidos tras la aplicación del *modelo cuasi-estático*. Pese a los efectos dinámicos, se puede apreciar que la carga (P) aumenta de forma lineal en el tiempo (t) hasta alcanzar un valor máximo (P_M), donde se presenta una caída abrupta la fuerza en concordancia con la observación de una fractura frágil para todas estas composiciones. Este comportamiento tiene una excepción en el caso del PC con un r_e de 1,0 mm

(véase detalle Figura 5.5.22a), donde hay una pérdida de la linealidad antes de alcanzar P_M , para proseguir con una caída paulatina de la carga, presentando una disminución superior al 10% en la velocidad inicial de impacto una vez superado P_M , lo que supondría una estimación algo errónea del valor obtenido como *Resistencia al Impacto* (RI o a_c).

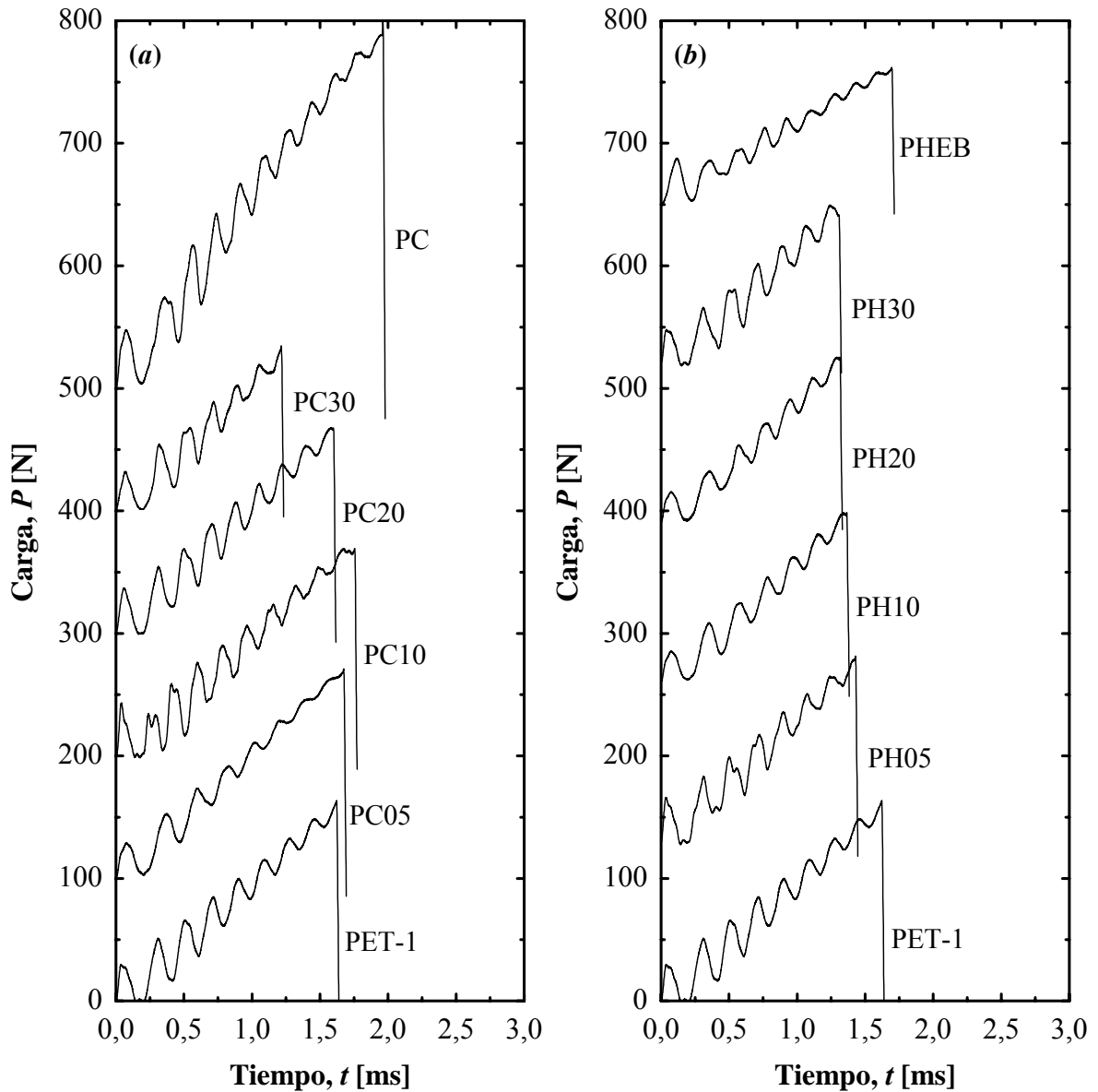


Figura 5.5.21: Curvas carga-tiempo obtenidas en los ensayos de impacto Charpy a 23°C para las diferentes composiciones de mezclas: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Probetas con un radio en la punta de la entalla (r_e) de 0,25 mm (Entalla tipo A norma ISO 179:1993).

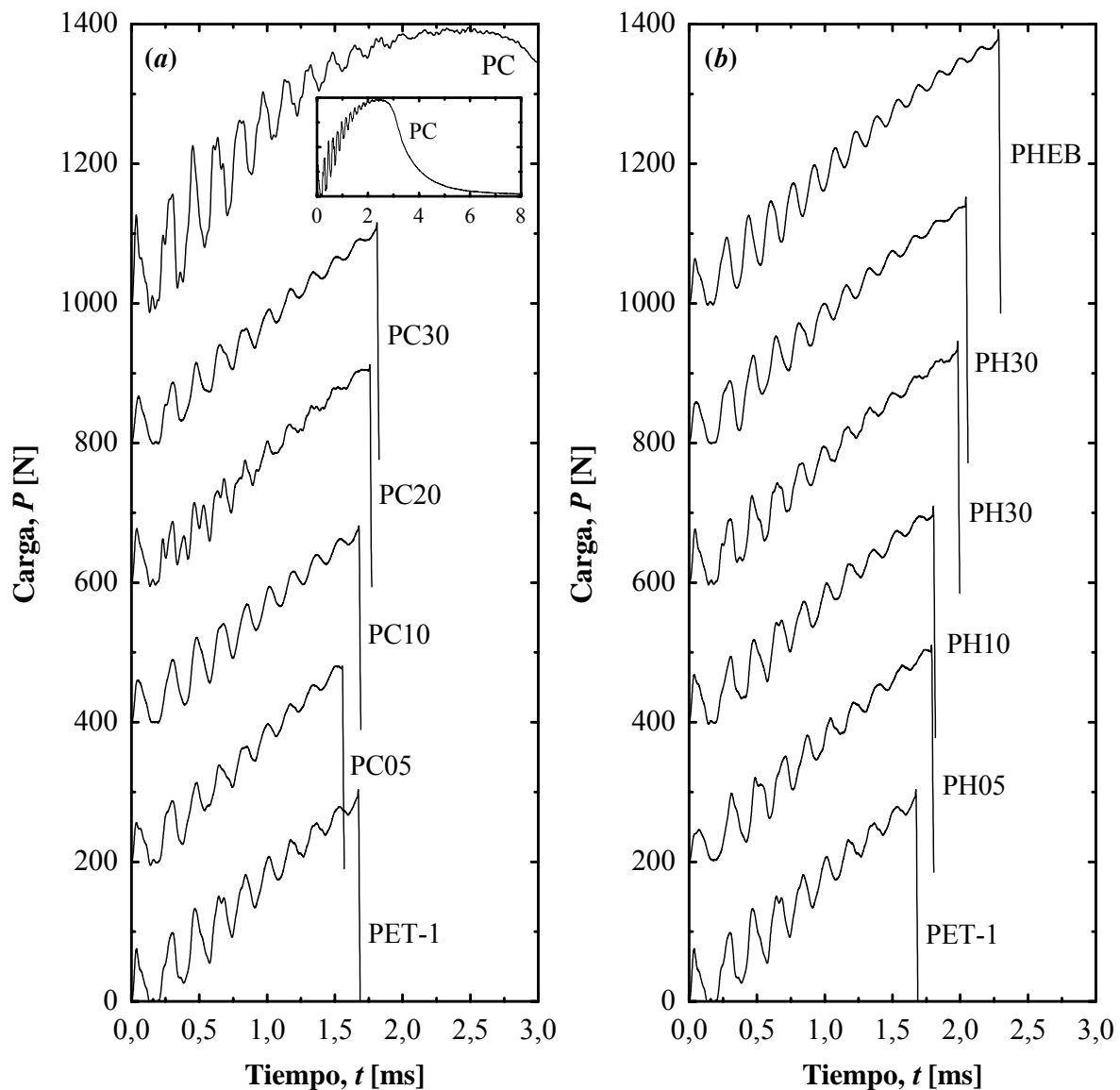


Figura 5.5.22: Curvas carga-tiempo obtenidas en los ensayos de impacto Charpy a 23°C para las diferentes composiciones de mezclas: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB. Probetas con un radio en la punta de la entalla (r_e) de 1,0 mm (Entalla tipo B norma ISO 179:1993).

Como cabría esperar, el PC muestra una RI mucho mayor a la de los otros componentes puros en ambas configuraciones de entalla. Por el contrario, en el caso de las mezclas PET/PC y coincidiendo con otros autores [29,37,39], la presencia de PC no conduce a mejoras sustanciales tanto en RI como de P_M e incluso se observan ciertas desviaciones negativa de la “Ley Aditiva de Mezcla” (LAM), pudiéndose decir que:

- $r_e = 0,25 \text{ mm}$: a_{cA} (RI) aumentó hasta PC20 pero siguiendo sólo la LAM hasta PC10, donde se presenta un máximo en la tendencia (que implica un aumento del 33% respecto al PET-1). A partir de esta composición se describe una desviación negativa al punto de que a_{cA} decae en un 35% para PC30. Comportamiento similar es seguido por P_M con la composición (véase Figura 5.5.23a).

Tabla 5.5.7: Parámetros determinados a partir de los ensayos de impacto Charpy de las mezclas PET/PC y PET/PHEB a 23°C para diferentes radios en la punta de la entalla (r_e).

Material	Resistencia al Impacto, a_{cN} [kJ/m ²]		Fuerza Máxima, P_M [MPa]	
	A: $r_e = 0,25$ mm	B: $r_e = 1,0$ mm	A: $r_e = 0,25$ mm	B: $r_e = 1,0$ mm
PET	2,1 ± 0,4	7,8 ± 0,4	160 ± 10	300 ± 20
<i>Mezclas PET/PC:</i>				
PC05	2,5 ± 0,2	7,0 ± 0,5	170 ± 10	290 ± 10
PC10	2,8 ± 0,4	7,3 ± 0,4	170 ± 20	280 ± 20
PC20	2,4 ± 0,2	8,6 ± 0,5	170 ± 10	310 ± 10
PC30	1,4 ± 0,2	8,8 ± 0,7	135 ± 8	320 ± 10
PC	10 ± 1	34 ± 3	300 ± 20	400 ± 10
<i>Mezclas PET/PHEB:</i>				
PH05	1,9 ± 0,3	8,5 ± 0,5	150 ± 10	310 ± 20
PH10	1,5 ± 0,2	8,6 ± 0,4	130 ± 8	320 ± 10
PH20	1,5 ± 0,1	10,4 ± 0,5	140 ± 6	340 ± 20
PH30	1,4 ± 0,1	11,2 ± 0,5	130 ± 10	360 ± 10
PHEB	1,1 ± 0,2	15 ± 3	120 ± 10	410 ± 40

- **$r_e = 1,0$ mm:** se presenta una marcada desviación negativa de la LAM para a_{cB} en todo el rango de composiciones evaluado, con valores levemente inferiores hasta PC10 respecto a PET-1 y ligeramente mayores para un mayor contenido, aunque las variaciones no llegan a ser superiores a un 10%, por lo que considerando el error experimental y para fines prácticos no hay cambio importante.
- Comparando, en términos porcentuales, las caídas en RI por efecto de agudeza de entalla (sensibilidad a la entalla) se observa que hasta un 10% en peso de PC estas se ven reducidas respecto al PET-1 puro, yendo desde un 73% (PET-1) hasta un 62% (PC10), hecho significativo si se toma en cuenta la alta sensibilidad a la entalla que presenta la fase modificante (PC).

Pesetskii *et al.* [40], encontraron mejoras sustanciales en los valores de RI al adicionar un 30% en peso de PC, atribuyéndolo principalmente a la drástica disminución de la relajación β del PET (de -55 a -85°C). De acuerdo con esto, y considerando los resultados obtenidos en el presente trabajo, se podría decir que la disminución observada en la transición β del PET-1 (de -71 a -77°C) con el aumento del contenido de PC (véase Sección 5.2.4C), no ha sido suficiente para promover una mejora importante en RI , aunado a que el nivel de adhesión interfacial de las fases (según las evidencias mecánicas) pudiera no ser suficiente en las condiciones de sollicitación empleadas en los ensayos de impacto.

Varios factores pudieran estar contribuyendo a que el PC no mejore apreciablemente RI en las mezclas, aunque no hay suficiente información para definir la particular contribución a este hecho de cada uno de ellos:

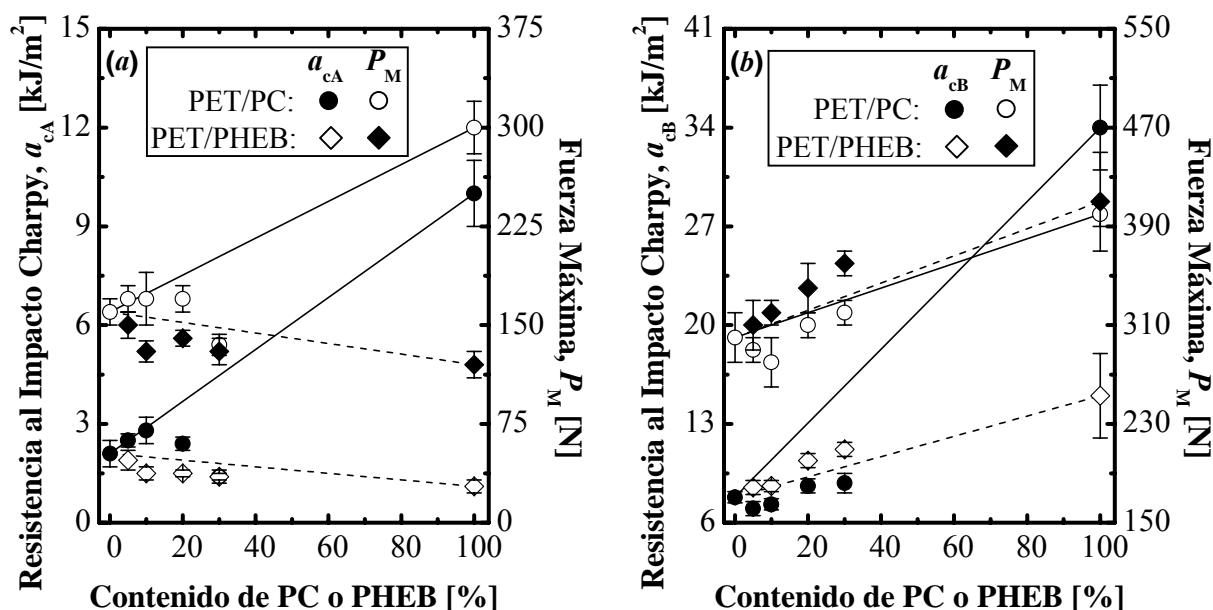


Figura 5.5.23: Variación de la resistencia al impacto Charpy (a_c) y fuerza máxima (P_M) con la composición para diferentes radio en la punta de la entalla (r_e): (a) A: $r_e = 0,25$ mm y (b) B: $r_e = 1,0$ mm. Las líneas representan el modelo de la Ley Aditiva de Mezcla.

- Las evidencias obtenidas del *análisis térmico* indican que las reacciones de transesterificación modificaron en mayor grado la estructura del PC que la del PET. Ello explicaría el por qué la transición β asociada a la fase rica en PET en las mezclas, no se haya visto apreciablemente modificada. Por otro lado, siendo la modificación estructural del PC la más manifiesta, puede haber conducido a cambios importantes en sus propiedades viscoelásticas originales que reducen su desempeño como elemento reforzante en la mezcla.
- Las *propiedades mecánicas a tracción y flexión*, así como *HDT* y *Temperatura Vicat* han establecido que el PC promueve una mayor rigidez en la mezcla, factor que no sería del todo favorable desde un punto de vista de *RI*.
- Las observaciones por *SEM* mostraron que la fase rica en PC presentó una dispersión sumamente fina, en particular en las mezclas PC05 y PC10, pudiendo existir partículas que actuarían como concentradores de tensiones impidiendo el desarrollo de micromecanismos de refuerzo favorables bajo estas condiciones de sollicitación mecánica [9,10].
- Es posible que el copolímero formado en las reacciones de transesterificación y promotor de la adhesión interfacial, haya generado un grado de adhesión excesivo para estas condiciones sollicitación, con lo cual la fase dispersa tampoco promovería ningún mecanismo de refuerzo importante, deformándose de forma coordinada con la matriz.

En lo referente a las mezclas PET/PHEB también mostraron particularidades en su comportamiento considerando la mayor sensibilidad a la entalla manifestada por el PHEB:

- $r_e = 0,25 \text{ mm}$: tanto a_{cA} como P_M disminuyen con el contenido de PHEB siguiendo una desviación negativa en la LAM (véase Figura 5.5.23a).
- $r_e = 1,0 \text{ mm}$: sorpresivamente ambos parámetros aumentan con el contenido de PHEB siguiendo una desviación positiva de la LAM, e incluso superando los valores obtenidos para las mezclas PET/PC (véase Figura 5.5.23b).

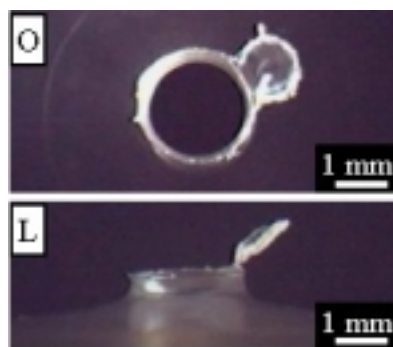
Referente al último aspecto indicado hay que tomar en cuenta que el fenómeno de bifurcación suele inducir a una sobreestimación del valor “real” de energía consumida por el evento, dada la duplicidad en el camino seguido por la grieta que supone un consumo adicional de trabajo mecánico realizado por el instrumento, debiéndose tomar con precaución los valores calculados de a_{cB} . No obstante, a nivel funcional, los niveles de pérdida porcentual de RI que se registran en estos sistemas son superiores al PET-1, alcanzando un valor 88% para la composición PH30, lo que pone de manifiesto un aumento aparente de la sensibilidad a la entalla en estos sistemas.

Las tendencias encontradas en cuando a las desviaciones de la LAM en función del tipo de entalla, estaría sugiriendo que existe una competencia entre la sensibilidad a la entalla del PHEB y la morfología de fases presente en las mezclas. Como se ha indicado, el tamaño promedio de partícula de la fase dispersa es superior al observado en las mezclas PET/PC para contenidos menores o iguales a 10%, que aunado al menor grado de adhesión por su menor capacidad de transesterificación, por lo que cabría la posibilidad de que se pueda activar en mayor grado algún tipo de micromecanismo de deformación que conduzca a cierto grado de refuerzo. No obstante, dicha acción puede quedar minimizada como consecuencia de la baja deformabilidad y alta fragilidad relativa que presenta el PHEB.

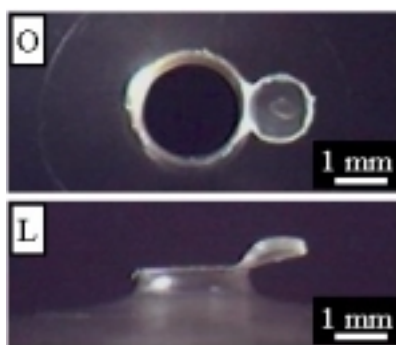
5.5.4 COMPORTAMIENTO A IMPACTO POR CAÍDA DE DARDO

Además de diferenciarse del ensayo de impacto pendular por la ausencia de entalla en la muestra, en este caso hay que tener presente que la respuesta del material es de carácter multiaxial en el punto donde golpea la cabeza del dardo, por lo que cualitativamente, y tras una inspección visual del fallo, estos ensayos ofrecen cierta información adicional.

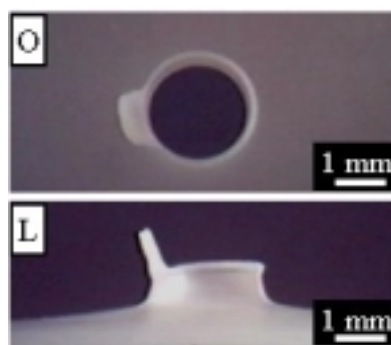
Tal y como se muestra en la Figura 5.5.24 los sistemas evaluados presentaron tres tipos de fallos característicos. El PET y ambos sistemas de mezclas mostraron una zona de proceso con una amplia deformación plástica y formación de un cuello (copa), típico de una respuesta dúctil en el material presentando una curva en forma de “campana” con una región amplia de no linealidad entre P y t (Figura 5.5.25). De acuerdo a la norma ISO 6603-2:1989 este tipo de fallo se designa como “*cedencia intensa*” (“*deep-drawing*”) [201].



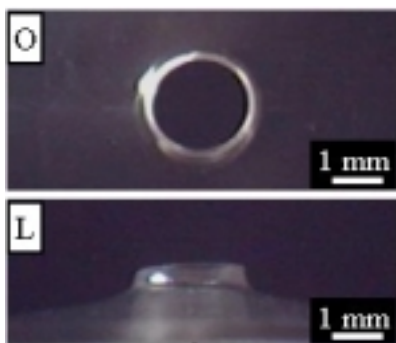
(a) PET-1: Cedencia intensa



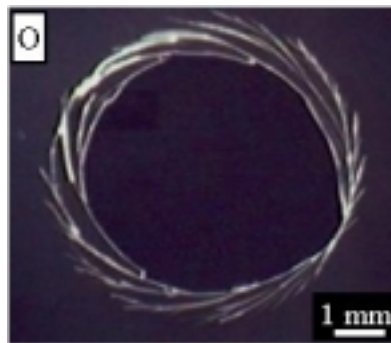
(b) PC20: Cedencia intensa



(c) PH20: Cedencia intensa



(d) PC20: Tenaz



(e) PH20: Fragmentada

Figura 5.5.24: Tipo de fallos observados durante los ensayo de resistencia al impacto por caída de dardo. Vistas: (O) Cara opuesta al impacto y (L) lateral.

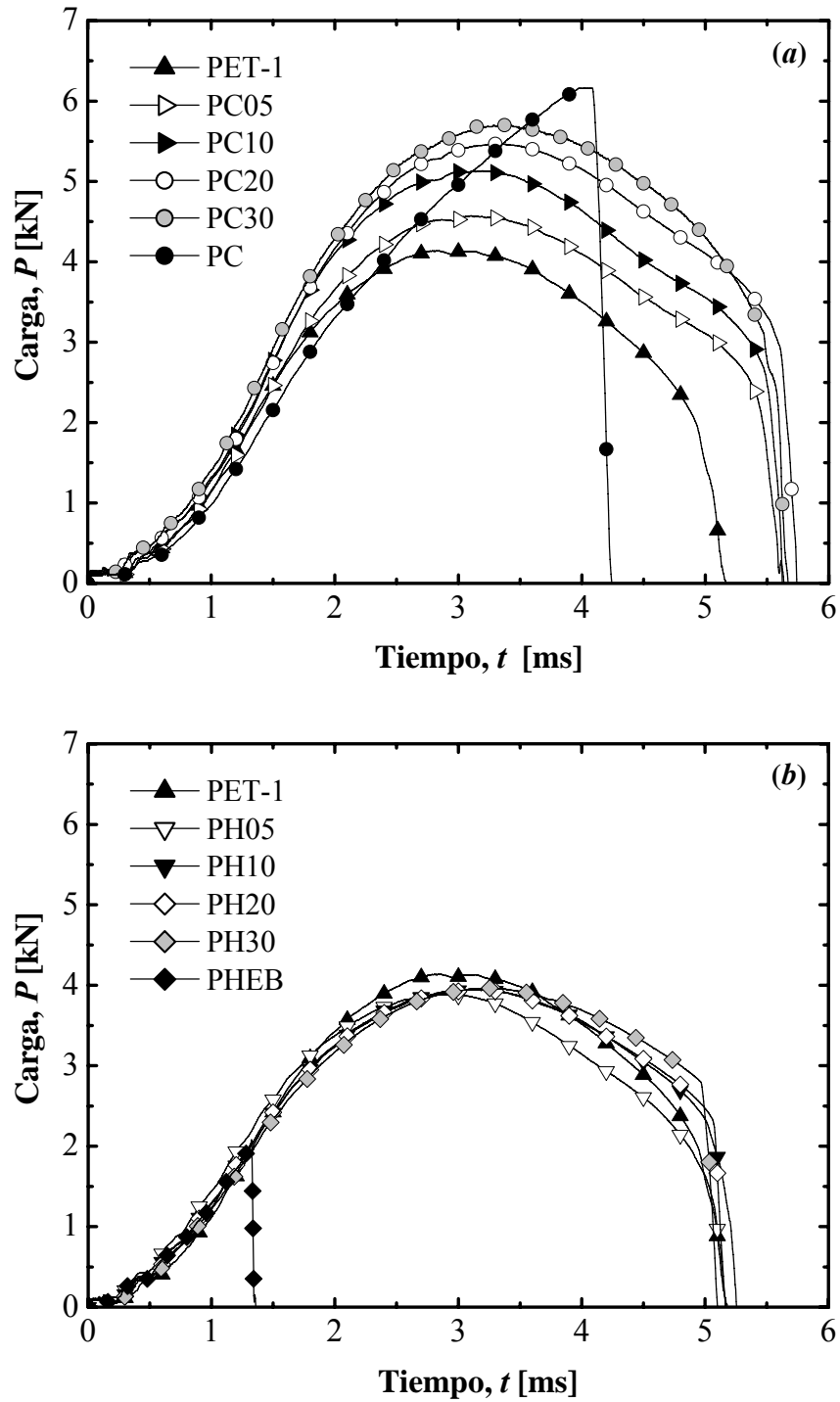


Figura 5.5.25: Ejemplos de Curvas carga-tiempo obtenidas en los ensayos de impacto por caída para las diferentes composiciones de mezclas estudiadas: (a) PET/PC y (b) PET/PHEB.

Por su parte, el PC mostró una zona de proceso similar al PET-1 y sus mezclas, con un ligamento sin porción residual del material indicativo de una posible propagación de grieta inestable al momento de la ruptura. La curva $P-t$ generada presentó un área asociada grande con un rango no lineal entre P y t hasta alcanzar el máximo tras el cual sobreviene una caída abrupta de carga (Figura 5.5.25a). Bajo los criterios establecidos en la norma ISO 6603-2, este comportamiento podría ser clasificado como “tenaz” (“tough”).

En cuanto al PHEB se observó un comportamiento marcadamente frágil con una fractura de tipo “fragmentada” (“splintering”) indicio de una propagación inestable de grieta. En este caso la carga presenta una relación lineal con el tiempo de contacto impactor-probeta hasta alcanzar el máximo, momento en que sobreviene la ruptura (Figura 5.5.25.b).

A partir de los registros $P-t$ y aplicando el modelo cuasi-estático para su análisis fueron extraídos los parámetros sugeridos por la normativa ISO: **carga, desplazamiento y energía consumida en el punto máximo de la curva** (P_M , s_M , W_M); **el desplazamiento y energía consumida en el punto donde la carga decae 50% del valor máximo** (s_P , W_P) y que es considerado como punto de ruptura (Figura 5.5.26 y Tabla E.1 en el Anexo E).

En este caso, las mezclas PET/PC exhiben una notable mejora en la resistencia al impacto respecto al PET-1, con una desviación marcadamente positiva de la “Ley Aditiva de Mezcla” (LAM) en cuanto a carga y energía consumida. Destaca que con un 5% de PC adicionado se logra un aumento en P_M en torno al 12% y en W_M y W_P de al menos un 20%, siendo este último superior al del PC para el sistema PC05. Resultados similares fueron obtenidos por Abis *et al.* [37], atribuyendo el comportamiento observado a una buena adherencia entre las fases.

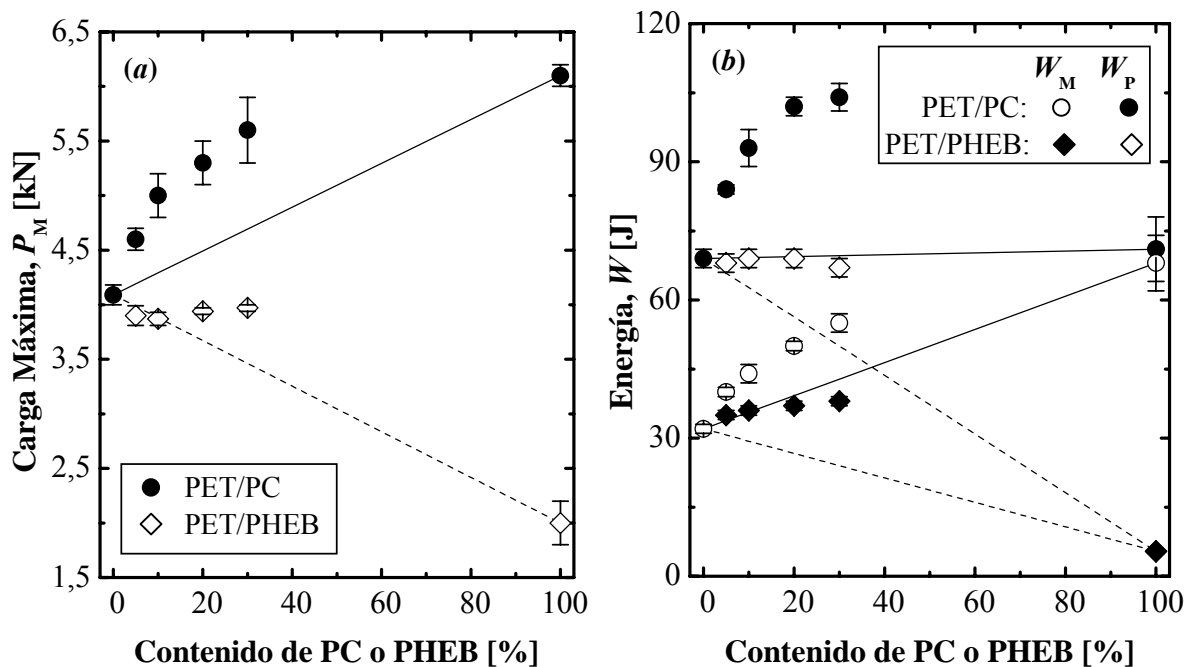


Figura 5.5.26: Variación con la composición de: (a) carga máxima, P_M , y (b) energía consumida hasta la carga máxima, W_M , y a un 50% de P_M , W_P . Las líneas representan el modelo de la Ley Aditiva de Mezcla.

Considerando las diferencias en la configuración de ensayo y descartando efectos de cristalinidad, las diferencias encontradas en los comportamientos entre ambos tipos de ensayo pueden ser una consecuencia de las características morfológicas de los especímenes empleados en cada tipo de ensayo (placas vs. barras prismáticas). Según las evidencias micrográficas por SEM de las placas (véase Sección 5.4.2), las mezclas PC05 y PC10 mostraron una fase finamente dispersa similar a las probetas halterio, evolucionando hacia una morfología estratificada altamente orientada en la dirección paralela al flujo de llenado de la cavidad del molde (PC20 y PC30).

Ya que no parece existir una transición importante en el comportamiento a impacto por caída de dardo con el contenido de PC, no se descarta un efecto de orientación importante en las placas PC05 y PC10 en comparación con las barras prismáticas de estas mezclas, lo que estaría compensando los cambios morfológicos distinguibles entre las mezclas PC10 y PC20.

Con respecto a las mezclas PET/PHEB los resultados indican que la adición del componente bisfenólico prácticamente no modifica el comportamiento del PET-1 (Figura 5.5.26). Considerando la similitud morfológica entre las geometrías empleadas en los dos tipos de ensayos de impacto (fina dispersión sin orientación aparente), el hecho de que se no observe, al menos, una caída acusada en las propiedades aquí estudiadas respecto al PET-1 como la registrada en secciones previas, estaría sugiriendo que la posible biorientación de la matriz es un factor a considerar, pudiendo compensar cualquier efecto desfavorable inducido por la fase dispersa.

5.5.5 RECAPITULACIÓN

A pesar de que los **módulos elásticos** (E) de los componentes de la mezcla son bastante próximos, se observa que la adición de la fase bisfenólica promueve un incremento en este parámetro respecto al PET-1, llegando a describir una desviación positiva de la “Ley Aditiva de Mezclas” (LAM) en ambos sistemas. No obstante, la magnitud de dicha desviación mostró variaciones en función del tipo de sollicitación impuesta, siendo menor para los ensayos de sollicitación mixta (flexión por tres puntos).

Dadas las evidencias del carácter multifásico de los sistemas aquí estudiados aunado a su reducida cristalinidad ($\leq 10\%$), la dependencia con la velocidad de deformación y la desviación de la LAM obtenida, este aumento no puede ser explicado por un simple “efecto rigidizante” de la fase bisfenólica sino por la existencia de fuertes interacciones entre los componentes, jugando un papel importante el balance entre adhesión interfacial, morfología y extensión de la transesterificación [38-40].

Entrando en el rango de comportamiento plástico, los ensayos realizados permiten corroborar un aumento de la **tensión a la cedencia** (σ_y) con el contenido del segundo componente en la mezcla siguiendo ambos sistemas una desviación positiva de la LAM cuando la sollicitación es uniaxial (tracción) y de ligera desviación positiva (PET/PC) a nula desviación (PET/PHEB) en la sollicitación mixta.

De acuerdo con los planteamientos base del modelo aditivo, estas marcadas desviaciones estarían indicando que no sólo la simple adhesión interfacial ha de ser considerada, pudiéndose pensar en cierta modificación sustancial del comportamiento viscoelástico de las fases existentes producto de la transesterificación, así como las características morfológicas (tamaño y distribución) de las mismas producto del método de transformación aplicado.

En detalle, el comportamiento en este rango de deformaciones de todos los componentes puros y las mezclas fue típico de materiales poliméricos dúctiles con formación de cuello de estricción a 45° respecto al eje de aplicación de la carga y relativamente estable, indicativo de un micromecanismo de deformación por banda de cizalladura.

La dependencia de la tensión a la cedencia con la velocidad de deformación ha logrado ser ajustada por el *modelo de Eyring*. De acuerdo con los valores de **volumen de activación de flujo** (V^*) obtenidos, las mezclas muestran una ganancia en la movilidad molecular (aumento del número umbral de cadenas para que se “inicie” el proceso de flujo), siendo mayor para el caso de las mezclas PET/PC. Dicha observación parece coherente si se considera el mayor V^* que presenta el PC respecto al PET-1, más no se ajusta en el caso del PHEB. Lo anterior obliga a un replanteamiento de la interpretación física del factor V^* , en la que no se limite sólo a una condición de inicio sino más bien que considere el proceso una vez iniciado.

Un aspecto interesante es que a partir del análisis propuesto por Ayre y Bucknall [223,224] para los ensayos de flexión por tres puntos se puede establecer que la dependencia de la cedencia del PET-1 con la componente hidrostática del campo de tensiones aplicados (presión) parece no verse modificada con la adición de PC al sistema, situación opuesta para el caso del PHEB. No obstante, todo parece indicar que el fenómeno de la cedencia presenta una alta contribución de los fenómenos de descohesión de fases para el caso de estas últimas mezclas.

Considerando en conjunto los resultados hasta este punto, todo parece indicar que las interacciones entre el PET-1 y el PC o el PHEB generan una compatibilidad mecánica aceptable por lo menos a bajas velocidades de sollicitación, permitiendo una “adecuada” transmisión de tensiones entre las fases, siendo más importante en las mezclas PET/PC.

Al evaluar la **deformación a la cedencia** (ϵ_y) y la **densidad de energía consumida hasta dicho punto** (u_y) se aprecia en las mezclas PET/PC cierto incremento en ambos parámetros, ajustándose a la LAM el parámetro energético. Por su parte, las mezclas PET/PHEB presentan un incremento moderado, sin presentar influencia con la composición para el rango de mayores velocidades de sollicitación. Para este sistema, la similitud observada en las tendencias entre u_y y σ_y hacen pensar que el consumo energético en esta etapa presenta una mayor contribución de los efectos tensionales.

Estos comportamientos resultan inesperados si se considera el aumento de rigidez que sugiere las tendencias observadas en E y σ_y , por lo que la presencia del segundo componente parece estar controlando y favoreciendo la deformabilidad global de las mezclas.

En cuanto a la etapa de *flujo en frío*, asociada a la propagación y estabilización de cuello se constató que se presenta un emblanquecimiento y calentamiento intenso tanto en el PET-1 como en las mezclas, asociado a un proceso de cristalización inducido por deformación, que

finalmente condiciona la ruptura por desgarro fibrilar. Se plantea que este fenómeno puede estar contribuyendo con un efecto reforzante, sobre todo para altos contenidos de fase dispersa.

No obstante, al considerar la baja capacidad de cristalización observada en las mezclas PET/PC, este fenómeno no parecería estar acorde con las evidencias encontradas de un aumento en la **tensión para el inicio del flujo** (σ_N), y por ende el *reblandecimiento en frío*, por lo que una vez más entran a jugar los factores morfológicos y modificaciones estructurales inducidas por la transesterificación.

En lo que respecta a la etapa de *ruptura*, una primera inspección de la **densidad de energía consumida hasta dicho punto** (u_b) permite establecer que la adición de PC aumenta la tenacidad (hasta casi un 75% en la mezcla PC30) del PET-1, efecto encontrado igualmente, aunque en menor cuantía, para la adición del PHEB. Paralelamente, los comportamientos observados en la **tensión nominal** ($\sigma_{b,n}$) y **deformación a la ruptura** (ϵ_b), sugieren que el *calentamiento adiabático* cobra importancia a partir de sollicitaciones a 250 mm/min sólo en las mezclas PET/PC.

La ejecución de los ensayos de impacto permitió evaluar cuán válida son las predicciones realizadas sobre los cambios en tenacidad de los sistemas. Se verificó que en el caso de los ensayos de **impacto por caída de dardo** las mezclas PET/PC exhiben una mejora notable (aumento) en todo el rango de composiciones, mientras que no se aprecia modificación alguna en los sistemas con PHEB.

Sin embargo, al evaluar el comportamiento a impacto Charpy con entalla se observa que las mejoras no son tan marcadas en las mezclas PET/PC mostrando, ambos sistemas de mezclas, una alta sensibilidad a la agudeza de la entalla, lo que dificulta el establecimiento de una tendencia clara. Así, cuando la entalla presenta un radio en su punta (r_e) de 0,25 mm la *Resistencia al Impacto (RI)* sólo mejora, respecto al PET-1, hasta un 10 % de PC, mostrando claro deterioro en la propiedad con la adición de PHEB. Por el contrario, cuando r_e es de 1,0 mm ambos sistemas exhiben un aumento de la *RI*, siendo mayor con PHEB, situación inesperada.

Es importante acotar que las mezclas PET/PHEB mostraron el fenómeno de bifurcación del plano de propagación de grieta para las entallas menos agudas, suponiendo un consumo adicional de trabajo mecánico realizado por el instrumento, por lo que estos valores deben ser tomados con precaución. Dicha bifurcación pone de manifiesto que la combinación de una intercara poco resistente entre las fases y la restringida deformabilidad de la fase dispersa de PHEB, hace que los vacíos generados por cavitación actúen como grietas secundarias constituyendo el camino más “fácil” de propagación, sobre todo cuando se alcanzan las “velocidades terminales” en condiciones dinámicas y altos niveles de sollicitación.