

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**ESTUDIO DEL AGRIETAMIENTO POR TENSIÓN AMBIENTAL DE
ENVASES DE PET**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

ALICIA VILLALOBOS HERNÁNDEZ

SALTILLO, COAH.

AGOSTO 201



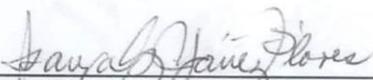
Saltillo, Coahuila a 19 de septiembre de 2018

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Caso de Estudio preparado por **ALICIA VILLALOBOS HERNÁNDEZ** titulado **Estudio del agrietamiento por tensión ambiental de envases de PET** el cual fue presentado el día 7 de septiembre de 2018, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

SINODALES



M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores
Presidente



M.C. Santiago Sánchez López
Secretario

Vo. Bo. del Asesor



M.C. Adrian Méndez Prieto

Contenido

Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Antecedentes	3
2.1 PET	3
2.2 Síntesis del PET	3
2.2.1 Pre-polimerización	4
2.2.2 Policondensación.....	6
2.2.3 Polimerización en estado sólido.....	7
2.3 Propiedades	8
2.3.1 Copolimerización.....	8
2.4 Moldeo del PET	9
2.4.1 Proceso de moldeo de botellas de PET	10
2.4.2 Inyección de la preforma.....	13
2.4.3 Estiramiento y soplado	13
2.4.4 Cristalinidad y orientación en envases de PET.....	14
2.4.5 Secado del PET	16
2.5 Agrietamiento por tensión ambiental	17
2.5.1 Características de ESC	18
2.5.2 Factores principales que intervienen en la ESC	19
2.5.3 Métodos para evaluar la ESCR.....	24
Capítulo III. Objetivo	27
Capítulo IV. Estado del arte	28
4.1 Agentes de agrietamiento	28
4.2 Diseño y simulación	36

4.3 Envejecimiento físico	42
Capítulo V. Áreas de oportunidad	45
Capítulo VI. Conclusiones y recomendaciones	46
Capítulo VII. Nomenclatura	48
Capítulo XI. Referencias	49

Capítulo I. Introducción

En diez años, la producción mundial de plásticos pasó de 245 millones de toneladas en 2006 a 348 millones de toneladas en 2017, según las cifras presentadas recientemente por la federación europea PlasticsEurope. El crecimiento fue de 3,9% en 2017, siguiendo la tendencia de los años anteriores (4% en 2016, 3,5% en 2015). [1]

El poli tereftalato de etileno (PET) se ha usado ampliamente en el sector de embalaje para elaborar principalmente botellas de bebidas gaseosas desde 1973. Desde entonces ha ganado una posición impresionante en el campo de los envases. En sus comienzos se elaboraban botellas para bebidas carbonatadas, conformadas por dos piezas unidas por un adhesivo, el envase en sí mismo elaborado de PET diseñado con fondo semiesférico y una base de polietileno de alta densidad que le daba estabilidad. Sin embargo, esto dificultaba su reciclado y elevaba los costos de producción, por ello se diseñaron botellas de PET de una sola pieza con base petaloide, simulando los pétalos de una flor, con cinco pies o patas para que se pudiera mantener en pie por sí sola y esto permitió la reducción de costos de fabricación y el fácil reciclado. Aunado a este nuevo diseño surgieron problemas de falla en las botellas debidas al agrietamiento por tensión ambiental (ESC) en la base de la nueva botella, reduciendo así la vida útil de estas.

El ESC ocurre, generalmente, debido a la combinación de diversos factores como son:

- **Tensión** por esfuerzo físico al que es sometido el material, tanto durante la inyección de la preforma y el moldeo del envase, como a lo largo de su aplicación.
- **Agente de agrietamiento**, que se pone en contacto con el material y la
- **Material**, naturaleza de la resina polimérica.
- **Condiciones ambientales**, humedad y temperatura.

El ESC es un tipo de falla que afecta tanto a los polímeros amorfos (por ejemplo, policarbonato) como los materiales semicristalinos (como polietilenos, etc.), durante el moldeo de las botellas la base de la botella permanece amorfa mientras que las paredes laterales alcanzan una alta cristalinidad debido al estiramiento, haciendo más susceptible al agrietamiento la base que las paredes de la botella. Se han realizado

diversas investigaciones acerca del proceso de moldeo y diseño de las botellas para contrarrestar este problema, así mismo se ha estudiado los principales agentes de agrietamiento de las botellas de PET.

Actualmente el mercado de las botellas de PET es uno de los más importantes a nivel mundial, ya que en todas partes del mundo se comercializan tanto agua como diversas bebidas embotelladas, es por ello por lo que se ha buscado dar una solución al ESC de botellas de PET. En el presente trabajo se resumirán los principales trabajos que estudian los parámetros que intervienen directa o indirectamente en el agrietamiento por tensión ambiental de las botellas de PET que contienen bebidas carbonatadas, por ser las que soportan una mayor presión y las que se encuentran en mayor cantidad en el mercado.

Capítulo II. Antecedentes

2.1 PET

El poli(tereftalato de etileno) (PET), comúnmente conocido como poli(etileno tereftalato) es un polímero que pertenece a la familia de los poliésteres, y tiene una estructura como la que se ilustra en la **Figura 1**. El PET se produce por policondensación, que es un proceso de polimerización por adición en el que la etapa de reacción va acompañada de la formación de un condensado de bajo peso molecular. [2] Esta reacción de esterificación es reversible, y por consecuencia tiene una distribución muy simple de pesos moleculares, o longitudes de cadena constantes. [3]

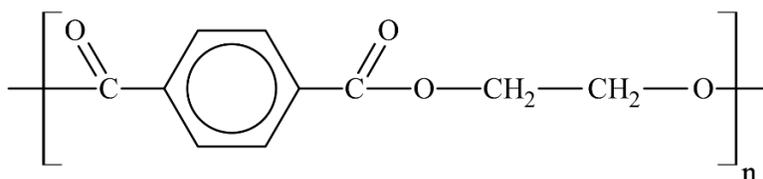


Figura 1. Estructura de la unidad repetitiva del PET

Wallace H. Carothers sintetizó en 1930 el primer poliéster lineal a partir de monómeros a base de trimetileno glicol y del ácido dicarboxílico hexadecametileno. Esto originó la primera fibra sintética. Sin embargo, su baja temperatura de fusión y baja estabilidad hidrolítica comprometieron la calidad del producto final. En 1946, Whinfield y Dickson descubrieron el poli tereftalato de etileno (PET), el cual presenta alta temperatura de fusión (250-260 °C) y alta estabilidad hidrolítica debido a la presencia de anillos aromáticos en la cadena principal. [4]

2.2 Síntesis del PET

Básicamente es la reacción de un compuesto con dos ácidos (por ejemplo, ácido tereftálico) que se esterifica con un compuesto con dos alcoholes (como el etilenglicol); gracias a la presencia de los dos grupos funcionales en cada molécula se pueden formar largas cadenas al unirse unas con otras. Es esencial mantener la estequiometría

adecuada de los grupos terminales, eliminar el subproducto del condensado para cambiar el equilibrio de la reacción y evitar la degradación debida a reacciones secundarias.

Las propiedades del PET van a depender de la aplicación final a la que se destine, es por eso por lo que la producción industrial del PET puede realizarse en dos o tres etapas que son: pre-polimerización, policondensación en estado fundido y polimerización en estado sólido.

2.2.1 Pre-polimerización

En esta etapa se prepara como pre-polímero el tereftalato de bis(2-hidroxi-etileno) (BHET) buscando asegurar que las limitaciones estequiométricas y termodinámicas no se propaguen en la etapa de polimerización donde se lleva a cabo la mayor parte de la polimerización.

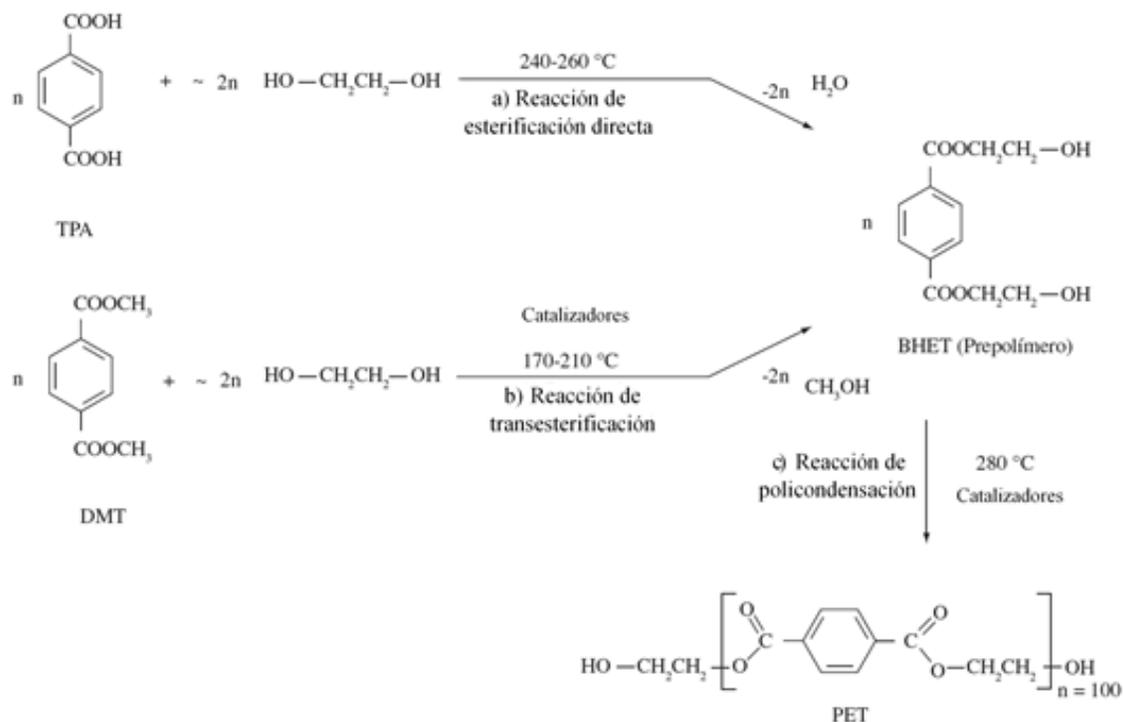


Figura 2. Rutas de síntesis del PET

Durante esta etapa el poliéster puede ser fabricado por dos rutas distintas: esterificación directa (**Figura 2 a)**) y transesterificación (**Figura b)**). La esterificación directa es obtenida por la reacción del ácido tereftálico (TPA) con etilenglicol (EG), formando como condensado una molécula de agua (H₂O).

La esterificación directa es una reacción heterogénea y autocatalítica **Figura 2 a)**. La razón molar del TPA: EG es 1: 1,5-3 y el rango de temperatura de reacción utilizado 240-260 °C. Se realiza principalmente en reactores continuos donde el polímero alcanza una viscosidad intrínseca (VI) de aproximadamente 0,55. Se aplica alto vacío hacia el final del proceso para eliminar el agua y otros volátiles, y facilitar el incremento de peso molecular. [5]

En la producción de PET a partir de TPA y EG, además de preparar BHET, la etapa de pre-polimerización asegura la disolución completa del TPA sólido. Una de las principales diferencias de la transesterificación y la esterificación directa es la sustitución del monómero TPA por el dimetil tereftalato (DMT) (más usado comúnmente), produciendo una molécula de metanol (CH₂OH) en lugar de una de H₂O, **Figura 2 b)**.

En la transesterificación el DMT sólido se funde y se mezcla con EG en un mezclador antes de cargarlo en el reactor a aproximadamente 140°C. El reactor se carga con DMT: EG a una razón molar de 1: 2,1-2,3 y los catalizadores, alcanzando una temperatura entre 170-210 °C a presión atmosférica. A medida que avanza la reacción, se produce metanol y se evapora junto con algo de EG, que se separa en una columna de destilación y se recicla al reactor. La reacción demora 2.5 horas hasta una conversión del 95%. [6] El metanol liberado se recoge en un receptor, permitiendo estimar la extensión de la reacción, **Figura 3**. Cuando la destilación del metanol cesa, se considera que la reacción se ha completado y el BHET se obtiene con un grado de polimerización entre 25 y 30. [4]

Actualmente la esterificación directa es más utilizada en la producción industrial del PET, ya que durante la transesterificación se obtiene metanol como subproducto, el cual

puede generar más cantidad de emisiones de compuestos orgánicos volátiles causando un mayor impacto ambiental.

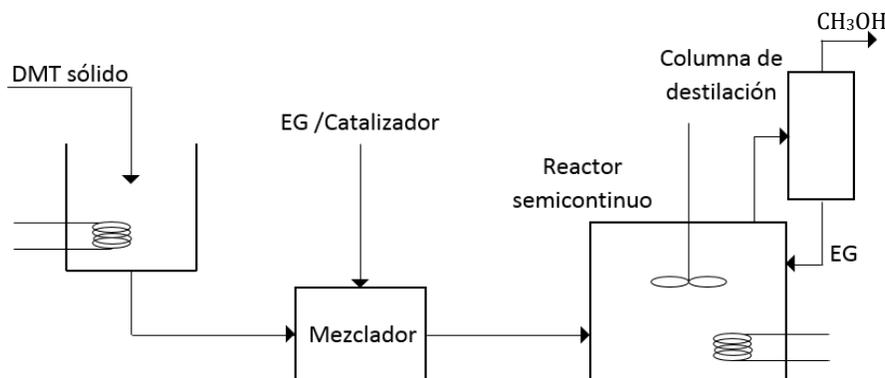


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de transesterificación

2.2.2 Policondensación

En este método, el BHET se calienta gradualmente a 280 ° C después de su síntesis en la etapa de pre-polimerización, **Figura 2 c**). Durante el calentamiento la presión interna del reactor se reduce a valores por debajo de 130 Pa y, consecuentemente, el grado de polimerización es elevado a 100. El tiempo de reacción total (2 etapas preliminares) puede variar de 5 a 10 horas.

Se obtienen polímeros con masa molar alrededor de 33,000 g/mol, ya que el aumento de la viscosidad del material dificulta la difusión del EG y, consecuentemente, reduce la tasa de reacción. [4] La constante de equilibrio para la reacción de policondensación es muy baja (aproximadamente 0,5). [6]

El PET obtenido después de estas dos etapas se destina principalmente para la fabricación de fibras, ya que dicha aplicación no requiere elevados esfuerzos mecánicos y propiedades reológicas intermediarias. En cambio, la obtención del PET grado botella requiere de una tercera etapa para elevar el peso molecular y mejorar sus propiedades, en la que se lleva a cabo una polimerización en estado sólido.

Subproductos

El EG se obtiene como subproducto y la tasa de eliminación dentro de la reacción se convierte en el factor de control de la velocidad. Además, se producen pequeñas cantidades de dietilenglicol (DEG) y acetaldehído (AA) que, cuando el PET es destinado a botellas, puede generar un sabor dulce en el contenido, y aunque no representa un riesgo para la salud, impacta en la preferencia de los consumidores.

Aunque la cantidad de DEG formada es muy pequeña ($1 \pm 2\%$ en peso), tiene un efecto sobre las propiedades físicas y químicas del PET. De hecho, el punto de fusión del PET disminuye en $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ por cada incremento en por ciento en peso de DEG incorporado.

2.2.3 Polimerización en estado sólido

La polimerización en estado sólido (SSP) se realiza a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea ($T_g = 70\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) y la temperatura de fusión ($T_m = 250\text{-}260\text{ }^{\circ}\text{C}$) a $220\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un período de entre 10 y 30 horas. Esto con el fin de aumentar el grado de cristalinidad del material en un intervalo de tiempo corto, bajo alto vacío o con un sistema de atmósfera inerte con agitación, evitando así el proceso de sinterización. [4]

Catalizadores

Una gran variedad de compuestos inorgánicos presenta actividad catalítica para la producción del PET en ambas etapas: reacciones de transesterificación y policondensación. El óxido de antimonio (Sb_2O_3) es el catalizador más utilizado, por demostrar un buen balance de sus actividades catalíticas, tales como: estabilidad química en presencia de estabilizantes a base de fósforo, color del producto final y bajo costo. [4]

Aditivos

Los estabilizadores térmicos se despliegan para evitar la degradación y la formación de color a la alta temperatura de la reacción. [5] Estabilizadores secundarios a base de fósforo se utilizan para evitar la degradación termo-oxidativa, inhibiendo la etapa de propagación y transformando el grupo hidroperóxido en productos no radicales.

Además, se utilizan estabilizadores UV, antioxidantes y plastificantes de acuerdo con la aplicación. [4]

Cristalinidad

El PET es un termoplástico semicristalino. Por lo tanto, su microestructura presenta una mezcla de una fase amorfa y una cristalina, con una relación dada que varía de casi cero a aproximadamente 45% (PET completamente cristalizado).

Las unidades repetitivas de la cadena encajan ordenadamente, formando un conjunto compacto, que tiene una densidad más alta que el estado amorfo. La densidad determina el grado de cristalinidad, a temperatura ambiente, el PET amorfo tiene una densidad de 1.335 g/m^3 mientras que la densidad del cristal de PET perfecto es 1.455 g/m^3 . [2]

2.3 Propiedades

Las propiedades del PET dependen en gran medida del peso molecular promedio, o el número promedio de unidades de repetición de las cadenas de polímero. Esto se puede medir determinando la VI de la resina, ya que la relación entre el peso molecular y la VI es lineal. Y de acuerdo con estas propiedades se determinan diferentes grados de PET, cierto grado de PET puede describirse completamente por solo dos medidas: VI y el contenido de copolímero. [3]

Otro factor importante es el grado de cristalinidad del PET, ya que la región cristalina aporta opacidad, altos valores de dureza y resistencia a la abrasión, impermeabilidad a gases y vapor de agua; mientras que la región amorfa otorga transparencia y resistencia al impacto. Es el equilibrio de estas propiedades lo que le permite su aprovechamiento en diversas aplicaciones.

2.3.1 Copolimerización

La copolimerización es una técnica bastante empleada para minimizar algunas propiedades indeseables, pero que son intrínsecas del material. En el caso del PET, son: carga estática, baja adherencia a metales y baja capacidad de teñido. La

copolimerización del PET se destina principalmente al procesamiento por inyección soplado para la fabricación de botellas. Las propiedades mecánicas, ópticas y de barrera de los envases PET dependen de muchos factores relacionados con las condiciones de operación durante el procesamiento, el peso molecular, la cristalinidad y las condiciones de cristalización. [4]

Debido a la alta anisotropía de las cadenas moleculares en el polímero, el tipo de deformación afecta la microestructura de forma crucial. [7] La capacidad de cambiar la morfología del PET y sus propiedades es fundamental para el rendimiento del PET en el envasado. La orientación aumenta las propiedades mecánicas. El contenido de cristalinidad en el material eleva la resistencia térmica del PET por encima de la temperatura de transición vítrea del PET amorfo.

2.4 Moldeo del PET

El moldeo por soplado de PET en contenedores fue el último en unirse a otras aplicaciones establecidas de poliéster, como fibras y películas. El desarrollo de la fibra de poliéster se remonta a principios de la década de 1940 con un importante impulso posterior a la Segunda Guerra Mundial, y las películas orientadas biaxialmente se remontan a la década de 1960. Estas películas fueron las primeras en facilitar el uso del poliéster en los envases. Los contenedores PET se desarrollaron y comercializaron a partir de mediados de la década de 1970. [5]

La demanda de contenedores de PET ha crecido significativamente en los últimos 5-10 años debido al alto crecimiento en el consumo de productos alimenticios y diversas bebidas, como refrescos carbonatados, té, café y jugos listos para tomar, además en productos químicos para el hogar, cuidado personal y otros. El mercado global para el mercado de envases de PET se valoró en US \$56,200 millones en 2017, se espera que el mercado se expanda en 1.3 veces en valor en los próximos cinco años. [8]

En la **Figura 4** podemos observar la distribución del mercado de PET a nivel mundial, y los principales consumidores de botellas de PET en 2018 con una proyección para 2028.

El equilibrio de propiedades es lo que hace que el PET sea el principal material de embalaje. La tenacidad, el no reaccionar con los alimentos y el nivel razonable de barrera para la transmisión de dióxido de carbono (CO₂), oxígeno (O₂) y vapor de agua se combinan para proteger y preservar el contenido, mantener una apariencia y frescura atractivas y evitar el deterioro. [5]

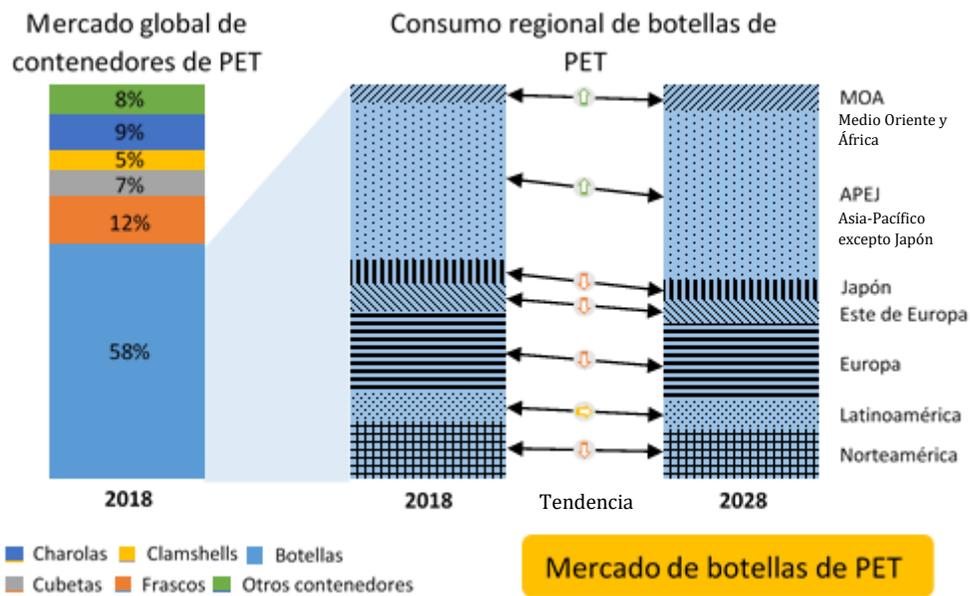


Figura 4. Mercado de PET a nivel mundial

2.4.1 Proceso de moldeo de botellas de PET

El soplado de envases de PET comienza con el moldeo por inyección de una preforma. Las preformas, después de una etapa de acondicionamiento a la temperatura adecuada de moldeo por soplado (100-110 °C), se soplan dentro de un molde hasta que tome la forma final del recipiente. [5]

Existen tres procesos básicos de fabricación de botellas de PET:

1. Moldeo por inyección y soplado (IBM)
2. Moldeo por inyección, soplado y estirado de una etapa (ISBM)
3. Moldeo por inyección, soplado y estirado de dos etapas (RSBM)

La viscosidad intrínseca (VI), generalmente, utilizada para elaborar botellas para bebidas carbonatadas es de 0.78 a 0.85 dl/g. Viscosidades intrínsecas de PET mayores se pueden procesar por extrusión soplado pero este proceso dificulta la orientación, por lo que actualmente no se utiliza ampliamente en la industria del moldeo de botellas. [5]

El moldeo por IBM y ISBM se llevan a cabo en un solo paso, es decir, la preforma se sopla justo después de ser inyectada, en diferentes estaciones de la máquina. Mientras que el moldeo por RSBM se realiza en dos pasos, las preformas se inyectan para después ser sopladas en otro momento, lugar o máquina.

Esto implica cierta diferencia entre los procesos, ya que para el caso de un solo paso las preformas que alimentan la máquina de soplado vienen de un proceso de enfriamiento dentro del molde desde la temperatura de fusión (255 °C) hasta la temperatura de soplado (95–105 °C), como se muestra en la **Figura 5**. En cuanto al proceso en dos pasos las preformas tienen que ser recalentadas desde temperatura ambiente hasta la temperatura de soplado (95–105 °C) para poder ser moldeadas (**Figura 6**).

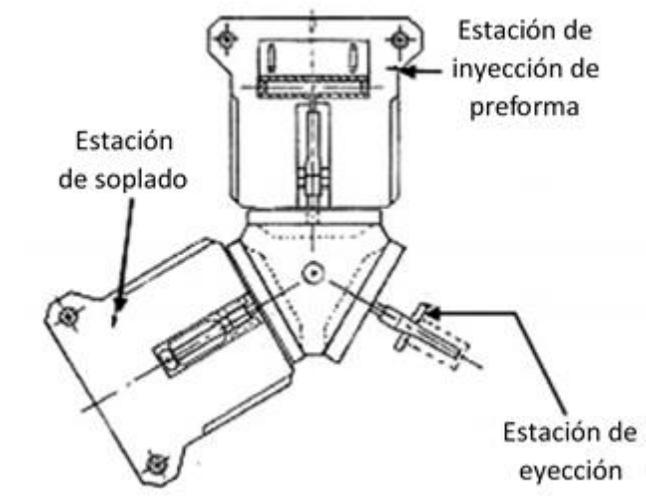


Figura 5. Esquema del proceso de moldeo de botellas de una sola etapa.

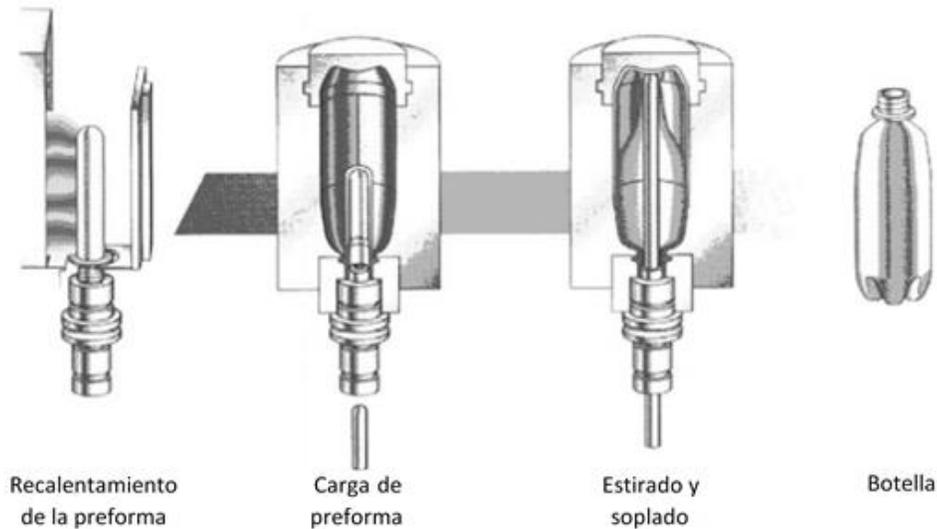


Figura 6. Segunda etapa del proceso RSBM

En el proceso de IBM, el enfriamiento y acondicionamiento de las preformas tiene lugar en el molde de inyección. Mientras que, para el ISBM, la refrigeración y acondicionamiento se pueden realizar en el molde de inyección, o se pueden dividir en enfriamiento en molde de inyección seguido de situar las preformas en una posición de acondicionamiento específica antes de volver a colocarla en la posición de soplado, como se puede ver en la **Figura 7**. [5]

El proceso de IBM no implica un estiramiento axial en la preforma, solo se sopla desde el cuello de la botella. A diferencia del moldeo ISBM y RSBM los cuales utilizan una varilla de estiramiento para iniciar el proceso de soplado estirando la preforma en dirección axial, la presión de soplado se aplica ya sea en un punto durante el estiramiento o después de que se haya completado el estiramiento ayudando a distribuir el material de manera más uniforme. [5]

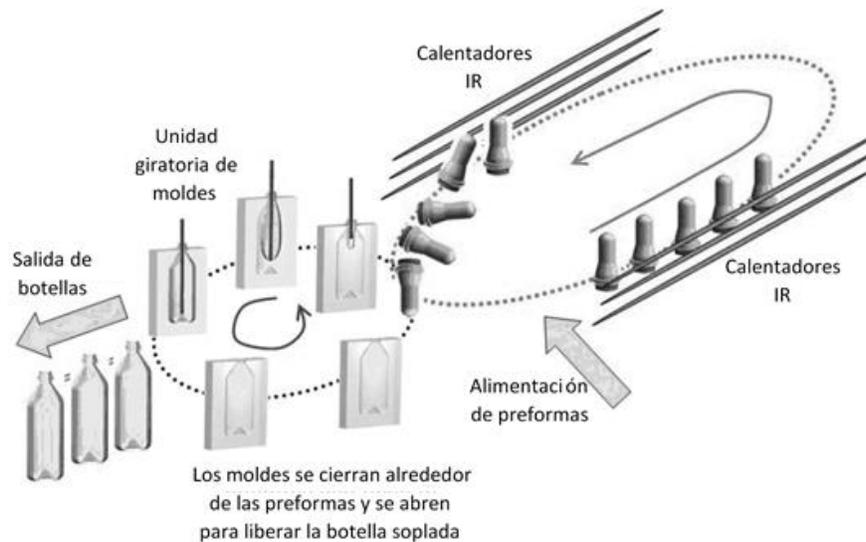


Figura 7. Proceso de estirado y soplado de dos pasos ISBM

La presión de soplado se incrementa hacia el final del inflado de la preforma debido a que la rigidez del material aumenta con el incremento en la orientación y la disminución de la temperatura.

2.4.2 Inyección de la preforma

El PET se moldea por inyección, usando una máquina de inyección clásica con una temperatura de fundido de 270 °C, se debe limitar la velocidad de corte para evitar la degradación del material y la generación de acetaldehído. El molde se mantiene a 8-15 °C para enfriar el material fundido muy rápidamente. El número de cavidades depende de la unidad de cierre, pero convencionalmente es de 50 preformas por ciclo de inyección. La cristalización inducida térmicamente es muy limitada y la relación de cristalinidad es inferior al 3%. [9]

2.4.3 Estiramiento y soplado

Las preformas se sostienen por el cuello, se ponen boca abajo y se colocan en un molde de dos platos. La apertura y el cierre del molde, así como el bloqueo del molde, están controlados por levas montadas en un eje común. La boquilla de soplado se introduce en el cuello y garantiza la guía de la varilla de estiramiento. [9]

El aire utilizado para el soplado se aplica primero a baja presión (0.7-1 MPa), para después aplicar una alta presión (1.5-4 MPa) hasta el final del proceso de moldeo, evitando así que se formen grietas si se utilizara una alta presión desde el comienzo.

2.4.4 Cristalinidad y orientación en envases de PET

Debido a que para la aplicación de las botellas para bebidas se necesita la propiedad de transparencia se requiere el material en su forma amorfa, y para ello hay que evitar la cristalización. La velocidad máxima de cristalización se alcanza en un intervalo de temperatura de 170-190 °C y el tiempo de cristalización es cuestión de segundos. La tasa de cristalización disminuye cuando ocurren aumentos en el peso molecular, en el contenido y tipo de monómeros, catalizadores, comonomero residual y DEG.

Las regiones cristalizadas causan turbidez, destruyen la claridad de la preforma e impiden el correcto moldeo por estirado y soplado. El enfriamiento del molde se vuelve esencial y determina la calidad de la preforma en esta etapa. [2] El alto grado de cristalización del PET optimiza sus propiedades de barrera a gas, resistencia mecánica y al calor, pero dificulta su procesamiento al tener un intervalo de temperatura de fusión estrecho.

Es por eso, por lo que se sustituye un porcentaje de uno de los componentes de partida por un comonomero para reducir el grado de cristalinidad y disminuir las velocidades de cristalización, obteniendo así PET con un grado de cristalinidad menor a 4%, con una ductilidad mejorada, mejor capacidad de procesamiento y mayor claridad, favoreciendo la obtención de envases transparentes.

Existe una variedad de comonomeros que se utilizan en la síntesis del PET como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y dietileno glicol; el isoftalato de etileno y ciclohexanodimetanol disminuye la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión (de 4 a 12 °C) reduciendo la cristalinidad sin afectar a las demás propiedades. [4]

El proceso de orientación se lleva a cabo durante el soplado de la preforma ya que se somete a una deformación biaxial dentro del molde; siendo la relación de estiramiento, la velocidad de estiramiento y la temperatura los factores principales que influyen en

el nivel de orientación de la botella. Cuando se enfría rápidamente en el molde donde se sopla, se producen en la pieza tensiones residuales en las paredes al impedir que las cadenas poliméricas se relajen.

Esta orientación es un tipo de ordenamiento que genera cristales y es de gran utilidad en botellas para bebidas carbonatadas, donde se requiere mayor barrera a gases. El nivel de cristalinidad en estas botellas es del 20-25%. Esta cristalización se forma a medida que el material se estira y se denomina cristalización inducida por deformación (SIC). Sin embargo, esto no interfiere con la transparencia de la botella, ya que los cristales, a diferencia de los cristales que se forman durante la cristalización inducida térmicamente, son pequeños y no interfieren con la longitud de onda de la luz manteniendo la transparencia.

Para alcanzar altos niveles de cristalinidad se requiere calentar lo más que se pueda las preformas y que la temperatura de los moldes de soplado también sea alta, manteniendo un control de temperatura. Obteniendo botellas térmicamente estables y rellenables en caliente con un 30-35% de cristalinidad. Mediante un proceso de soplado doble se puede alcanzar hasta 40% de cristalinidad.

Para el control térmico la temperatura del molde debe ser cercana al rango de temperatura para lograr la máxima velocidad de cristalización del material, para que se alcance un mayor grado de cristalinidad. Esto implica que los moldes cuenten con un sistema de enfriamiento eficiente, para que alcancen la temperatura de deflexión bajo carga (HDT) antes de ser desmoldados. El grado de cristalinidad se ve influenciado por la relación de soplado entre la preforma y la botella, para este proceso se usa una relación de soplado moderada (7:1) para inducir un mayor nivel de cristalinidad sin dejar en la pieza demasiados esfuerzos residuales.

Exponer las botellas a temperaturas superiores a la T_g (75 °C) permite a las moléculas orientadas relajarse al mismo tiempo que se ordenan en cristales, relajando los esfuerzos residuales al disminuir la orientación.

Permeación y barrera

El estado morfológico en el que se encuentre el PET va a contribuir a su desempeño como barrera, el aumento en los niveles de cristalinidad y de orientación mejora la barrera, reduciendo el factor de permeabilidad. La disminución de la penetración en el PET es más eficiente cuando la cristalinidad es inducida por deformación, ya que el menor tamaño de los cristales genera una mejor barrera a los gases. Aunque la barrera del PET es mejor que muchos otros materiales plásticos y se ve reforzada por la cristalinidad, la barrera a la transmisión de oxígeno, CO₂, luz UV y vapor de agua sigue siendo la limitante en muchos casos de envasado de alimentos. [5]

2.4.5 Secado del PET

La mayoría del PET se produce a través de la ruta de esterificación directa del TPA y el subproducto de la polimerización es agua; por lo tanto, en presencia de agua y alta temperatura, se produce una caída significativa del peso molecular al romperse las moléculas de PET en un proceso de hidrolisis. Esto exige condiciones extremas de secado en el material antes de cualquier proceso de fusión.

La cantidad máxima de humedad recomendada en el PET para su procesamiento de fusión es 0.005% (50 ppm). Los pellets de PET se deben secar primero en un secador desecante a 165-175 °C durante un lapso de 4-6 h antes de ser alimentados a la inyectora, teniendo cuidado de no elevar más la temperatura, ya que puede provocar el amarillamiento ni de exponerlos nuevamente a un ambiente húmedo donde recuperen la humedad extraída.

Otra de las técnicas de secado más reciente es el secador infrarrojo (IRD) donde el material se alimenta en un tambor horizontal rotatorio con una hélice interna que transporta el material a través del tambor. Cuando el material pasa por el tambor, está expuesto a los rayos infrarrojos de los paneles de lámparas de infrarrojos. Los rayos no calientan el aire circundante, pero en cambio, penetran hasta el centro de las piezas individuales de material y conducen la humedad a la superficie, donde se elimina por una corriente de aire. La exposición uniforme a los rayos está garantizada por la agitación del material al pasar por el tambor giratorio. [10]

2.5 Agrietamiento por tensión ambiental (ESC)

Uno de los requerimientos funcionales de los envases o botellas, es que deben mantener su estabilidad al estar en su posición vertical, por lo que el diseño en particular de la parte inferior juega un papel importante, específicamente en envases de PET para contener bebidas tanto carbonatadas como isotónicas, o jugos. Por lo que tradicionalmente se ha utilizado un diseño del tipo petaloide, cuya configuración ha presentado comúnmente susceptibilidad al agrietamiento por tensión ambiental, promovido durante el proceso de moldeo en la etapa de soplado, ya que el material no se estira lo suficiente y no se alcanza a orientar permaneciendo amorfo, favoreciendo así la formación de grietas.

El diseño de un artículo de plástico es particularmente importante cuando los usos finales o la manipulación de dicho artículo es probable que impliquen el contacto con agentes o soluciones promotoras del ESC. La localización de las grietas también es un indicativo importante, ya que las zonas estresadas rodeadas de un volumen no estresado son los lugares susceptibles para ESC en una pieza plástica.

Tanto los polímeros amorfos como los cristalinos muestran susceptibilidad al ESC, sin embargo, la mayoría de las veces, los polímeros amorfos muestran una mayor tendencia a este tipo de falla. Esta mayor incidencia por parte de los polímeros amorfos, en relación con los semi-cristalinos, se atribuye al mayor volumen libre, de estos, lo cual facilita la difusión del agente químico en las regiones intermoleculares. El mecanismo de fallo por ESC se basa en la suposición de que el fluido activo, en presencia de tensiones mecánicas internas o externas, penetra en algún defecto microscópico, plastificando localmente el polímero y promoviendo la formación de la falla, con subsiguiente desarrollo de grietas que se propagan hasta la fractura catastrófica.

El agrietamiento por tensión ambiental (ESC) consiste en el inicio prematuro de grietas y fragilidad de los plásticos debido a la acción de tensión y el contacto con fluidos específicos. [11] La exposición a un medio que favorezca el agrietamiento simultáneamente con tensión puede ocasionar un acortamiento dramático del tiempo de falla, limitando la vida útil de los objetos de plástico. Se ha estimado que el 15% de

todas las fallas de materiales plásticos en uso comercial están relacionadas con el ESC. [12]

Los pasos del mecanismo implicados en el ESC incluyen la absorción de fluidos, la plastificación, el inicio de la microfractura, el crecimiento de grietas y finalmente la fractura. [13] En la **Figura 8** se puede observar el proceso de propagación de una grieta a lo largo de la superficie de las piezas plásticas, a partir de una muesca o defecto del material en presencia de un agente de agrietamiento.

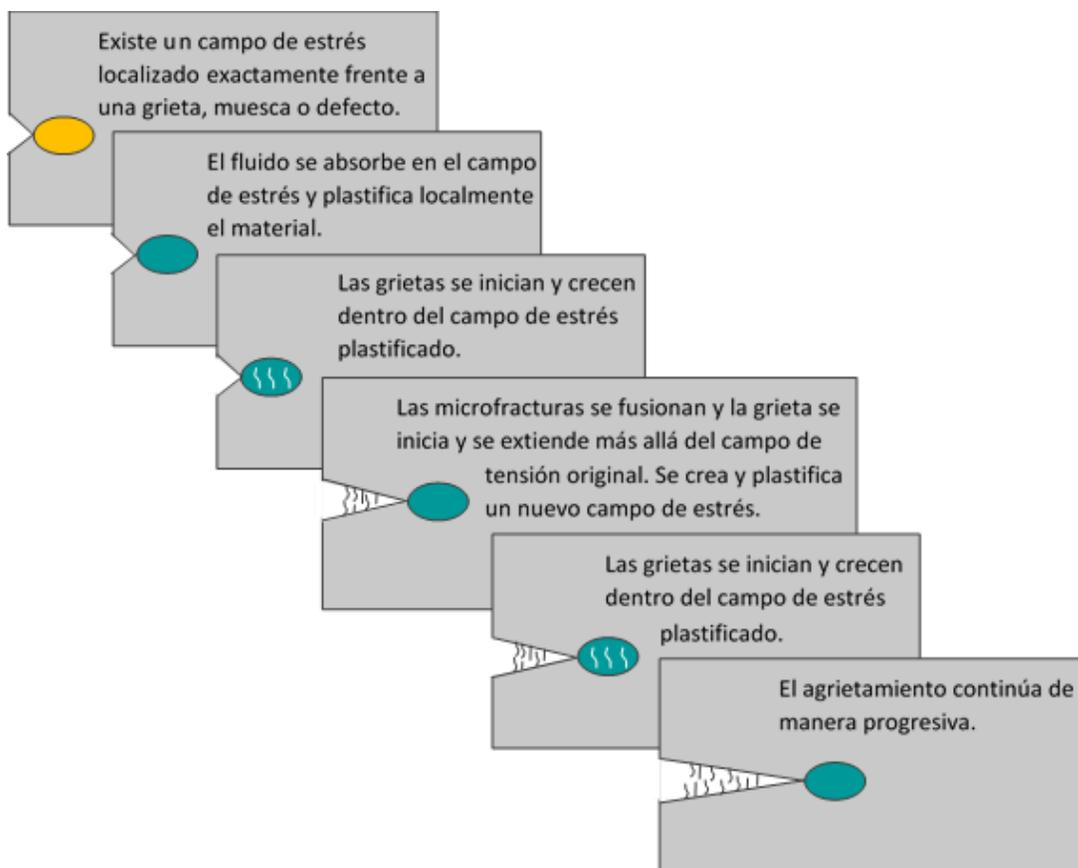


Figura 8. Avance progresivo de la formación de grietas por ESC

2.5.1 Características de ESC

Las fallas de grietas por tensión ambiental comparten las siguientes características típicas: [13]

-Fractura quebradiza. Las fallas de ESC son causadas por una fractura frágil, los sitios de iniciación de la grieta para fallas ESC siempre están en la superficie. Normalmente corresponden a áreas localizadas de alta tensión, como defectos microscópicos o puntos de concentración de esfuerzos. La ubicación de inicio generalmente está relacionada con el contacto directo con un agente de agrietamiento activo, ya sea líquido o gaseoso.

-Múltiples grietas. Se inician múltiples grietas individuales, que luego se fusionan en una fractura unificada. Numerosos orígenes de la grieta y las uniones correspondientes son ilustrativos de un mecanismo de falla ESC, mostrados en la figura 5.

-Morfología suave. Las áreas de origen de las grietas generalmente exhiben una morfología relativamente suave, indicativa de un crecimiento lento de las grietas. Sin embargo, los agentes de agrietamiento agresivos pueden producir iniciación y extensión rápidas, caracterizadas por superficies más gruesas.

-Restos de grieta. La presencia de restos de grieta abierta ya sea dentro de las regiones de origen de la fisura o en áreas adyacentes, es un indicativo adicional de ESC. En muchos casos, la fractura final se desarrollará a través de una sobrecarga dúctil después de que la longitud de la grieta haya alcanzado un tamaño crítico.

-Fibrillas estiradas. La zona de fractura final puede incluir fibrillas estiradas y otras características indicativas de agrietamiento dúctil.

-Bandas alternas. La ESC se desarrolla comúnmente mediante un mecanismo progresivo de extensión de grietas. Se observan en la fractura una serie de bandas alternas correspondientes a ciclos de extensión de grietas, las bandas representan ciclos repetidos de fractura, seguidos por la extensión de grietas por fractura frágil.

2.5.2 Factores principales que intervienen en el ESC

El agrietamiento por tensión ambiental (ESC) es resultado de una combinación de tres principales factores: material plástico susceptible a fallar, un agente de agrietamiento y una tensión tanto física como ambiental, como se puede ver en la **Figura 9**. El crecimiento exponencial de combinaciones posibles que involucran estas tres variables es lo que hace que el ESC sea tan difícil de anticipar y tratar.

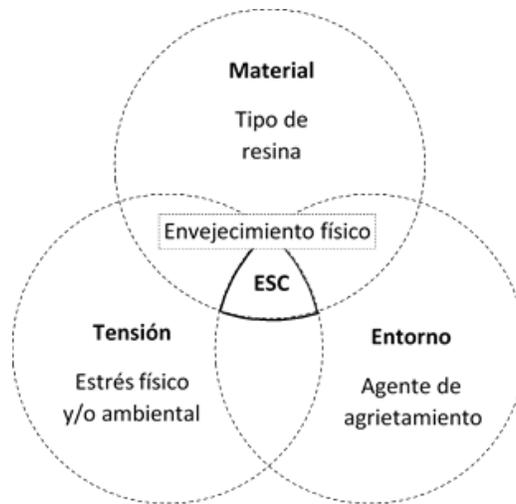


Figura 9. Factores que inciden en el ESC

Material

El tipo de resina será un factor muy importante ya que una estructura amorfa va a favorecer más el surgimiento de grietas que una estructura semicristalina, debido al volumen libre existente en la fase amorfa que permite el movimiento de las cadenas poliméricas, en comparación con el ordenamiento en la región cristalina.

Así mismo el peso molecular es de gran influencia en la presencia de ESC ya que un menor peso molecular en la resina la hace más propensa a sufrir agrietamiento ya que el enmañaramiento es menor en estos casos.

Dentro de las resinas semicristalinas el grado de cristalinidad va a influir significativamente en la presencia de ESC en la pieza final, ya que un mayor porcentaje de región cristalina en la resina aumenta su densidad y otorga una mayor resistencia al ESC, al disminuir la región amorfa.

Tensión

La deformación plástica es común en los materiales plásticos debido a las propiedades viscoelásticas de los materiales poliméricos. Cuando un material plástico está estresado o forzado en el aire por debajo de su punto de fluencia/deformación (temperatura de transición vítrea), puede producirse un agrietamiento por tensión después de un período de tiempo, que puede ser muy largo. [14]

El agrietamiento se asocia con tensión estática prolongada a través de un mecanismo de fluencia/deformación. Creep, a veces llamado fatiga estática, es un modo de fractura frágil en el que la tensión continua da como resultado un desenmarañamiento molecular dentro de las cadenas de polímero. El mecanismo de deformación implica el inicio de la microfRACTURA, el crecimiento de la microfRACTURA que conduce al inicio de la grieta, luego a la extensión de la grieta y finalmente a la fractura catastrófica. [13]

Para que se formen las grietas el material debe de estar bajo tensión, para que se lleve a cabo el desenmarañamiento molecular; sin embargo, aunque la tensión por compresión es suficiente para generar fracturas, no conduce a las moléculas a formar grietas. Aunado a la tensión que sufren durante su uso, las piezas poliméricas adquieren esfuerzos residuales durante su procesamiento, y en muchos casos estos esfuerzos y los agentes de agrietamiento son suficientes para generar ESC en la pieza.

Agente de agrietamiento

El tamaño molecular de estas sustancias va a influir en su interacción con el polímero, siendo las de pesos moleculares más bajos las que son más agresivas y favorecen la formación de grietas al tener una mayor capacidad de penetración en la estructura. Por ejemplo, la acetona es más severa que la metil-isobutil-cetona.

Las sustancias presentes en el uso final de la aplicación incluyen líquidos orgánicos (solventes), aceites sintéticos, aceites vegetales, detergentes/surfactantes, agentes de limpieza, desmoldantes, plastificantes, selladores, formulaciones adhesivas, tintas, aditivos anticorrosivos, lubricantes. [12]

Se ha teorizado que

"La absorción de líquidos altamente localizada es probablemente el mecanismo de aceleración. El líquido se absorbe preferencialmente en sitios bajo una alta tensión de dilatación, como un defecto de concentración de tensión, una microfRACTURA o la punta de una grieta. El fluido absorbido localmente plastifica el material, reduciendo su límite elástico. Las tensiones críticas para el inicio de la microfRACTURA con los fluidos más activos pueden ser tan bajas como 0.1% y algunos MPa. Las tensiones debidas al

procesamiento y/o ensamblaje a menudo pueden exceder la condición crítica".
(Tecnología Rapra)

El agente de agrietamiento no causa ataque químico directo o degradación molecular, sólo penetra en la estructura molecular provocando que la movilidad molecular dentro de la matriz polimérica supere las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímero lo que lleva a un desenmarañamiento molecular acelerado formando grietas hasta llegar a la fractura. Es por esto por lo que las grietas provocadas por el medio ambiente suelen ser más largas y anchas que las grietas intrínsecas del material, es decir, grietas producidas sin la influencia del entorno. [15]

Envejecimiento físico

El proceso de moldeo por inyección emplea altas temperaturas de fusión con un enfriamiento rápido de la pieza para minimizar el tiempo de ciclo. Cuando el material se enfría muy rápidamente por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), las moléculas están prácticamente congeladas en un estado de energía superior a su nivel de equilibrio de conformación y empaque. Con las moléculas atrapadas en un estado de no equilibrio, se genera una fuerza motriz para que continúe el empaquetamiento hasta alcanzar un equilibrio. El exceso de volumen atrapado entre las moléculas es referido como volumen libre. El proceso de empaquetamiento continuo es llamado relajación de volumen libre o relajación de entalpía.

En conjunto con la relajación de volumen libre, el material sufre cambios en las propiedades físicas. Específicamente, un incremento en la densidad, la tensión, y a la resistencia a la flexión; así como, una disminución en la elongación y la resistencia al impacto. Los cambios describen una transición de un comportamiento dúctil a frágil. [16]

El proceso de relajación de volumen libre se muestra en la **Figura 10**. Antes del envejecimiento, hay suficiente volumen libre en el material para permitir que las cadenas moleculares se deslicen una sobre otra cuando las fuerzas se aplican a la muestra en direcciones opuestas. Como el material, durante el envejecimiento, se vuelve más denso, el volumen libre disminuye, las cadenas moleculares son demasiado

compactas para deslizarse unas sobre otras. El material exhibirá un comportamiento frágil.

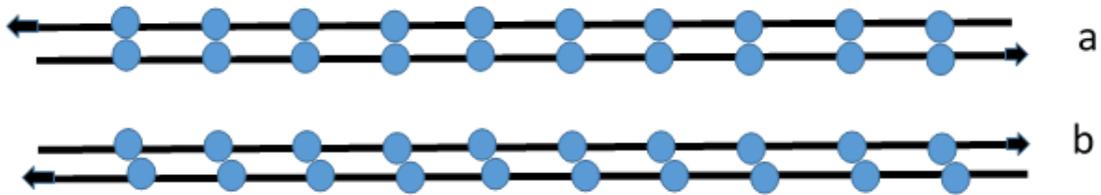


Figura 10. Proceso de relajación de volumen libre a) antes y b) después del envejecimiento físico

- a) Antes del envejecimiento, las moléculas pueden deslizarse una sobre la otra, al aplicar una fuerza.
- b) Después del envejecimiento, las moléculas se han compactado y requieren de una ruptura en las cadenas al aplicar una fuerza.

El proceso de envejecimiento es termo-reversible. Con el calentamiento del material por arriba de la T_g , se adiciona suficiente energía al sistema para permitir que las moléculas alcancen el equilibrio en un mayor nivel de energía. Luego de un enfriamiento rápido, el material comenzará nuevamente el proceso de relajación de volumen libre.

En el proceso de soplado-estirado solo una porción de la preforma es recalentada por encima de la T_g . El nivel inicial de relajación de volumen libre será retenido en el fondo de la botella porque no es sometido a recalentamiento. Las paredes laterales comenzarán nuevamente el proceso de envejecimiento. La parte inferior de la botella generalmente falla entre el fondo y las paredes laterales, exhibiendo efectos residuales del envejecimiento inicial. Por lo tanto, existen diferentes niveles de volumen libre dentro de una botella de PET soplada de preformas amorfas y envejecidas. [16]

2.5.3 Métodos para evaluar el ESCR

Determinar la resistencia a el ESC implica conocer la tensión crítica requerida para el desarrollo de la grieta en un material, es por eso por lo que se emplean pruebas como la que consiste en un aparato de flexión de tres puntos, uno de ellos con tensión constante al centro de la muestra, lo que da como resultado una deformación por flexión con la formación de grietas; para determinar la tensión crítica, como se muestra en la **Figura 11**.

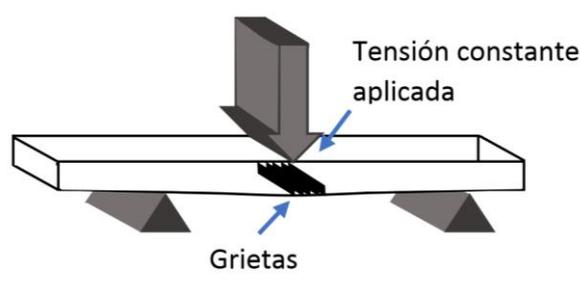


Figura 11. Método de deformación por tensión en tres puntos

Otra opción es una variación al método anterior, utilizando un aparato de deformación elíptica con una plantilla de tensión elíptica de Bergen. La plantilla tiene la forma de una sección del cuarto del perímetro de la elipse, la muestra está firmemente soportada alrededor de la superficie elíptica (**Figura 12**). Este método permite variar la tensión a lo largo de la superficie de la muestra.

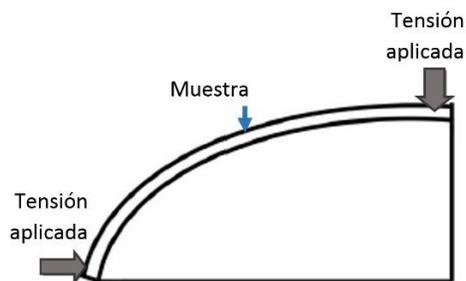


Figura 12. Método de deformación por tensión elíptica

Las pruebas de esfuerzo constante pueden simplemente involucrar la carga del brazo de palanca de las muestras de prueba y determinar el esfuerzo requerido para la

formación de grietas o, en muchos casos, determinar el tiempo de falla de la muestra. Este método se conoce como rotura por tensión o si se mide la tensión, ruptura por deformación por tracción. [12]

Una variación es realizar un estudio del comportamiento tensión-deformación (a una velocidad de deformación constante) en un entorno que favorezca el agrietamiento en comparación con el aire. Se acondiciona la muestra con un agente de agrietamiento en el centro para evitar el fallo de los soportes.

Otra variación de la prueba de esfuerzo constante implica una muestra soportada en uno de sus extremos sometida a una carga en el extremo opuesto (**Figura 13**). Si se aplica un entorno de agrietamiento se conducirá al desarrollo de grietas desde el extremo soportado debido a mayores esfuerzos hasta cierto punto a lo largo de la muestra, donde no se observan grietas.

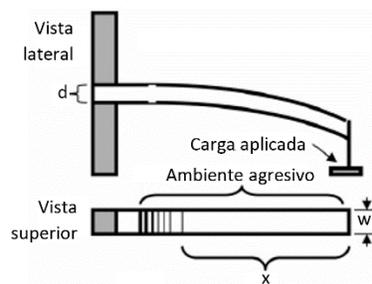


Figura 13. Método de deformación en extremo no soportado de la muestra

La prueba de microdureza es un método capaz de observar cambios superficiales debido a la exposición ambiental, que implica una indentación de diamante piramidal impresa en una superficie polimérica con mediciones variables de carga y tiempo. Midiendo el área de impresión microscópicamente después de la prueba y comparando cuando se aplica un agente de agrietamiento y cuando solo actúa el aire.

Existe una cantidad de pruebas estandarizadas relevantes para ESC de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) y la Organización Internacional de Normalización (ISO) enumeradas en la **Tabla 1**. Las pruebas varían principalmente en la forma en que se aplica la tensión externa a la muestra.

Tabla 1. Pruebas estandarizadas para resistencia al agrietamiento por tensión ambiental.

Método de prueba	Objeto de prueba
ASTM D 1693	Agrietamiento por tensión ambiental de plásticos de etileno: ESCR de banda doblada.
ASTM D 2561	Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de contenedores de polietileno moldeado por soplado.
ASTM D5397	Método de prueba estándar para la evaluación de la resistencia al agrietamiento por tensión de las geomembranas de poliolefinas usando la prueba de carga de tracción constante con muescas.
ASTM D5571	Método de prueba estándar para la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR) de los tambores de cabeza hermética plástica que no excedan los 60 Gal (227 L) en capacidad nominal.
ISO 16770	Determinación del agrietamiento por tensión ambiental (ESC) de la prueba de fluencia de polietileno con muesca completa (FNCT).
ISO 22088-2	Plásticos: determinación de la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESC): Parte 2: método de la tira doblada.
ISO 22088-3	Plásticos: determinación de la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESC). Parte 3: método de carga constante.
ISO 22088-4	Plásticos: determinación de la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESC). Parte 4: método de impresión de bolas o alfileres.
ISO 22088-5	Plásticos: determinación de la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESC). Parte 5: método de deformación por tracción constante.
ISO 22088-6	Plásticos: determinación de la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESC). Parte 6: método de velocidad de deformación lenta.
ISO 4600	Plásticos: determinación del agrietamiento por tensión ambiental (ESC). Método de impresión de bolas o alfileres.
ISO 6252	Plásticos: determinación del agrietamiento por tensión ambiental (ESC). Método de tensión de tracción constante.
ISO 4599	Plásticos: determinación de la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESC). Método de banda doblada.

Capítulo III. Objetivo

Estudiar los parámetros que intervienen directa o indirectamente, sobre el agrietamiento por tensión ambiental en los envases de PET, utilizados para contener bebida carbonatada.

Capítulo IV. Estado del arte

Se llevo a cabo una revisión bibliográfica donde se analizaron las últimas investigaciones sobre el agrietamiento por tensión ambiental en botellas de PET, organizando la información encontrada en tres ejes de estudio; agentes de agrietamiento, diseño y envejecimiento físico. A continuación, se discutirá la información obtenida de las publicaciones en cada eje de estudio.

4.1 Agentes de agrietamiento

Algunos autores se centraron en la búsqueda de aquellas sustancias que fungieran como agentes de agrietamiento para el PET, encontrando información muy valiosa.

Moskala y Jones [17] realizaron estudios de absorción y tensión crítica del PET en presencia de isopropanol y otros fluidos, con el objetivo de evaluar la conveniencia de un plástico para uso médico en términos de su comportamiento de agrietamiento por tensión. Donde destacaron que la absorción del líquido por parte del polímero se correlaciona con los parámetros de solubilidad del líquido y el polímero, en la **Tabla 2** se muestran los parámetros de solubilidad de los líquidos que analizaron. Observaron que la absorción de los alcoholes no se llevó a cabo tan fácilmente debido a las fuertes características de puente de hidrógeno de esos fluidos, sin embargo, su parámetro de solubilidad le permite actuar como agente de agrietamiento para el PET al plastificar la superficie. Concluyendo que aquellas sustancias con parámetro de solubilidad cercano al del PET ($23.9 \text{ MPa}^{1/2}$) pueden actuar como agentes de agrietamiento.

Tabla 2. Parámetros de solubilidad de las sustancias estudiadas por Moskala y Jones

Líquido	δ ($\text{MPa}^{1/2}$)
Isooctano	14.3
Heptano	15.3
Ciclohexano	16.8
Etilbencina	17.8
Ftalato de dioctilo	18.2

Tolueno	18.2
Metil etil cetona	19.0
Cloroformo	19.0
Tetrahidrofurano	19.4
Ciclohexanona	19.6
Acetona	20.0
o-Diclorobenceno	20.5
1-Pentanol	21.7
Nitrobenceno	22.2
i-Propanol	23.5
Etanol	26.5
Dimetilsulfóxido	26.7
Metanol	29.6
Etilenglicol	32.9
Glicerol	36.1
Agua	47.8

Por su parte Freure y colaboradores [18] examinaron los efectos de la exposición de agua, nitroetano e isopropanol en la morfología de la superficie de películas y en el ESC del PET. Observaron un aumento de cristalinidad del PET cuando se exponía al isopropanol y nitroetano debido a la cercanía del parámetro de solubilidad al suyo ($23,9\text{Mpa}^{1/2}$), esto ocurre porque cuando están en contacto plastifican las cadenas de PET y cuando el solvente se evapora permite que las cadenas se ordenen, cristalizando. Al contrario de lo observado con el nitroetano donde aumentó la cristalinidad de la muestra, con el isopropanol la cristalinidad disminuyó debido a el rompimiento de cadenas de PET por la presencia del OH. En la **Figura 14** se observan las imágenes resultantes de las películas en microscopía de fuerza atómica AFM, expuestas a los diferentes solventes.

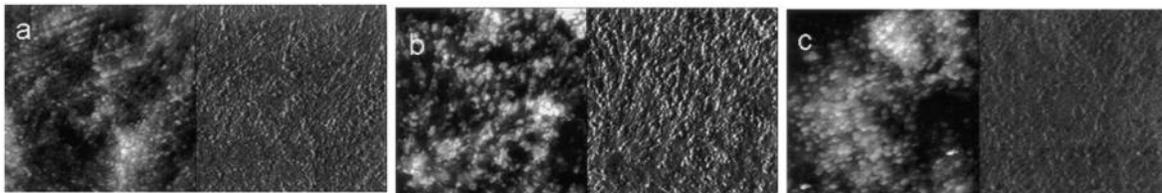


Figura 14. Imagen topográfica (izquierda) y de fase (derecha) de AFM de películas de PET bajo a) Isopropanol por 24 h, b) Nitroetano por 8 h y c) agua por 24 h.

Teófilo y colaboradores [19] estudiaron la acción de agentes químicos en el agrietamiento por tensión ambiental del PET, entre ellos metanol, etanol, propanol, butanol y soluciones de hidróxido de sodio, evaluando las propiedades mecánicas y la apariencia superficial. Concluyeron que los alcoholes provocaron deterioro superficial del PET sin afectar sus propiedades mecánicas; pero que todas las soluciones de hidróxido de sodio fueron agentes de agrietamiento agresivos de ESC para el PET por disminuir drásticamente sus propiedades mecánicas. En la **Figura 15** se muestra la pérdida de la resistencia a la deformación por tensión de las películas de PET cuando está en presencia de diferentes concentraciones de NaOH en comparación a la que está en un medio de Argón. También observaron que el hidróxido de sodio provocó un ataque químico al PET reduciendo su masa molar.

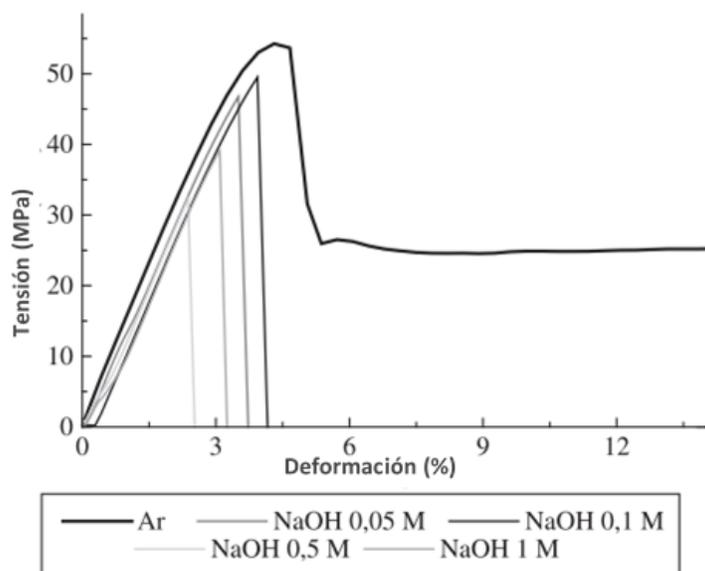


Figura 15. Gráfico de tensión vs deformación de muestras de PET en distintas soluciones de NaOH.

Moskala [20] y Teófilo [21] [22] estudiaron el ESC del PET por la presencia de hidróxido de sodio (NaOH).

Moskala [20] Evaluó la velocidad de crecimiento de la grieta en función del factor de intensidad de tensión aplicada a una muestra de PET amorfo expuesto a hidróxido de sodio acuoso, determinando los efectos de la concentración cáustica y el peso molecular del polímero. Observaron que el crecimiento de grietas incrementó con el aumento de la tensión aplicada y la concentración de sosa cáustica ya que ocurre simultáneamente una degradación del polímero, como se ve en la **Figura 16**, formando bandas de crecimiento discontinuas; el peso molecular tuvo un ligero efecto sobre la tasa de crecimiento.

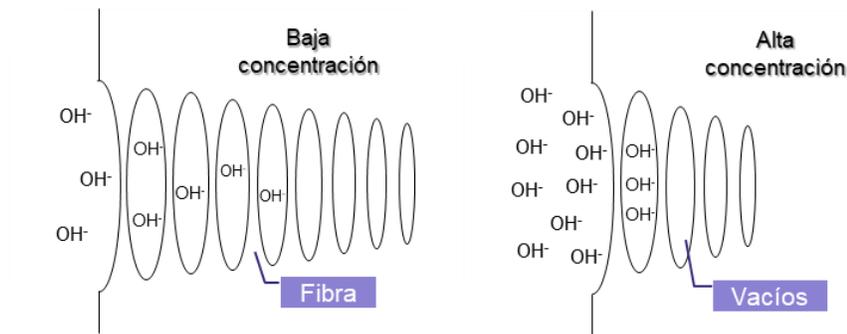


Figura 16. Esquema de ataque cáustico a baja y alta concentración cáustica.

Teófilo [21] estudio el comportamiento bajo tensión del PET en contacto con diversas concentraciones de NaOH. Los resultados mostraron que todas las soluciones de NaOH son agresivos agentes de agrietamiento por tensión para el PET, como se muestra en la **Figura 17**, reduciendo las propiedades mecánicas y causando fallas catastróficas con un daño superficial significativo. Observaron la ocurrencia de reacciones de hidrólisis cuando se aplicaron las soluciones de NaOH en combinación con cargas de tracción, causando una reducción en la masa molar de las moléculas de PET. Por el contrario, cuando las soluciones de NaOH estaban en contacto con PET en ausencia de tensión no ocurrió el rompimiento de cadenas de PET. Mostrando que la degradación química del PET se produce junto con el agrietamiento por tensión.

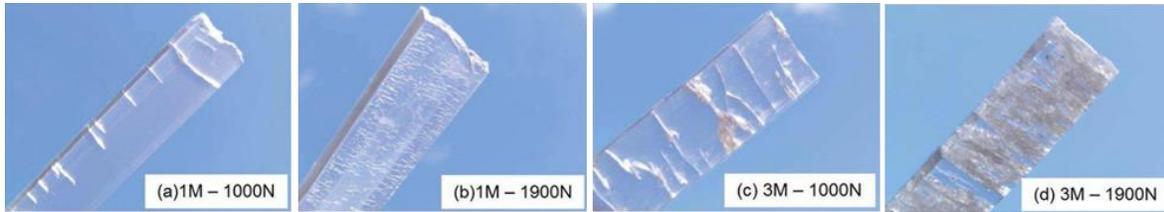


Figura 17. Muestras de PET sometidas a tensión en contacto con soluciones de NaOH.

Así mismo investigo la influencia de la forma de aplicación de NaOH durante los ensayos de tracción y relajación de tensión. [22] Observando que al aplicar el fluido durante el tensionamiento los efectos del ESC son más evidentes, con formación de grietas más inestables, como se ve en la **Figura 18**. La medición de la masa molar indicó que el ataque químico también fue más pronunciado cuando se aplicó la solución durante el tensionamiento. Por lo que también sugieren que la incidencia del ataque químico simultáneamente a los efectos de la ESC es función tanto de la cantidad de líquido a difundir en la muestra como de la velocidad de propagación de las fracturas formadas.

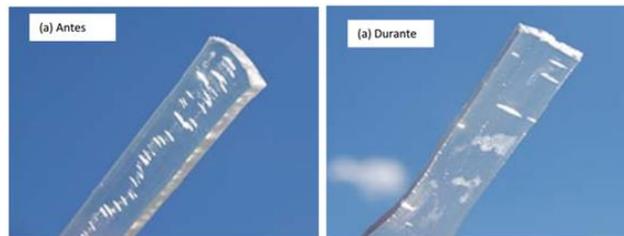


Figura 18. Muestras de PET fracturadas después de estar bajo tensión y en contacto con NaOH aplicado a) antes y b) durante la tensión.

Morrison y colaboradores [23] evaluaron la influencia de los factores ambientales sobre ESC de botellas de PET utilizando soluciones acuosas alcalinas (bicarbonato de sodio). Observaron que la humedad y la alcalinidad del agua afectaron en gran medida la falla de la botella. Ellos propusieron que, al evaporarse el agua en condiciones de alta humedad, las soluciones acuosas de bicarbonato de sodio se volvieron más concentradas y perdieron dióxido de carbono para contener aniones más básicos y más

nucleofílicos, transformando los aniones de bicarbonato en aniones de carbonato e hidróxido durante la evaporación ocasionando la hidrólisis de los enlaces éster del PET. Determinaron la tasa de falla por ESC de botellas de PET cargándolas con agua carbonatada y almacenándolas en condiciones de temperatura y humedad elevadas en presencia de composiciones acuosas que se estaban probando para determinar su compatibilidad, como se muestra en la **Figura 19**; revisando cada día el número de botellas agrietadas o fracturadas.



Figura 19. Acondicionamiento de las botellas de PET sometidas a la prueba de ESC.

Estos autores también utilizaron un método de prueba de botella para evaluar la dependencia de la falla por ESC de botellas de refresco carbonatado de PET con la dureza del agua. [24] Se descubrió que los iones de dureza ejercen un impacto positivo al desactivar la alcalinidad del agua a través de la precipitación como minerales inofensivos de carbonato, en la **Figura 20** se puede ver la tendencia a la falla cuando la dureza disminuye. Además, analizaron composiciones típicas de lubricantes de cintas transportadoras de botellas, encontrando que su papel dentro del ESC es de espectador.

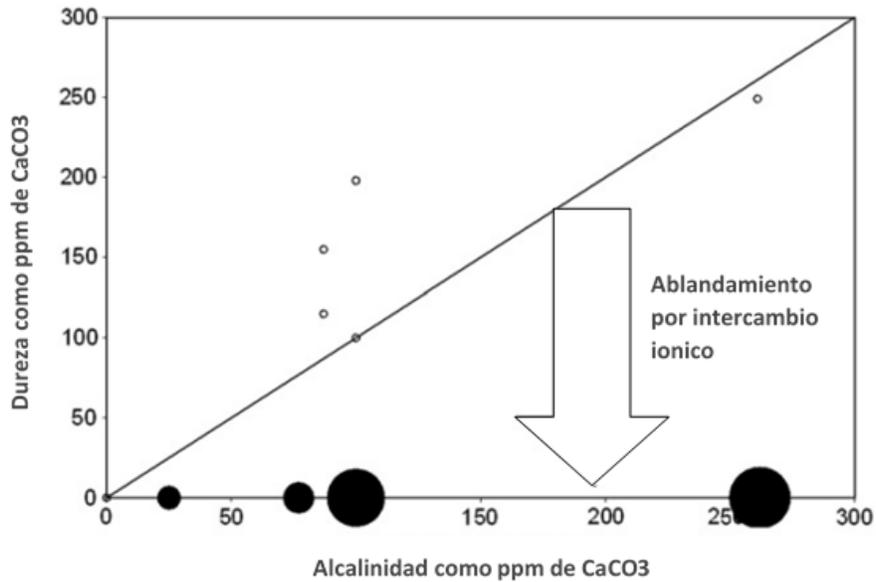


Figura 20. Esquema de la interacción entre la dureza y la alcalinidad del agua en relación con el CaCO_3 , y los efectos del ablandamiento por intercambio iónico en el ESC de botellas de PET.

Muller y Israelsohn-Azulay [25] analizaron el agrietamiento por tensión ambiental de botellas de PET mediante solventes orgánicos y la migración de productos químicos a través de las grietas en botellas que contenían refrescos carbonatados, como se ve en la **Figura 21**. Concluyeron que la penetración de productos químicos se produjo solo cuando las botellas cerradas contenían refrescos carbonatados ya que estaban sometidas a una tensión constante. Observaron que los componentes aromáticos son agentes de agrietamiento más severos que los componentes alifáticos para el PET, al igual que para el PC y PMMA, siendo el solvente más agresivo la gasolina, seguido del tolueno.

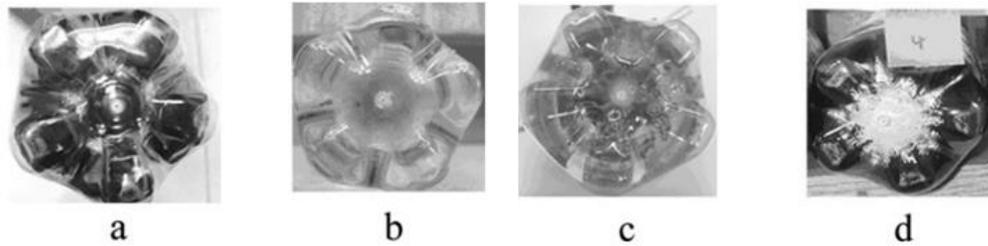


Figura 21. Bases de diferentes botellas después de 2 h de exposición a a) Ciclohexano b) Gasolina c) Agua mineral d) Xileno

Tekkanat y colaboradores [15] desarrollaron un método para determinar la ESCR de contenedores de PET. La cámara interna del contenedor se presuriza en incrementos de 68.9 kPa mientras el exterior de la base se expone a un agente de agrietamiento, examinando la base después de cada incremento hasta determinar un umbral de presión de inicio de grieta (CPI), en la **Figura 22** se puede ver un ejemplo del sistema de prueba. Observaron que un CPI bajo correspondía a una alta tasa de falla en los contenedores. Se evalúa la susceptibilidad de los diferentes tipos de envases de PET de una pieza a ESC, además de brindar información útil para mejorar los diseños de las bases de los contenedores.

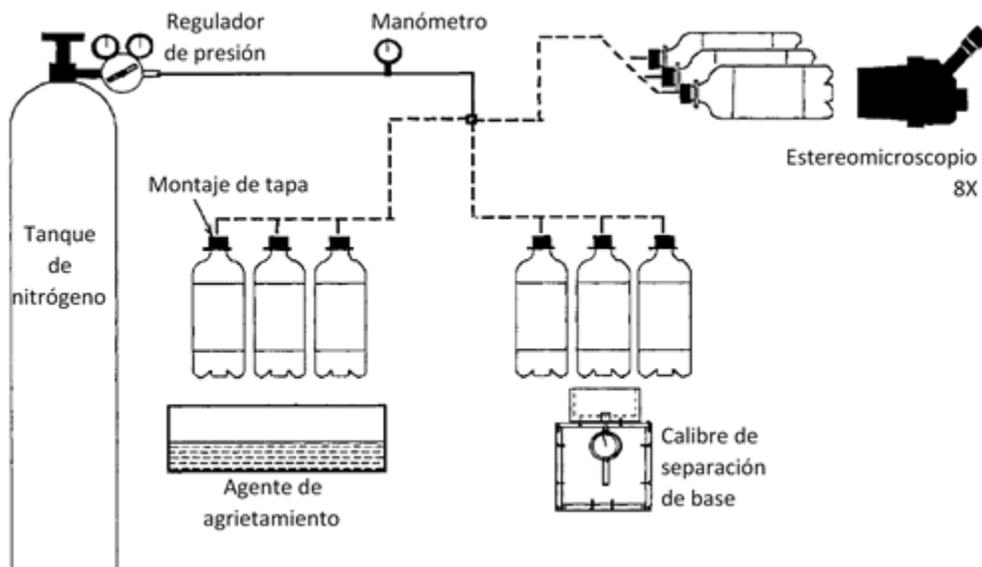


Figura 22. Esquema del método de prueba de Tekkanat y colaboradores.

4.2 Diseño y simulación

Lyu y colaboradores [26] [27] realizaron un estudio sobre las relaciones de estiramiento de una botella de PET moldeada por soplado a partir de una preforma (**Figura 23**), considerando la variación de las propiedades físicas del PET y rediseñaron la base de forma petaloide (**Figura 24**). Con base en la medición del esfuerzo de tracción del PET estirado determinaron que la relación de estiramiento debería alcanzar la orientación por deformación con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del PET cuando es moldeado por soplado. Ya que observaron que la debilidad estructural de la base se debía a un cambio drástico del espesor de pared, específicamente entre el punto de inyección de la preforma (centro de la base) y las paredes de la botella. Ubicándose también en esta zona la tensión máxima que sufría la botella, es por esto por lo que se rediseño la

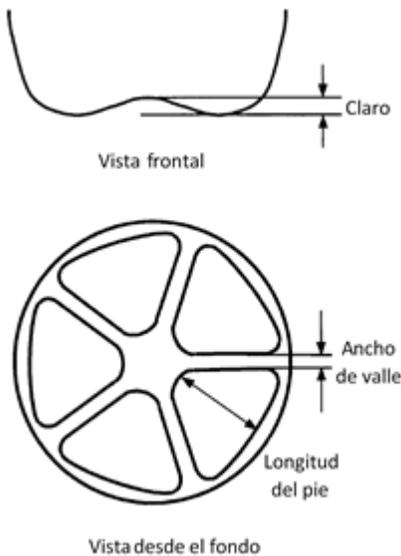


Figura 24. Partes de la base de una botella de base petaloide.

base de la botella para que la tensión máxima se ubicará en la zona más resistente de la botella, las paredes; reduciendo también la magnitud de la tensión principal. El nuevo diseño de la base mejoró significativamente la resistencia al agrietamiento por tensión de las botellas de PET.

Demirel y Daver [28] realizaron un modelado numérico para identificar la geometría de la base petaloidea de botellas de PET que minimiza las tensiones que generan agrietamiento por tensión, y optimizaron la base del contenedor aportando una mayor resistencia al

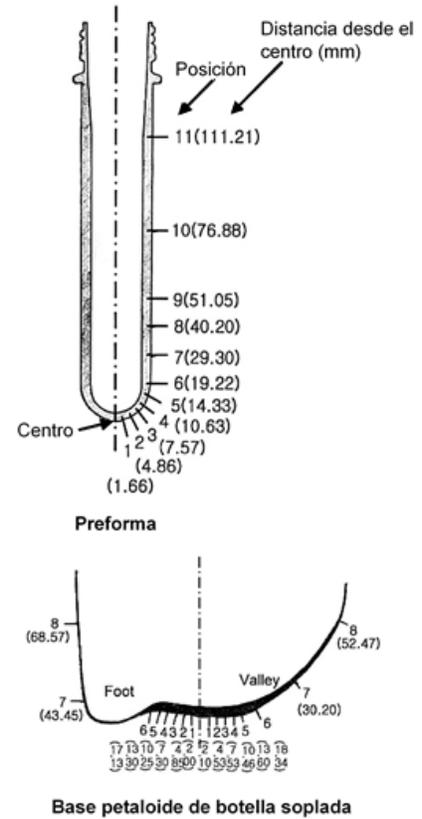


Figura 23. Secciones transversales de la preforma y la parte inferior de la botella soplada.

agrietamiento por tensión ambiental. Concluyendo que una longitud de pie mayor (de 20 a 29 mm) y un pequeña claro (de 5 a 1 mm) son la mejor combinación para una base petaloidea, ya que el ancho del valle (8.4 mm) no tiene una influencia significativa en la distribución de los esfuerzos en la base de la botella [29], sin embargo evita la forma convexa de la parte inferior y en la pared lateral de la botella manteniendo la geometría de la base. Estas modificaciones aumentaron en un 88% la resistencia al agrietamiento por tensión de la base de la botella. En la **Figura 25** se puede observar la distribución de la tensión óptima en la botella.

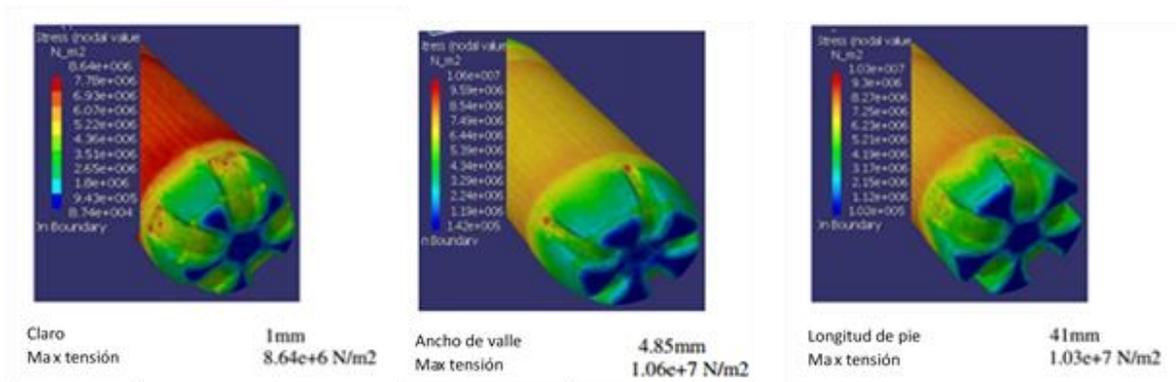


Figura 25. Simulación de los esfuerzos que se ejercen sobre las botellas.

Sin embargo, Chevalier y colaboradores [30] empleando una técnica de medición de superficies de 3D, analizaron el comportamiento de la base petaloide al someter la base de las botellas a una presión interna. Se compararon dos bases: una de valle pequeño y otra de valle grande, como se aprecia en la **Figura 26**, con un comportamiento muy diferente frente al ESC, resultando ser la base de valle grande la de mayor resistencia al agrietamiento por tensión ambiental debido a que la tensión externa que presenta es menor que la de la base de valle pequeño, que presenta una linealidad al aumentar la tensión conforme aumenta la presión.

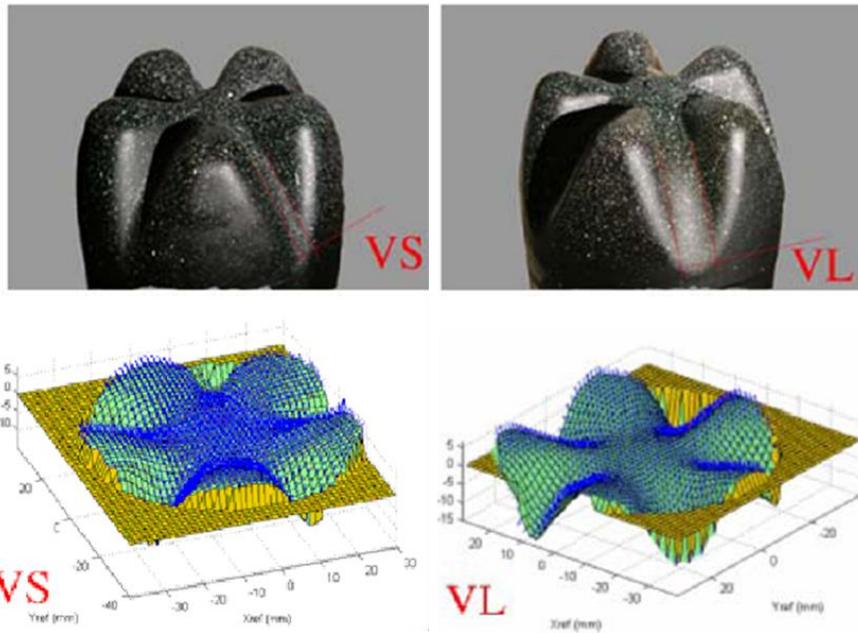


Figura 26. Simulación de bases de botella de valle pequeño VS y valle grande VL (superior) y del campo de desplazamiento cuando están bajo presión (inferior).

Hanley y colaboradores [31] llevaron a cabo estudios de SAXS de la base de botella de PET, para explorar posibles explicaciones morfológicas a una resistencia mecánica deficiente en la base de petaloides de botellas de PET. En la **Figura 27** se aprecia un patrón típico de una base petaloide.

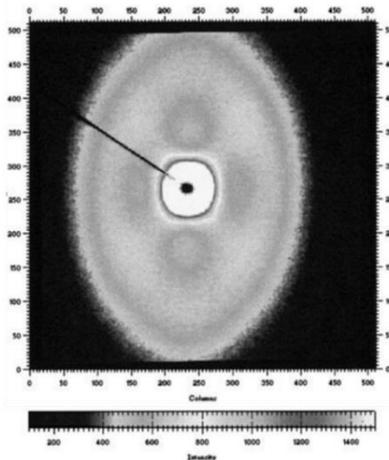


Figura 27. Patrón de SAXS típico para el polímero obtenido de una base petaloide entre el pie y el valle.

Relacionaron el agrietamiento por tensión ambiental de la base con la cristalinidad del PET, el agrietamiento de esta zona se acentuó debido a la diferencia en la morfología del PET en esta, donde la región amorfa es más susceptible al agrietamiento. Identificaron una región amorfa en el centro de la base de la botella, cercana al punto de inyección de la preforma, mientras que en los pies y valles el material es semicristalino orientado biaxialmente; observando que es en la transición de estas regiones donde la resistencia mecánica se reduce en la dirección circunferencial.

También Hanley y colaboradores [32] utilizando la técnica de SAXS estudiaron el control de la morfología molecular y sobre-empacado en las preformas y sus correspondientes botellas. Hicieron un estudio comparativo entre preformas comerciales utilizadas como control y preformas moldeadas por inyección con un sobre-empacado en 1.1% en peso, para investigar el efecto sobre la morfología molecular.

Encontrando que ambos tipos de preformas mostraron áreas altamente cristalinas y orientadas correspondientes a la región del punto de inyección, como se aprecia en la **Figura 28**. Y aunque el cuerpo principal de la preforma de control era amorfa y la preforma sobre-empacada también era esencialmente amorfa, en esta última hubo evidencia de una cristalinidad incipiente.

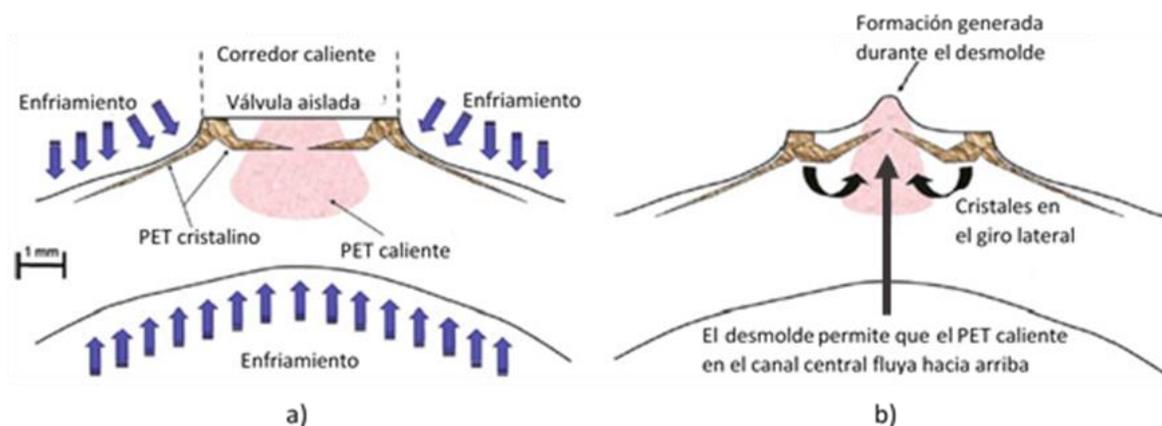


Figura 28. Esquemas que muestran (a) la región del punto de inyección de la preforma durante el moldeo y (b) la misma región poco después del desmolde.

Mukherjee y colaboradores [33] investigaron el efecto de un mejor enfriamiento del molde en la zona de la base sobre el ESC y la retención de forma a presiones y temperaturas altas. Optimizaron la circulación del agua de refrigeración en la zona de la base del molde para que el agua esté más cerca de las áreas más gruesas y esto mejoró tanto la velocidad de enfriamiento simulada como la resistencia al ESC en presencia de NaOH. En la **Figura 29** se puede observar la diferencia en el enfriamiento de la pieza con el nuevo sistema de enfriamiento dentro del molde.

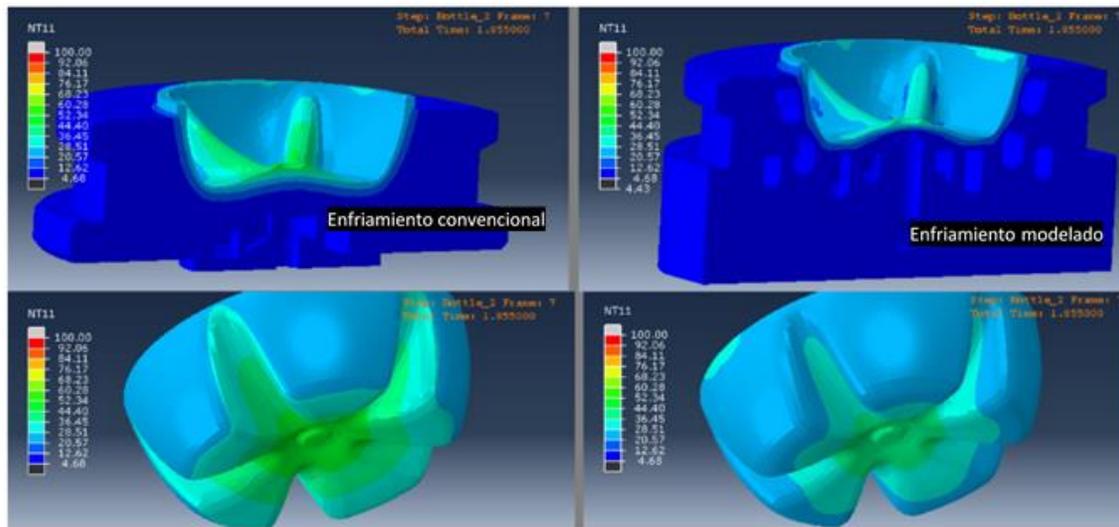


Figura 29. Comparación de la distribución de temperatura en el molde y la pieza para enfriamiento convencional (izquierda) y el modelado (derecha).

Teófilo y Rabello [34] utilizaron una técnica no convencional para monitorear la formación de grietas en el PET mediante el uso de emisión acústica. Fue posible detectar las bandas de cizallamiento, formación y ubicación de las grietas y evaluar el daño causado bajo diferentes condiciones experimentales (**Figura 30**). La técnica fue muy eficiente en el análisis de fallas por ESC, siendo posible detectar cambios en el material causados por la acción simultánea de tensión mecánica y un fluido agresivo. Se determinaron las tensiones y esfuerzos críticos para el surgimiento de grietas, así como la ubicación del defecto.

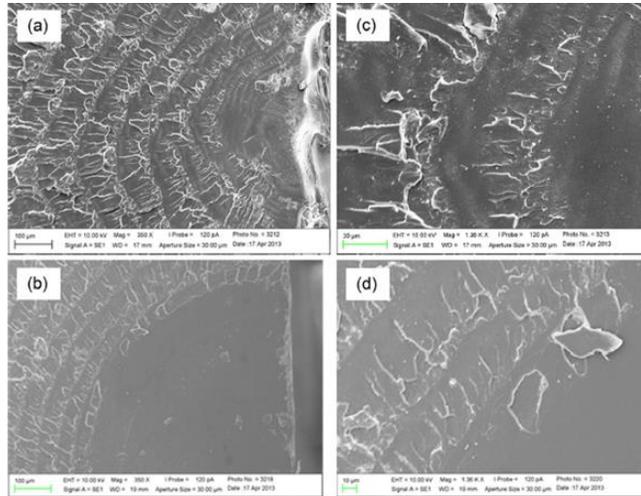


Figura 30. Superficie de fractura de muestras de PET sometidas a tensión en presencia de NaOH en concentraciones de a) 0.25 M y b) c) d) 1M

Coriolani y colaboradores [35] estudiaron diversos factores que intervienen en el problema del ESC en las botellas, como son la presión interna excesiva (exceso de carbonatación), distribución del material, variación en la viscosidad intrínseca, exposición a los rayos UV y/o altas temperaturas, y el contacto con sustancias tensoactivas o cáusticas, este último con un carácter de mayor impacto. Concluyendo que el ESC del PET no ocurre en condiciones normales, pero la sobrecarbonatación y las condiciones extremas de transporte y almacenamiento pueden representar eventos desencadenantes. A pesar de la conformidad de la botella con respecto a la estabilidad térmica, prueba de rotura y prueba de fisuración por tensión realizada en condiciones alcalinas, la calidad y la vida útil de las botellas de PET pueden verse alterados si la viscosidad intrínseca del material está fuera de la especificación.

Prasath y colaboradores [36] utilizaron la fotoelasticidad para examinar las tensiones residuales en las paredes laterales y las bases de las botellas. Las mediciones fotoelásticas proporcionan una imagen de cómo se distribuyen las tensiones en las bases y pueden proporcionar una guía sobre cómo se relacionan las tensiones con el ESC y los parámetros del proceso. Pudiendo ser utilizada para comparar las tensiones de un molde a otro como herramienta de control de esfuerzos, y dentro del molde de

botella a botella para mantener el proceso de soplado bajo control. En la **Figura 31** se ilustra el sistema experimental de la prueba.

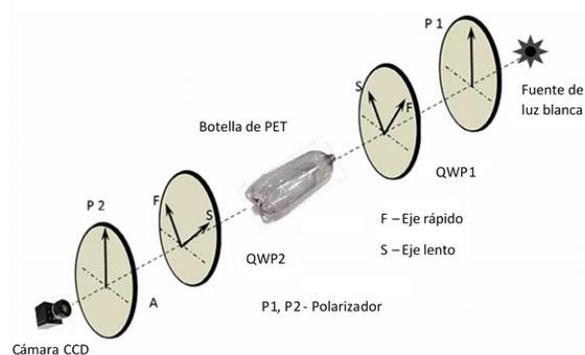


Figura 31. Esquema de la técnica experimental de fotoelasticidad de transmisión digital.

El estudio se basa en cómo se puede utilizar la birrefringencia cuando la luz se transmite a través del grosor del PET. Con la disponibilidad de cámaras digitales de alta resolución, la grabación de imágenes es directa y se llama fotoelasticidad de transmisión digital donde se obtiene la información de isocromáticas (N) e isoclínicas (h) en cada píxel sobre el dominio del modelo. Un programa de software controla los movimientos y las posiciones de los elementos ópticos y la cámara CCD, y los cálculos de esfuerzos se trazan como mapas de tensión, como se muestra en la **Figura 32**.

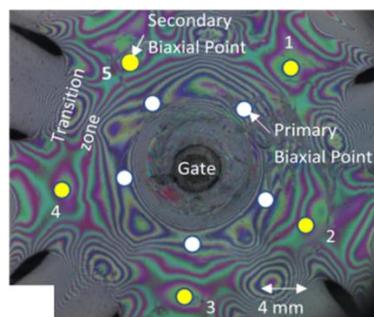


Figura 32. Imagen del fondo de la botella obtenida de la cámara de alta resolución durante la prueba.

4.3 Envejecimiento físico

Zhou y colaboradores [37] estudiaron el comportamiento del agrietamiento por tensión ambiental de botellas de PET con diferente grado de cristalinidad en presencia de

hidróxido de sodio, en relación con el envejecimiento físico. Resultando que el envejecimiento físico disminuye la tensión que puede soportar el PET antes de la fractura; y que una mayor cristalinidad propicia fragilidad, como se puede apreciar en la **Figura 33**. Concluyendo así que el agrietamiento por tensión ambiental del PET semicristalino depende tanto de los niveles de cristalinidad como del envejecimiento físico.

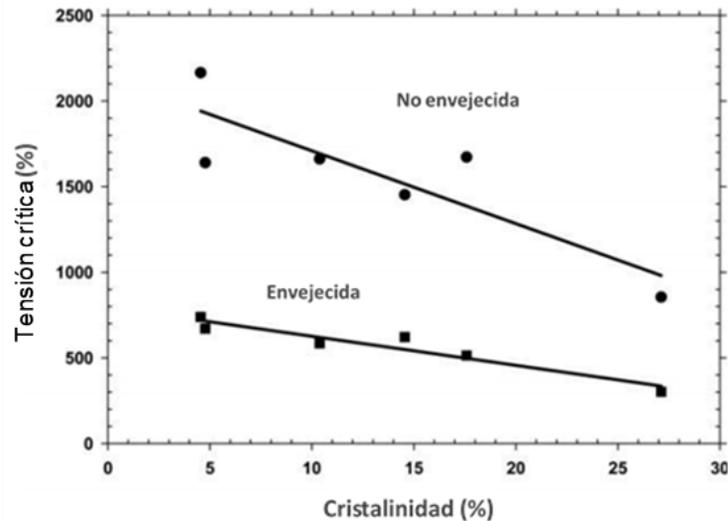


Figura 33. Relaciones de tensiones críticas con los niveles de cristalinidad en muestras de PET no envejecidas y envejecidas antes de la exposición ESC. [37]

Tant y Wilkes [38] estudiaron el envejecimiento físico del PET semicristalino en función del contenido cristalino. Encontraron que el envejecimiento físico disminuye al aumentar la cristalinidad de un material semicristalino ya que existe menos región amorfa; y que la cristalización inducida por deformación vuelve más resistente al envejecimiento físico al PET. Concluyeron que el envejecimiento físico se produce en polímeros semicristalinos y se ve reducida cuando existe una orientación en las moléculas.

Farhoodi [39] estudió el envejecimiento físico del PET semicristalino, mediante la técnica DSC. Las muestras de PET con un contenido de cristalinidad de 0.28 fueron envejecidos a temperaturas de 25 y 45 °C. Observando que a mayor temperatura de

envejecimiento existe un mayor desplazamiento térmico asociado con la entalpía de relajación en la región amorfa. Las muestras envejecidas a 45 °C tienen una mayor energía de activación para que las cadenas de polímeros se empaqueten; por lo tanto, muestran un mayor grado de cristalinidad.

Mukherjee [40] por su parte investigó el efecto del envejecimiento físico y el agrietamiento por tensión ambiental en PET orientado. Además de impartir cristalinidad inducida por deformación, el proceso de orientación conduce a la ordenación de las fases amorfa y cristalina. Demostraron que los niveles de orientación tienen un gran impacto en el envejecimiento físico del material. Encontraron que la orientación molecular del PET reduce la formación de agrietamiento cuando se expone a un agente de agrietamiento.

Capítulo V. Áreas de oportunidad

Aunque los grandes esfuerzos por comprender el fenómeno de ESC en envases de PET han tenido mayor incidencia y preocupación en el sector del empaque, preferentemente en el mercado de las bebidas carbonatadas, se considera de interés estudiar dicho problema en el caso de aplicaciones médicas, envasado de aceite comestible o bien aplicaciones de empaques termoformados de PET; mercados que han adquirido importancia comercial, por los volúmenes consumidos. Ya que, en dichos mercados, los productos contenidos en el interior del envase de PET pueden ser aceites, así como diferentes soluciones de isopropanol y lípidos, además de condiciones de manejo y de almacenamiento muy diferentes.

Así mismo, con el objetivo de complementar la comprensión del fenómeno de agrietamiento por tensión ambiental y, de acuerdo a lo previamente analizado en el presente trabajo, se considera de importancia científica, el estudio futuro de la interrelación de factores tales como parámetros de solubilidad, la cristalinidad inducida por deformación en la estructura del PET, envejecimiento físico, efecto de la presencia de aditivos en el PET como agentes de nucleación y pigmentos, de tal manera, que todos estos factores se puedan integrar en una relación empírica de uso práctico que permita facilitar la interpretación del fenómeno ESC así como, las alternativas de solución.

Capítulo VI. Conclusiones y recomendaciones

- ✓ La base de las botellas es más propensa a sufrir ESC debido a que hay un cambio drástico de espesor entre la base y las paredes de la botella, debido a que, durante el proceso de soplado, la preforma es orientada biaxialmente con ayuda de una varilla que estira la preforma hasta el fondo del molde en dirección axial; el material que se encuentra en esta zona no se calienta para que pueda soportar dicho estiramiento ocasionando que el material de esta región no fluya durante este estiramiento y se mantenga casi el espesor de la preforma. Propiciando así que el material permanezca amorfo en la base de la botella.
- ✓ El agrietamiento por tensión ambiental puede ocurrir cuando un artículo de plástico se encuentra bajo tensión y sujeto a condiciones de proceso o ambientales inadecuadas. El PET es más resistente en un estado altamente orientado, como se encuentra en la pared lateral del contenedor, resultando más susceptible cuando está en un estado amorfo, como en el área que rodea el centro de la base (punto de inyección) y se encuentra bajo tensión y presión interna.
- ✓ La causa raíz de una falla por agrietamiento por tensión ambiental puede ser difícil de precisar ya que es función multifactorial atribuida a diversos factores y/o a la combinación de estos, como puede ser, el material (IV, degradación, etc.), condiciones de proceso (perfil de temperatura, sobrecarbonatación, deficiente distribución del material en la preforma o botella, etc.), condiciones ambientales y de manejo (humedad, exposición a altas temperatura, contacto con tensoactivos).
- ✓ El ESC, requiere de condiciones agresivas o un iniciador que se encuentre en contacto con el PET. El iniciador de agrietamiento típico pueden ser tanto la tensión aplicada como la alcalinidad del agua en contacto con la botella.
- ✓ La temperatura elevada causa un cambio gradual en la estructura del PET en la base de la botella, resultando en un aumento de presión al interior del envase, ocasionando un envejecimiento físico, propiciando una mayor sensibilidad al ESC.

- ✓ Los diversos métodos de simulación y optimización se presentan como alternativas para facilitar la comprensión y entendimiento del fenómeno de agrietamiento por tensión ambiental, aportando con ello rutas para la minimización o eliminación del presente problema de ESC.

Por lo previamente discutido se desprenden algunas de las recomendaciones sugeridas para minimizar o evitar el agrietamiento por tensión ambiental, específicamente, en botellas de PET para bebidas carbonatadas:

- La viscosidad intrínseca (VI) de la resina PET empleada, deberá ser certificada y/o verificada, además la resina deberá secarse a niveles de humedad menores al 0.005% en peso antes de la elaboración de la preforma y de la botella, minimizando o evitando la reducción de la viscosidad intrínseca o degradación del PET.
- Toda el agua que, potencialmente, estará en contacto con el envase en las diferentes etapas (lavado, enjuagado, enfriamiento, etc.) debe mantenerse a un nivel de alcalinidad total lo más bajo posible. Se prefiere tener agua de alcalinidad inferior a 50 mg/l (expresada como ppm de CaCO_3) en todas las partes de la línea de embotellado. Se debe cuidar también el contenido de dureza de la misma, evitando utilizar tratamientos como intercambio iónico para ablandar esta agua.
- Mantener las condiciones de inyección y soplado de la preforma que permitan una distribución adecuada del material en la geometría de la base, sugiriéndose un valle más amplio.
- Tomar en cuenta las siguientes consideraciones durante el almacenamiento:
 - No almacene botellas (vacías o llenas) en remolques, descargue botellas lo antes posible.
 - Mantener las botellas fuera de la luz solar directa, evitando almacenar botellas a temperaturas superiores a 38 °C y alejadas de fuentes de calor externas.

Capítulo VII. Nomenclatura

PET	Poli(tereftalato de etileno)
ESC	Agrietamiento por tensión ambiental
BHTE	bis(2-hidroxietileno)
TPA	Ácido tereftálico
EG	Etilenglicol
VI	Viscosidad intrínseca
DMT	Dimetil tereftalato
DEG	Dietilenglicol
AA	Acetaldehído
SSP	Polimerización en estado sólido
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
VI	Viscosidad intrínseca
IBM	Moldeo por inyección y soplado
ISBM	Moldeo por inyección, soplado y estirado de una etapa
RSBM	Moldeo por inyección, soplado y estirado de dos etapas
SIC	Cristalización inducida por deformación
IRD	Secador infrarrojo
ESCR	Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental
CPI	Presión de inicio de grieta
AFM	Microscopía de fuerza atómica

Capítulo XI. Referencias

- [1] AFP, «Panorama.com.ve,» Diario Panorama, 11 Agosto 2018. [En línea]. Available: <https://www.panorama.com.ve/experienciapanorama/La-nota-verde-Pese-a-sus-detractores-la-industria-del-plastico-sigue-viento-en-popa-20180810-0065.html>. [Último acceso: 14 Agosto 2018].
- [2] K. D. Samant y K. M. Ng, «Synthesis of Prepolymerization Stage in Polycondensation Processes,» *AIChE Journal*, vol. 45, nº 8, pp. 1808-1829, 1999.
- [3] O. Brandau, «Material basics,» de *Stretch Blow Molding*, Oxford, William Andrew, 2016, pp. 301-315.
- [4] W. Romão, M. A. S. Spinacé y M.-A. De Paoli, «Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 2, pp. 121-132, 2009.
- [5] D. Weissmann, «PET Use in Blow Molded Rigid Packaging,» de *Applied Plastics Engineering Handbook*, Simdbury, William Andrew , 2011, pp. 603-623.
- [6] J. Shin, Y. Lee y S. Park, «Optimization of the pre-polymerization step of polyethylene terephthalate (PET) production in a semi-batch reactor,» *Chemical Engineering Journal*, nº 75, pp. 47-55, 1999.
- [7] Y. Marco, L. Chevalier y M. Chaouche, «WAXD study of induced crystallization and orientation in poly(ethylene terephthalate) during biaxial elongation,» *Polymer*, nº 43, pp. 6569-6574, 2002.
- [8] Fact.MR, «PET Containers Market Forecast, Trend Analysis & Competition Tracking - Global Review 2018 to 2028,» Fact.MR, Dublín, 2018.
- [9] Y. Marco y L. Chevalier, *Blow moulding of polymers*, París: Woodhead Publishing, 2009.

- [10] INOVATEC, «Plastics Technology México,» [En línea]. Available: <https://www.pt-mexico.com/knowledgecenter/Secado-de-plasticos/Tipos-de-secadores/Cristalizador-secador-infrarrojo>. [Último acceso: 10 Agosto 2018].
- [11] D. C. Wright, «Introduction,» de *Environmental Stress Cracking of Plastics*, Shawbury, Rapra Technology Limited, 1996, p. 3.
- [12] L. M. Robeson, «Environmental Stress Cracking: A Review,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 53, n° 3, pp. 453-467, 2013.
- [13] J. A. Jansen, «Environmental Stress Cracking - The Plastic Killer,» *Advanced Materials and Processes*, pp. 50-53, 2004.
- [14] H. Wang, B. Pan, Q. Du y Y. Li, «The strain in the test environmental stress cracking of plastics,» *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 125-128, 2003.
- [15] B. Tekkanat, B. L. Mickinney y D. Behm, «Environmental stress cracking resistance of blow moded poly(ethylene terephthalate) containers,» *Polymer Engineering and Science*, vol. 32, n° 6, pp. 393-399, 1992.
- [16] D. V. Rosato, «Blow Molding Handbook 2E: Technology, Performance, Markets, Economics: The Complete Blow Molding Operation,» Munich, 1989, p. 628.
- [17] E. J. Moskala y M. Jones, «Evaluating Environmental Stress Cracking of Medical Plastics,» *Revista de Plásticos Médicos y Biomateriales*, 1998.
- [18] C. Freure, G. Chen y J. H. Horton, «Examination of solvent interactions at the surface of poly(ethylene)terephthalate films using atomic force microscopy and infrared spectroscopy,» *Surface Science*, vol. 437, pp. 231-238, 1999.
- [19] E. T. Teófilo, R. N. Melo, S. M. L. Silva y M. S. Rabello, «Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes Químicos,» *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, n° 3, pp. 202-211, 2009.
- [20] E. J. Moskala, «A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalate),» *Polymer*, vol. 39, n° 3, pp. 675-680, 1998.

- [21] E. T. Teófilo, S. M. L. Silva y M. S. Rabello, «Stress Cracking and Chemical Degradation of Poly(ethylene terephthalate) in NaOH Aqueous Solutions,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, pp. 3089-3101, 2010.
- [22] E. T. Teófilo y M. S. Rabello, «Stress cracking e ataque químico do poli(tereftalato de etileno) em soluções alcalinas - influência da forma de aplicação da solução,» *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol. 8, nº 3, pp. 141-147, 2013.
- [23] E. D. Morrison, M. W. Malvey, R. D. Johnson, J. L. Anacker y K. A. Brown, «Effect of chemical environments on stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles,» *Polymer Testing*, vol. 27, pp. 660-666, 2008.
- [24] E. D. Morrison, M. W. Malvey, R. D. Johnson y J. S. Hutchison, «Mechanism of stress cracking of poly(ethylene terephthalate) beverage bottles: A method for the prevention of stress cracking based on water hardness,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 656-665, 2010.
- [25] D. Muller y O. Israelsohn-Azulay, «Chemical Contamination of Soft Drinks in Sealed Plastic Bottles by Environmental Stress Cracking,» *Journal of Forensic Sciences*, vol. 54, nº 1, pp. 128-131, 2009.
- [26] M.-Y. Lyu, Y. Pae y C. Nah, «Investigation of Bottom Cracks in the Carbonated Poly(ethylene terephthalate) Bottle,» *Elastomer*, vol. 38, nº 4, pp. 354-362, 2003.
- [27] M.-Y. Lyu y Y. Pae, «Bottom Design of Carbonated Soft Drink Poly(ethylene,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, pp. 1145-1152, 2003.
- [28] B. Demirel y F. Daver, «Optimization of Poly(ethylene terephthalate) Bottles Via Numerical Modeling: A Statistical Design of Experiment Approach,» *Wiley InterScience*, vol. 114, p. 1126-1132, 2009.
- [29] B. Demirel, F. Daver y E. Kosior, «Optimun Desing of PET Bottle Bases Against Stress Cracking,» de *ANTEC 2007*, Australia, 2007.

- [30] L. Chevalier, Y. M. Luo y E. Monteiro, «Strain Field Measurement on 3D Surfaces: Application to Petaloid Base of PET Bottles Under Pressure,» *International Journal of Material Forming*, vol. 3, nº 1, pp. 611-614, 2010.
- [31] T. Hanley, D. Sutton, D. Cookson, E. Kosior y R. Knott, «Molecular Morphology of Petaloid Bases of PET Bottles: A Small-Angle X-ray Scattering Study,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, pp. 3328-3335, 2006.
- [32] T. Hanley, D. Sutton, I. Karatchevtseva, D. Cookson, R. Burford y R. Knott, «Effects of Selected Process Parameters on the Morphology of Poly(ethylene terephthalate) Preforms and Bottles,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 238-247, 2007.
- [33] S. Mukherjee, R. Westhoff, R. Beard y R. Puvak, «Conformal cooling efficiencies in stretch blow molding,» *Plastics Research Online*, 2015.
- [34] E. T. Teófilo y M. S. Rabello, «The use of acoustic emission technique in the failure analysis of PET by stress cracking,» *Polymer Testing*, vol. 45, pp. 68-75, 2015.
- [35] C. Coriolani, F. Licciardello y G. Muratore, «Stress-Cracking of PET Bottle as an Unpredictable Factor Limiting the Commercial Life of Carbonated Soft Drinks,» *Journal of Food Science*, 2012.
- [36] R. Prasath, T. Newton y S. Danyluk, «Stress monitoring of PET beverage bottles by Digital Photoelasticity,» *Manufacturing Letters*, vol. 15, pp. 9-13, 2018.
- [37] H. Zhou, E. A. Lofgren y S. A. Jabarin, «Effects of Microcrystallinity and Morphology on Physical Aging and Its Associated Effects on Tensile Mechanical and Environmental Stress Cracking Properties of Poly(ethylene terephthalate),» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 2906-2917, 2009.
- [38] M. R. Tant y G. L. Wilkes, «Physical Aging Studies of Semicrystalline Poly(ethylene Terephthalate),» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 26, nº 9, pp. 2813-2825, 1981.
- [39] M. Farhoodi, S. M. Mousavi, R. Sotudeh-Gharebagh, Z. Emam-Djomeh, A. Oromiehie y H. Mansour, «A Study on Physical Aging of Semicrystalline Polyethylene Terephthalate

below the Glass Transition Point,» *Journal of applied research and technology*, vol. 10, n° 5, pp. 698-702, 2012.

- [40] S. Mukherjee y S. A. Jabarin, «Aging Characteristics of oriented Poly(Ethylene Terephthalate),» *Polymer engineering and science*, vol. 35, n° 14, pp. 1145-1154, 1995.
- [41] P. Klemchuk, «Polimer Stabilization and Degradation,» de *Handbook of Polymer Degradation*, New York, Marcel Dekker, 1985, pp. 461-484.
- [42] S. Morris, «Prediction of gas barrier properties of high polymers,» *Polymer Engineering and science*, vol. 26, n° 22, pp. 1543-1546, 1986.