

Resumen

El objetivo del siguiente estudio es la realización de un análisis sobre la influencia que tienen ciertas condiciones de procesamiento, como la relación de estirado y la altura de la línea de enfriamiento, sobre las propiedades mecánicas finales de películas de LDPE (Polietileno de Baja Densidad) y LDPE/PS (Polietileno de Baja Densidad/Poliestireno) obtenidas por extrusión por soplado.

Para llevar a cabo el estudio se desarrollaron las siguientes tareas:

- Preparación de una mezcla LDPE/PS con un contenido de 2.5% de PS a través de extrusión.
- Se procesaron tres tipos de película con LDPE variando únicamente la velocidad de estirado de los rodillos colapsadores para una relación de soplado constante, y manteniendo fija la posición del anillo de enfriamiento. Posteriormente se soplaron otras tres películas con la mezcla LDPE/PS aplicando unas condiciones de procesamiento idénticas a las anteriores.
- La caracterización de las películas obtenidas se realizó mediante los siguientes ensayos: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) Dicroico, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Tracción, Desgarro, Trabajo Esencial de Fractura (EWF), y ensayos de fluidez.

La adición de PS, si bien se tradujo en una mayor facilidad de montaje y estabilización de la burbuja, produjo también una reducción del caudal másico a la salida de la extrusora. Por otro lado, se observó que las condiciones de procesamiento afectaron en gran medida a la morfología, la orientación y la cristalinidad desarrollada por las películas, y estas, a su vez, provocaron diferencias importantes en las propiedades mecánicas finales obtenidas.

Para las películas de LDPE/PS, puesto que presentaron líneas de enfriamiento bastante bajas y prácticamente constantes, el aumento de la relación de estirado se tradujo en una mayor anisotropía de las propiedades mecánicas a tracción y desgarro. Las películas de LDPE por otro lado, por presentar diferencias significativas en la línea de enfriamiento, la variación de los niveles de cristalinidad y el aumento de la relación de estirado, produjeron una mayor anisotropía de las propiedades mecánicas a tracción y desgarro para las condiciones de procesamiento intermedias.





Índice

GLOSARIO DE SIGNOS	5
1. INTRODUCCIÓN	7
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
2.1 EXTRUSIÓN DE PELÍCULAS POR SOPLADO	9
2.2 POLIETILENOS.....	14
2.2.1 <i>Consideraciones generales.....</i>	14
2.2.2 <i>Estructura y morfología cristalina</i>	16
2.2.3 <i>Mecanismos de deformación</i>	18
2.2.4 <i>Comportamiento mecánico</i>	20
2.2.5 <i>Mezclas con poliestireno</i>	21
2.3 TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA.....	23
3. MATERIALES	27
3.1 POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.....	27
3.2 POLIESTIRENO	29
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
4.1 PROCESADO DE LAS PELÍCULAS	31
4.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	34
4.2.1 <i>Índice de fluidez</i>	34
4.2.2 <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	34
4.2.3 <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) Tricroica ..</i>	35
4.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y A FRACTURA.....	37
4.3.1 <i>Ensayos de tracción</i>	37
4.3.2 <i>Ensayos de desgarro</i>	38
4.3.3 <i>Ensayos de trabajo esencial de fractura</i>	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	41
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	41
5.1.1 <i>Índice de fluidez</i>	41



5.1.2 <i>Propiedades calorimétricas</i>	46
5.1.3 <i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) Dicroica</i>	49
5.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	51
5.2.1 <i>Ensayos de tracción</i>	51
5.2.2 <i>Desgarro</i>	58
5.2.3 <i>Trabajo esencial de fractura (EWF)</i>	63
CONCLUSIONES	71
AGRADECIMIENTOS	73
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXO A. ANÁLISIS DE IMPACTO AMBIENTAL	77
ANEXO B. PRESUPUESTO	79



Glosario de signos

BUR	Relación de soplado
CTOD	Desplazamiento de apertura de la punta de la grieta
CTOD_c	Desplazamiento de apertura de la punta de la grieta crítico
DDENT	Doble entalla con apertura a tracción
DDR	Relación de estirado.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
E	Modulo de Young
EFW	Trabajo Esencial de Fractura
F	Fuerza
FL	Línea de enfriamiento
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de alta densidad
LCB	Ramificaciones largas de cadena
LDPE	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
MD	Dirección de extrusión
MFI	Índice de fluidez gravimétrico
MVR	Índice de fluidez volumétrico
ND	Dirección normal a la extrusión
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
RPM	Revoluciones por minuto
SCB	Ramificaciones cortas de cadena
T_c	Temperatura de cristalización
TD	Dirección transversal a la extrusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
W_e	Trabajo esencial de fractura
w_e	Trabajo esencial específico de fractura
W_f	Trabajo total de fractura
w_f	Trabajo total específico de fractura
W_p	Trabajo no esencial de fractura



w_p	Trabajo no esencial específico de fractura
β	Factor de forma
ΔH	Entalpía de fusión/cristalización
ϵ_r	Deformación a rotura
ϵ_y	Deformación a cedencia
ρ	Densidad
σ_r	Tensión a rotura
σ_y	Tensión a cedencia
X_c	Cristalinidad



1. Introducción

Este proyecto final de carrera se engloba dentro de un área de investigación más amplia desarrollada en el Centre Català del Plàstic (CCP), en la que se preparan y caracterizan películas sopladas de LLDPE solas o mezcladas con otros polímeros como PP (Polipropileno), PS o partículas elastoméricas.

A pesar que la extrusión por soplado ha sido un proceso de fabricación ampliamente utilizado a lo largo de los años para la producción de películas biaxialmente orientadas de reducido espesor, la heterogeneidad estructural que pueden presentar los diferentes tipos de Polietilenos al ser procesados bajo distintas condiciones de procesamiento, hace que todavía hoy queden muchos puntos por esclarecer. Cabe decir, sin embargo, que el establecimiento y la descripción de la estructura Keller-Machin como aquella más comúnmente encontrada en películas de Polietileno procesadas por extrusión por soplado, ha significado el paso dado más importante desde el punto de vista morfológico.

El propósito de este trabajo es intentar relacionar las condiciones de procesamiento aplicadas en el proceso de soplado, con la morfología desarrollada y las propiedades mecánicas finales alcanzadas por las películas de LDPE estudiadas. Paralelamente se estudian los efectos producidos sobre las condiciones de procesamiento al soplar una mezcla LDPE/PS compuesta por un 2.5% de PS, así como las propiedades mecánicas y la morfología desarrollada por las películas obtenidas.

Para llevar a término el análisis morfológico y la caracterización mecánica y a fractura de las películas obtenidas se realizaron los siguientes ensayos: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) Dicroico, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Tracción, Desgarro, Trabajo Esencial de Fractura (EWF), y ensayos de fluidez.





2. Fundamentos teóricos

2.1 Extrusión de películas por soplado

Este proceso de extrusión es uno de los más empleados en la industria para la producción de películas de PE (Polietileno). En este caso la extrusora esta equipada con una boquilla de tipo anular, de modo que el tubo de material extruído, a la vez que es estirado hacia arriba en un proceso continuo, puede ser expandido por la inyección de aire en su interior. La presión del aire en el interior de la burbuja formada es relativamente baja, y se mantiene constante por la acción de dos rodillos colapsantes que impiden la perdida del mismo a la vez que producen el tiraje del film. Finalmente, la película es bobinada por los rodillos de recogida.

El resultado de esta expansión lateral, y el tiraje en la dirección de extrusión, es la obtención (en función de ciertas condiciones de procesamiento y forma de la burbuja) de un material más o menos biaxialmente orientado.

Las características finales de las películas obtenidas por extrusión por soplado dependen de muchas variables: velocidad de giro del husillo, perfil de temperaturas de extrusión, relación de soplado, relación de estirado, altura de la línea de enfriamiento y forma de la burbuja.

El perfil de temperaturas en la extrusora, así como la velocidad de giro del husillo son parámetros que afectan a las propiedades reológicas del fundido. En este estudio estas variables se decidió mantenerlas constantes para todas las condiciones de extrusión.

A) Relación de soplado (BUR)

Este parámetro relaciona el diámetro de la burbuja con el diámetro de salida de la boquilla y nos proporciona una idea del grado de orientación transversal (TD) de la película. En principio un aumento de la relación de soplado se traducirá en una mayor orientación transversal. El máximo valor alcanzable por el BUR dependerá de la longitud de los rodillos de colapso del equipo.

$$BUR = \frac{D_{\text{burbuja}}}{D_{\text{boquilla}}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$



B) Relación de estirado (DDR)

Este parámetro nos indica el estirado que ha sufrido el material en la dirección de extrusión (MD) una vez ha salido de la boquilla. La determinación numérica de esta relación es el cociente entre la velocidad lineal de los rodillos y la velocidad de salida del material por la boquilla. Para ello, el proceso debe ser estable, de modo que la cantidad de material aportado por la boquilla sea el mismo que el sustraído en los rodillos de recogida. La velocidad de estirado se determina a partir de las vueltas por minuto de los rodillos y su diámetro, mientras que la velocidad del fundido se encuentra a partir del caudal másico de material fundido (Q), su densidad (ρ) y el área de la boquilla (A).

$$\text{DDR} = \frac{V_{\text{rodillos}}}{V_{\text{boquilla}}} = \frac{(\text{RPM}) \pi D_{\text{rodillos}}}{(Q/\rho A)} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

La bibliografía da otra expresión alternativa para el cálculo del DDR, donde se ha introducido el valor del BUR, el espesor de la película obtenida, el espesor de la boquilla (e_b), la densidad del film (ρ_{film}) a temperatura ambiente y la densidad del fundido a la temperatura de extrusión (ρ_{fundido}).

$$\text{DDR} = \frac{e_b}{\text{BUR} \cdot e_{\text{film}}} \cdot (\rho_{\text{fundido}}/\rho_{\text{film}}) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Esta expresión tiene varios inconvenientes, por un lado, la necesidad de la densidad de la película, dato que no se posee y que se suele aproximar utilizando la densidad de la granza, y por otro, la variabilidad que puede poseer el espesor del film, y que en algunos casos puede llegar a superar el 10%. En nuestro caso para el cálculo del DDR se utilizó la (Ec.2.2), si bien en la industria, por razones prácticas se suele utilizar la segunda.

Hay que tener en cuenta, sin embargo, que no toda la orientación en MD es proporcionada por esta relación, ya que el fundido viene orientado preferentemente en esta dirección al fluir por la boquilla.

C) Línea de enfriamiento

La línea de enfriamiento indica la región de la burbuja donde el material comienza a solidificar, y que coincidirá con la cristalización en el caso de polímeros semicristalinos. En el caso del LDPE, no es una línea nítida, sino una región en la que la burbuja comienza a perder su transparencia, y a adoptar su forma estable. De hecho, la solidificación se da



primero en la superficie refrigerada de la burbuja y va avanzando a través del espesor de la película al mismo tiempo que se produce el tiraje. Una mayor altura en la línea de enfriamiento supone un mayor tiempo de relajación del material antes de solidificar, pudiendo perderse parte de la orientación aportada por el tiraje, aunque por otro lado esto también puede promover la formación de más o mejores estructuras cristalinas.

Otros aspectos que caracterizan la línea de enfriamiento son, por un lado, que a partir de esta zona el diámetro de la burbuja se mantiene constante, y por otro, que el perfil de temperaturas a lo largo de la burbuja muestra un punto de inflexión debido a la cristalización del material. Cabe decir que en un estudio realizado por J. Carl Pirkle, JR. et al [1] consiguen determinar este perfil de temperaturas de la burbuja, así como las tensiones sufridas por el material en el momento de solidificación. La determinación de estos parámetros es de gran importancia si tenemos en cuenta que la morfología desarrollada por las películas depende en gran medida de la tensión ejercida al material en el estado en que éste comienza a cristalizar. Estos últimos aspectos, sin embargo, si bien constituyen un análisis muy preciso, son de difícil determinación, por lo que a efectos prácticos no se suele utilizar esta metodología.

El objetivo del proceso es producir una película delgada de espesor uniforme y con unas buenas propiedades ópticas y mecánicas. En la industria para minimizar costes se intenta trabajar con altos caudales de producción, lo que se traduce en tener que aplicar elevados valores de DDR para conseguir películas de reducido espesor. A reducir este espesor también contribuye usar altos valores de relación de soplado, que además, compensarán la tendencia a generar películas muy orientadas en MD a causa del alto DDR aplicado. Una orientación molecular desbalanceada en la película final puede resultar en una reducida resistencia al impacto, así como la tendencia de los films a desgarrarse con más facilidad en la dirección de extrusión [2].

Como se ha comentado antes, la modificación del DDR o del BUR modificará el espesor de la película obtenida y el perfil de velocidades del material a lo largo de la burbuja. En este caso, la altura de la línea de enfriamiento también variará, a no ser que intentemos mantenerla constante abriendo o cerrando el anillo de refrigeración. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que utilizar altos caudales de aire de refrigeración puede inestabilizar el proceso, afectando el perfil de espesores de la película, o incluso rompiendo la burbuja a causa de las vibraciones producidas. Un enfriamiento más efectivo se podría conseguir refrigerando el aire del interior de la burbuja, utilizando aire frío en los anillos de



enfriamiento, o utilizar anillos de refrigeración especialmente diseñados para minimizar las turbulencias que se generan alrededor de la burbuja. Estas soluciones, sin embargo, encarecerían tanto el coste del equipo como los costes de operación, por lo que no están integradas en la línea piloto utilizada.

Por otro lado, un modo de mantener el espesor constante para diferentes condiciones de tiraje sería variando el espesor de la boquilla, pero esto no es posible en la línea utilizada. Un aumento en la velocidad de giro del husillo permitiría aumentar el espesor, pero en tal caso el DDR descendería por el aumento de la velocidad lineal del material a su salida por el cabezal. Por estas razones, en la línea piloto utilizada para el soplado de nuestras películas, sería muy complicado obtener films con el mismo espesor para diferentes condiciones de procesado.

En resumen, la extrusión por soplado es un proceso de fabricación complejo en el cual las propiedades finales de las películas obtenidas están fuertemente influenciadas por los parámetros de fabricación empleados. Para comprender la variación que sufren estas propiedades es de vital importancia conocer como las características del polímero, el equipo utilizado, y las variables del proceso de fabricación afectan a la morfología, la cristalinidad y la orientación desarrollada por las películas.

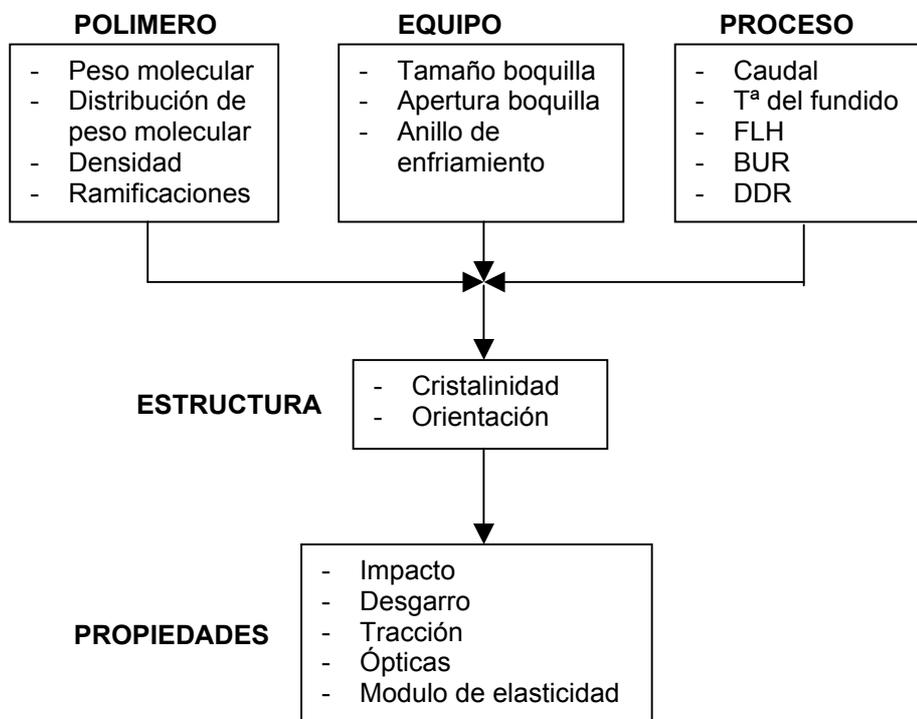


Figura 2.1: Propiedades de las películas sopladas



Son muchos los estudios realizados que intentan, a través del análisis de la morfología cristalina desarrollada por las películas, relacionar las variables del proceso de fabricación con las propiedades finales de las películas obtenidas. X.M.Zhang et al [3], en un artículo publicado en Octubre del 2003 estudiaron la morfología cristalina y la orientación desarrollada por películas sopladas de HDPE, LLDPE, y LDPE, a diferentes relaciones de estirado (DDR). Manteniendo constantes las demás condiciones del proceso de fabricación, la variación del DDR mostró diferencias significativas en la cristalinidad y la orientación desarrollada por los distintos materiales.

En el caso del LDPE observaron que para todas las relaciones de estirado aplicadas (6,12,23) las lamelas se orientaron formando morfologías "row-nucleated" típicas, aunque a bajos DDR los platos lamelares se dispusieron de forma más desordenada y menos orientados perpendicularmente a MD. Una observación muy importante fue que a elevados DDR, las lamelas no formaron columnas bien diferenciadas, sino que las lamelas podían formar parte de varias columnas, creando entre ellas una fuerte interconexión.

Las diferencias en las morfologías desarrolladas por las distintas películas mostraron ser determinantes en los valores de resistencia al desgarro y la resistencia a la tracción obtenidos. Así, mientras la relación TD/MD de resistencia al desgarro de las películas de LLDPE aumentaba con el DDR, para las películas de LDPE esta relación mostraba la tendencia contraria. El HDPE en cambio, para la única condición de DDR que fue procesado, mostró una muy alta resistencia al desgarro en TD y extremadamente baja en MD. Por otro lado, la resistencia a la tracción mostró una relación MD/TD creciente para el LDPE, mientras que para el LLDPE esta se mostró próxima a la unidad para todas las condiciones de DDR aplicado.



2.2 Polietilenos

2.2.1 Consideraciones generales

Los polietilenos (PE) son termoplásticos que se encuentran englobados dentro del grupo de las poliolefinas, y se obtienen a partir de la reacción química de grupos etileno (monómero), que se unen entre sí formando cadenas que tienen la estructura $[\text{CH}_2]$ como unidad repetitiva. Su simplicidad estructural, así como la ausencia de impedimentos estéricos y la flexibilidad de las cadenas, permite la cristalización de parte del material (entre un 20% y un 80%) de forma generalmente rápida si se compara con la velocidad de cristalización de otros polímeros semicristalinos. Dado que su velocidad de cristalización es muy rápida, los niveles de cristalinidad obtenidos dependerán básicamente del tipo de PE utilizado y no de la velocidad de enfriamiento que se haya llevado a cabo, aunque esta, y en general la historia térmica del material determinarán la calidad cristalina desarrollada.

Dependiendo del proceso de síntesis utilizado, se puede promover en mayor o menor grado la inclusión de ramificaciones de longitud variable en las cadenas poliméricas. Las ramificaciones cortas de cadena (SCB) pueden ser introducidas a partir de la copolimerización con una α -olefina (generalmente 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno). Las ramificaciones largas (LCB) son generadas por el encuentro durante la síntesis de dos cadenas poliméricas crecientes que se unen, o bien por su introducción de forma voluntaria durante la síntesis. La presencia de estas ramificaciones, ya sean cortas o largas, suponen un defecto estructural en la cadena del PE que limitan su capacidad para cristalizar, de ahí el gran intervalo de cristalinidades que se pueden encontrar [4].

La cantidad, el tipo, y la distribución de las ramificaciones permite obtener polietilenos con una gran heterogeneidad molecular, determinando, no solo su capacidad de cristalización, sino propiedades finales de la película tales como la transparencia, la impermeabilidad, la resistencia al desgarro u otras propiedades mecánicas.

Los polietilenos más comúnmente utilizados en la producción de películas son [5]:

Polietileno de baja densidad (LDPE): Sintetizado a altas presiones, se lleva a cabo vía radicales libres sin ningún control sobre las imperfecciones generadas. El resultado es un polímero muy ramificado con cadenas de longitudes muy variables. Consecuencia de esto es la capacidad de cristalización del LDPE, que se encuentra muy restringida dando porcentajes de cristalinidad entre el 30% y el 45%, y lamelas de menor espesor si las



comparamos con otros tipos de PE. La densidad de este tipo de resinas oscila entre 0.910 y 0.925g/cm³.

Polietileno de alta densidad (HDPE): Producidos a bajas presiones con catalizadores de complejos metálicos, los HDPE's constan principalmente de cadenas lineales, con algunas ramificaciones (vía copolimerización con alguna α -olefina) que ayudan al procesado del material. Dado que están poco ramificados los HDPE's tienen mayor capacidad de cristalización, pudiendo presentar porcentajes de cristalinidad entre el 50% y el 80%. Además, los espesores lamelares alcanzados son mayores que para los LDPE's. Su densidad se encuentra entre 0.950 y 0.965 g/cm³.

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE): Este tipo de polietilenos representan un estado intermedio entre el LDPE y el HDPE, presentando pocas ramificaciones de longitud muy corta. Su síntesis se lleva a cabo copolimerizando una cantidad importante de α -olefina y utilizando un catalizador que controla el nivel de incorporación de esta a la cadena polimérica principal. Este catalizador puede ser de tipo Ziegler-Natta (presenta múltiples puntos reactivos), Metalocénico (con un único punto reactivo), o a base de Óxidos de Cromo. Los porcentajes de cristalinidad alcanzados son próximos al 50% y su densidad se encuentra alrededor de los 0.915 y 0.930g/cm³. En este tipo de PE es de gran importancia el tipo de catalizador utilizado, ya que este determina la distribución de las ramificaciones cortas de cadena, y estas a su vez, a la distribución de espesores lamelares, e indirectamente a las propiedades mecánicas.

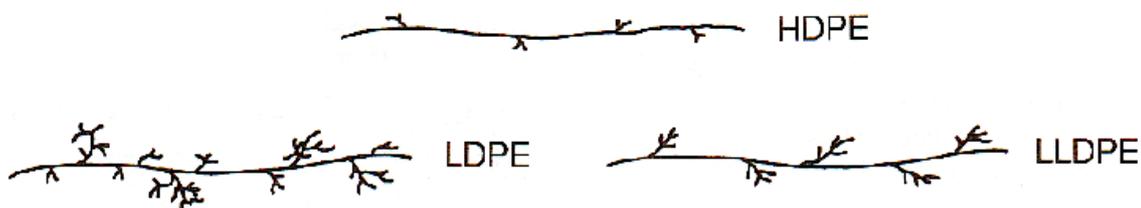


Figura 2.2: Diferencias entre moléculas de HDPE, LDPE, LLDPE.



2.2.2 Estructura y morfología cristalina

Los PE son polímeros semicristalinos, de modo que cuando son enfriados desde el estado fundido presentan una combinación de fases: amorfa y cristalina. La cantidad de fase cristalina o grado de cristalinidad dependerá de la capacidad de las cadenas de disponerse de un modo más o menos ordenado, teniendo aquí una gran importancia la cantidad y la longitud de ramificaciones que presente el material. La fase amorfa corresponde a las cadenas que presentan una menor o nula ordenación. Dentro de la fase cristalina las cadenas se ordenan formando lamelas (agrupación de cadenas poliméricas plegadas sobre si mismas), y su espesor se encuentra influenciado principalmente por varios factores: La cantidad de ramificaciones y su longitud, el grado de subenfriamiento y la velocidad de enfriamiento [6].

De este modo, las cadenas o fracciones de cadena más lineales serán capaces de agruparse mejor y por lo tanto formar mayores espesores lamelares, por otro lado, las cadenas mas ramificadas restringirán la cristalización y formaran estructuras lamelares de menor espesor.

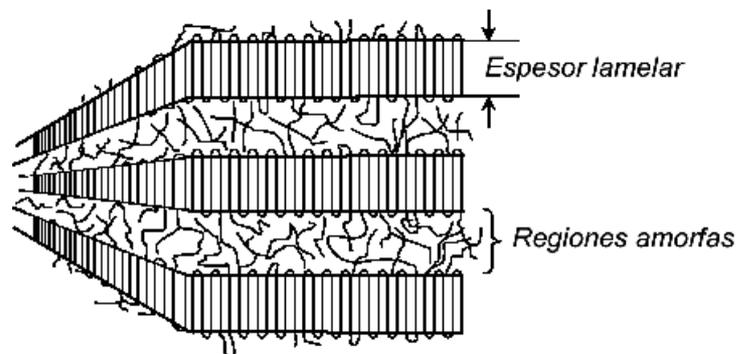


Figura 2.3: Estructuras lamelares y zonas amorfas [7].

Separando las estructuras lamelares nos encontramos con la fase amorfa, en esta, las cadenas pueden pertenecer en parte a la estructura de una lamela, ser independientes, o pertenecer a dos o mas estructuras lamelares (estas últimas reciben el nombre de “tie-molecules”). De hecho, la fase amorfa se encuentra conectando agregados lamelares y por lo tanto dando cohesión estructural al polímero semicristalino. Un primer mecanismo de cohesión estructural son las “tie-molecules”, aunque, el enmarañamiento entre cadenas también puede transmitir esfuerzos, y por lo tanto afectar de forma significativa a los mecanismos de deformación plástica y de rotura de los materiales.



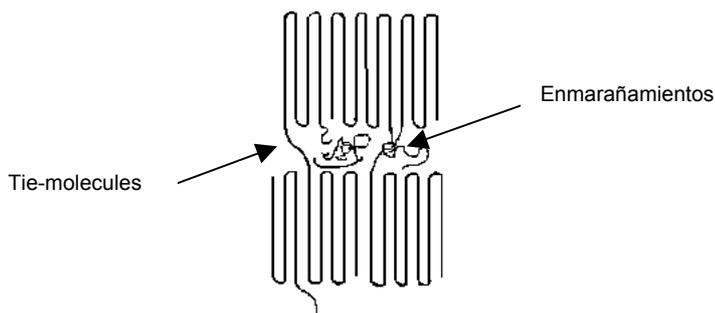


Figura 2.4: Representación esquemática de los mecanismos de cohesión estructural

En un nivel superior de estructuración, las lamelas pueden enlazarse entre si formando esferulitas o agrupaciones en forma fibrilar. La primera se presenta en polímeros que han cristalizado desde el estado fundido en ausencia de esfuerzos y flujo, de manera que las lamelas crecen en las tres direcciones del espacio formando estructuras en forma de grano. Por otro lado, los PE orientados, como es nuestro caso, presentan una morfología en forma fibrilar llamada “row-nucleated”.

Este modelo fibrilar o “row-nucleated” propone la formación de núcleos lineales orientados en la dirección de estirado, (que en el caso de la extrusión-soplado de películas es el sentido MD), a causa de la tensión ejercida por el tiraje durante la solidificación. A partir de este núcleo lineal tiene lugar una nucleación secundaria que propicia la formación de lamelas que crecen en sentido perpendicular a la extrusión. Esta estructura es conocida como modelo Keller-Machin I, tal como muestra la figura, los platos lamelares se encuentran en el plano definido por TD/ND y su crecimiento se produce a lo largo del eje b. También existe la estructura Keller-Machin II que se caracteriza por tener el eje c orientado en MD, pero las películas orientadas presentan mayoritariamente la estructura I [8-11]. Que se produzca una estructura u otra dependerá de la tensión aplicada en el proceso de soplado, así, bajas tensiones a menudo se traducen en estructuras Keller-Machin I, mientras que tensiones elevadas producen estructuras Keller Machin II [3].

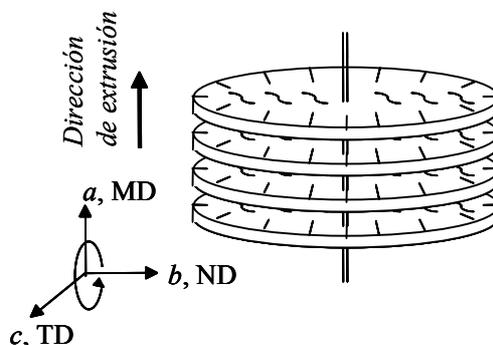


Figura 2.5: Estructura Keller-Machin I para películas de polietileno [12].



2.2.3 Mecanismos de deformación

El polietileno y los polímeros semicristalinos en general, presentan una morfología muy complicada fruto de la combinación de zonas amorfas, zonas cristalinas y zonas de interfase cristalina-amorfa. Esto hace complicado definir qué procesos explican la deformación de estos materiales a nivel microscópico. Se han identificado tres mecanismos de deformación para la zona amorfa y tres para la zona cristalina [6], aunque seguramente el proceso real de transformación implica la combinación de más de uno de ellos, puesto que fase cristalina y amorfa se deforman a la vez.

- Mecanismos de deformación en la fase amorfa

A temperatura ambiente la fase amorfa del PE se encuentra por encima de la temperatura de transición vítrea. Por ello se considera que será responsable de cualquier deformación inicial puesto que la movilidad de sus cadenas no está tan restringida como en las zonas cristalinas. Los procesos de deformación que pueden tener lugar se pueden observar en la Figura 2.6 y son: (a) deslizamiento interlamelar, (b) separación interlamelar, y (c) rotación de los agregados lamelares.

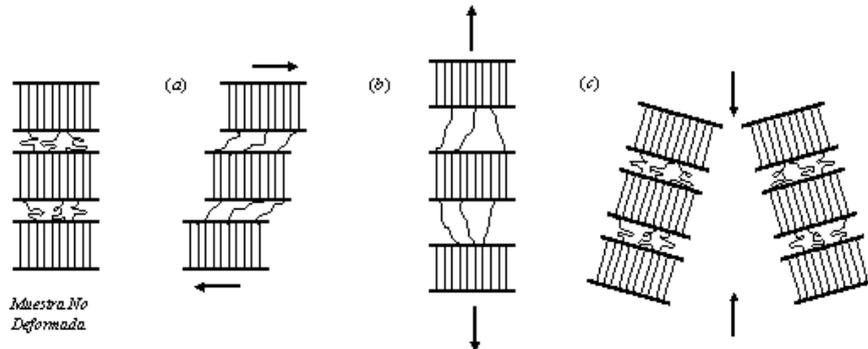


Figura 2.6: Esquema de los mecanismos de deformación de la fase amorfa [13]

- Mecanismos de deformación en la fase cristalina

Hay tres procesos de deformación descritos para la fase cristalina, aunque requieren un poco más de energía que los descritos para la zona amorfa.

Deslizamiento de las cadenas: Este proceso de deformación sucede cuando se supera un determinado valor crítico de tensión de cizalla. En este caso las cadenas no se rompen si no



que se deslizan, principalmente en la misma dirección de la cadena, aunque es posible un deslizamiento perpendicular a esta.

Torsión y transformación martensítica: El primer mecanismo hace referencia a la cizalla de parte de un cristal por un plano de cizalladura que es común para el cristal origen y el producto de la torsión, siendo estos uno imagen especular del otro. La transformación martensítica es la consecuencia de un cambio de fase cuando ha sufrido una deformación.

Fusión y recristalización: Durante los procesos de cedencia pueden aparecer nuevos eventos como fusiones parciales o locales, extensión de las cadenas del polímero fundidas y recristalización de estas bajo tensión. En el proceso de deformación hay aumentos de temperatura en lugares puntuales que provoca una fusión y la posterior recristalización de las cadenas en una forma más estable a la dirección de la carga aplicada.

En la siguiente figura se puede observar de forma esquemática el proceso de deformación global que puede suceder en los polímeros semicristalinos. a) estado no deformado; b) extensión de las moléculas de unión y movimiento de las cadenas en el interior de las lamelas; c) fragmentación de las lamelas; d) alineamiento según la dirección de tensión.

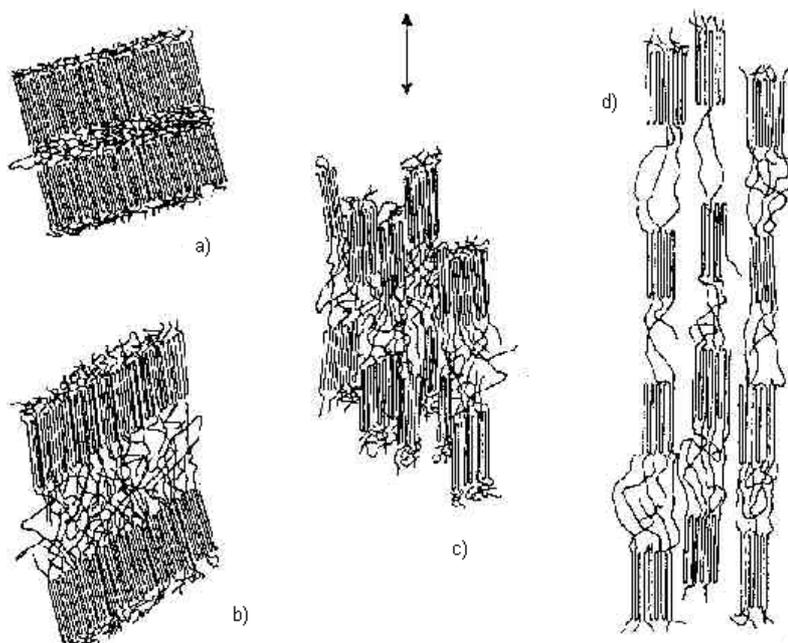


Figura 2.7: Esquema del proceso de deformación en polímeros semicristalinos [14].



2.2.4 Comportamiento mecánico

La diferencia principal del comportamiento mecánico de los polímeros (PE en nuestro caso) con respecto al resto de los materiales es la dependencia de sus propiedades mecánicas con el tiempo de sollicitación del ensayo y con la temperatura. Por otro lado, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, el grado de ramificaciones, la cristalinidad, la morfología cristalina, la historia térmica, la orientación molecular y la presencia de aditivos también afectan directamente a las propiedades mecánicas.

El comportamiento tensión-deformación obtenido por ensayos de tracción nos da información sobre importantes propiedades mecánicas, tales como el módulo de Young (E), la tensión a la cedencia (σ_y) o la tenacidad entre otras.

Al someter un material plástico a un ensayo de tracción pueden presentarse varias etapas en la deformación. Un primer tipo es la deformación elástica producida por la variación de la longitud y los ángulos de enlace en la cadena polimérica. Esta se da a bajos niveles de deformación y es totalmente recuperable al cesar el esfuerzo. Otro tipo de deformación hace referencia al movimiento no restringido de cadenas que se puede dar al deformar el material. Este, aunque es también totalmente recuperable, no es instantáneo, si no que puede requerir de cierto tiempo para volver a adquirir la configuración original. Finalmente nos podemos encontrar con una deformación plástica permanente debida al deslizamiento de cadenas o a la rotura de cristales en materiales semicristalinos.

Convencionalmente el punto donde se inicia el proceso de deformación no recuperable se conoce como el punto de cedencia. En una curva esfuerzo-deformación este punto corresponde a un máximo local que se presenta en la curva. Se ha demostrado, sin embargo, que existen deformaciones irreversibles en puntos anteriores al máximo, en concreto donde el gráfico pierde su linealidad inicial [6].

- Doble cedencia

En una curva de tracción típica de un LDPE o un LLDPE se presentan dos máximos locales en lugar de uno solo como presenta el HDPE. Esta característica fue hallada por Popli y Madelkern en 1987 y se conoce como doble cedencia.

Son varios los estudios que se han realizado desde entonces y que intentan dar explicación a este fenómeno [10,11,15,16]. Actualmente la hipótesis que tiene mayor aceptación es la



propuesta por Brooks et al. [15] y que asocia la primera cedencia al inicio de una reorientación recuperable (proceso viscoelástico no lineal que puede recuperarse, en función de la densidad del material, entre 3 y 9 días después del cese de la aplicación de la carga) de las lamelas. La segunda cedencia, en cambio, esta asociada a la destrucción de lamelas por cizalla-c, y se evidencia por una formación clara de estricción.

Suponiendo el ensayo a tracción en sentido MD de una probeta con la morfología presentada en la Figura 2.5, primero tendría lugar una rotación de los ejes cristalográficos de “c” a “a” (primera cedencia), y después se produciría la destrucción de las lamelas mediante cizalla en el eje c.

2.2.5 Mezclas con poliestireno

El mezclado de dos o más polímeros es una ruta bien establecida para alcanzar un conjunto de propiedades físicas que por otro lado un solo polímero no puede alcanzar. Aunque parte de los estudios sobre mezclas son mas de interés académico que puramente comercial, esto abre vías de investigación resultado de los cuales puede ser la introducción de nuevos materiales al mercado. El poliestireno, a pesar de que muestra una gran fragilidad, es un material que presenta una gran resistencia y modulo de elasticidad, de ahí el interés en que este forme parte de mezclas con otros polímeros y composites. Por ello, la adición de poliestireno en matrices de polietileno ha tenido un creciente interés en los últimos años.

Estos dos materiales son inmiscibles entre sí, por lo que las partículas de segunda fase de PS añadidas a la matriz de LDPE muestran una adhesión interfacial muy débil, hecho que puede llevar a una concentración de tensiones local mayor durante la deformación. La minimización de este efecto y la mejora de las propiedades mecánicas de la mezcla se puede conseguir añadiendo agentes compatibilizantes. El efecto más conocido de esta compatibilización es la reducción de la tensión interfacial de las distintas fases en el fundido, produciendo un efecto emulsificante en los polímeros que se traducirá en una fina dispersión entre fases. Un segundo efecto es el incremento de la adhesión entre fases cuyo resultado será una mejor transferencia de tensiones entre estas. En este caso la interacción entre las cadenas del copolímero compatibilizante y las cadenas poliméricas de la fase dispersa y la matriz serán muy importantes. Por último, un buen compatibilizante inhibirá la coalescencia de la fase dispersa.

Li et al. [17] profundizan en los mecanismos de fractura en mezclas compatibilizadas de LLDPE/PS utilizando copolímeros en bloque de estireno y butadieno. En la compatibilización



se mejoraron propiedades como la elongación tensil y resistencia al impacto respecto a las mezclas sin compatibilizar. Este hecho se atribuye a la buena dispersión de la fase y a la mejor adhesión interfacial. También se complementó el estudio evaluando la tensión y deformación a cedencia, la tensión y deformación a fractura, tenacidad y módulo de Young.

La arquitectura molecular de los compatibilizantes es muy importante como revela el artículo publicado por Harrats et al.[18]. Trabajó con una mezcla de LDPE/PS y se mostró las diferencias en el comportamiento de la mezcla resultante según la utilización de un compatibilizante con mayor o menor peso molecular medio. Los compatibilizantes evaluados fueron copolímeros en bloque de polibutadieno hidrogenado y poliestireno, y llegaron a la conclusión que el que tenía menor peso molecular medio ofrecía una eficiencia en la emulsión de LDPE/PS más grande, todo esto fue respaldado por ensayos de las muestras a tracción.

Por otro lado es sabido que en la industria, para facilitar el montaje de la línea de producción, los operarios suelen añadir una pequeña cantidad de PS para facilitar la formación de una burbuja estable en los momentos iniciales del proceso. En nuestro estudio, parte del objetivo es determinar si esta adición de PS permite mejorar algunas propiedades mecánicas, como la tensión a la cedencia y la rigidez, sin perjudicar en exceso los parámetros a rotura de las películas. Se desestimó la utilización de compatibilizantes porque tanto el LDPE como PS son materiales de bajo coste económico, y los compatibilizantes encarecerían bastante el precio del producto final. Para intentar evitar los efectos negativos de la incompatibilidad entre fases se decidió trabajar con bajos contenidos de PS (2.5%) y mezclar previamente al soplado mediante una extrusora doble husillo, y así intentar promover una fina dispersión entre fases.



2.3 Trabajo esencial de fractura

La técnica del trabajo esencial de fractura permite la evaluación de los parámetros de fractura de materiales que presentan gran plasticidad en las condiciones de propagación de grieta. Esta técnica, originalmente propuesta por Broberg, consiste en la división del trabajo total de fractura (W_f) en dos componentes al ensayar a tracción una probeta DDENT (ver Figura 2.8). El primer término corresponde al trabajo asociado a la creación de dos nuevas superficies en el proceso de rotura, (trabajo esencial de fractura W_e). La segunda componente hace referencia al trabajo consumido por la deformación plástica producida en la zona adyacente al proceso de rotura (trabajo plástico de fractura W_p) [19].

$$W_f = W_e + W_p \quad (\text{Ec. 2.4})$$

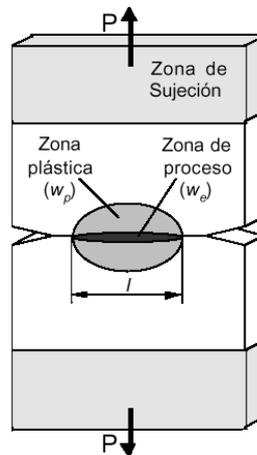


Figura 2.8: Esquema de la probeta DDENT utilizada para los ensayos de EWF

Dado que el W_e es una energía asociada a la creación de nuevas superficies, esta será proporcional al área de rotura, y por lo tanto, a la longitud de ligamento. Por otro lado, W_p será consecuencia del trabajo de deformación volumétrico que tiene lugar en la zona de deformación plástica. Por ello W_f puede ser expresado en términos específicos y se ha comprobado que sigue las siguientes expresiones:

$$W_f = w_e l t + w_p \beta l^2 t \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Dividiendo por $l \cdot t$,

$$w_f = w_e + \beta w_p l \quad (\text{Ec. 2.6})$$



Estos parámetros representan: w_e , trabajo esencial específico de fractura, w_p , trabajo no esencial específico de fractura, l longitud del ligamento, t espesor medio del ligamento de la probeta y β un factor de forma relacionado con las dimensiones y la geometría de la zona plástica.

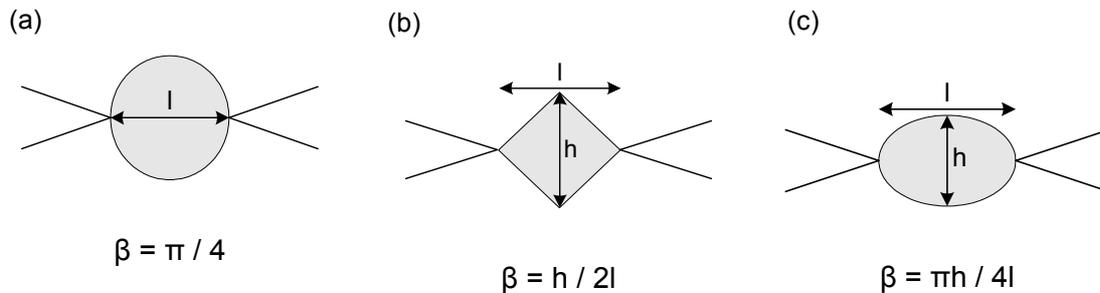


Figura 2.9: Determinación de β según la zona deformada plásticamente sea (a) circular, (b) romboidal o (c) elíptica.

La técnica se desarrolla mediante la integración numérica de la curva fuerza-desplazamiento obtenida durante el ensayo de EWF y que nos proporciona un determinado valor de W_f . Repitiendo el ensayo con diferentes longitudes de ligamento, y representando el trabajo total específico de fractura w_f frente a estas, se puede interpolar una recta cuya ordenada en el origen corresponderá a w_e , y cuya pendiente será el término βw_p . La validez de esta técnica viene condicionada por el cumplimiento de una serie de premisas que se detallan a continuación.

- a) El ligamento debe encontrarse en condiciones de colapso plástico (cedencia) antes de la propagación de grieta.
- b) Para garantizar una relación lineal entre w_f y l , el rango de l seleccionado debe estar en un estado de tensiones uniforme, generalmente tensión plana.
- c) La propagación de la grieta debe ser estable, sin que fenómenos como un enromamiento excesivo de la entalla asemeje el proceso a un ensayo de tracción.

En algunos materiales, como por ejemplo el LDPE utilizado, el cumplimiento estricto de estas condiciones resulta complicado. Por ello la técnica de EWF no deja de ser válida, pero hay que tener en cuenta como ha podido afectar el incumplimiento de estas premisas en los resultados obtenidos.



Como se ha expuesto en las premisas anteriores el ensayo debe producirse en condiciones de tensión plana, es decir, que la tensión actúe en dos de las tres direcciones del espacio, pudiendo despreciar la tercera. Un espesor pequeño comparado con la anchura de la probeta ensayada favorece este estado tensional al ser aplicada una carga de sollicitación uniaxial. Este fenómeno se puede observar al representar w_f vs. l puesto que en tensión plana esta relación es lineal, perdiéndose esta linealidad para longitudes de ligamento pequeñas.

La determinación de una longitud de ligamento mínima dependerá, por lo tanto, del material utilizado, pero se recomienda que sea de tres a cinco veces el espesor de la probeta.

$$l^* > (3 - 5)t \quad (\text{Ec. 2.7})$$

En cuanto a la longitud máxima del ligamento, se sugiere, por un lado, que sea menor a un tercio de la anchura de la probeta ($W/3$), y por el otro, que sea inferior al tamaño de la zona plástica generada en el fondo de la entalla ($2r_p$).

$$l < l^{\wedge} = \min (W/3, 2r_p) \quad (\text{Ec. 2.8})$$

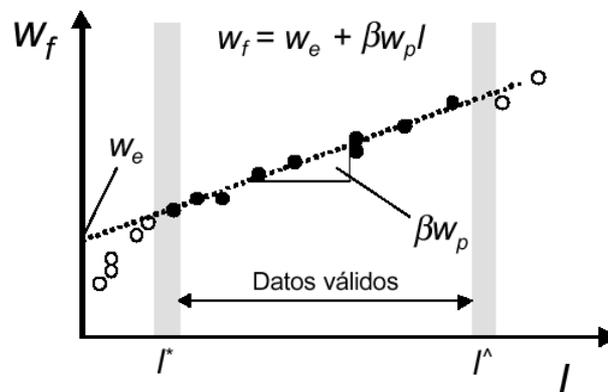


Figura 2.10: Ejemplo de regresión y rango de datos válido [14].

Otra de las verificaciones para definir las condiciones geométricas para un estado de tensión plana se apoya en la teoría de plasticidad de Hill, que establece que si una probeta DDENT se solicita en dicha situación, la tensión máxima (σ_{\max}) local registrada en el ligamento debe ser menor o igual a 1.15 veces la tensión de cedencia (σ_y) reportada en un ensayo de tracción uniaxial convencional a una velocidad de deformación equivalente a la del ensayo EWF.



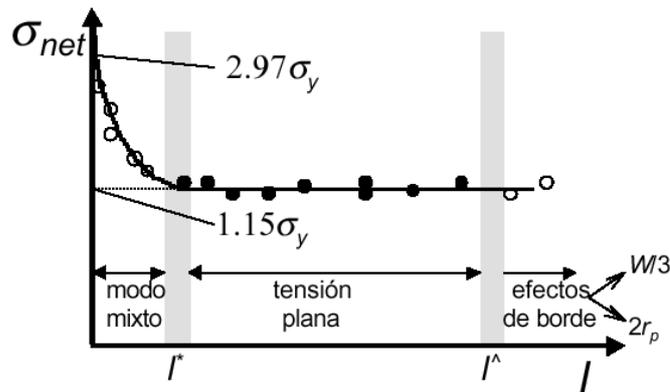


Figura 2.11: Criterio de Hill para determinar si estamos en tensión plana [14].

Experimentalmente se ha observado que en ocasiones esta línea pasa a través de los puntos obtenidos o incluso por debajo. No obstante, las tensiones de cedencia para la mayoría de los casos son más altas de lo esperado en los ligamentos más cortos, y más bajas para ligamentos más largos.

Debido a las dificultades que hay a la hora de definir una longitud de ligamento que determine la transición de tensión plana a modo mixto, se propuso un criterio a partir de las σ_{max} para satisfacer este propósito. Se decidió que los ensayos válidos deberían estar entre un intervalo delimitado utilizando la media de las tensiones máximas.

$$0.9\sigma_m < \sigma_{max} < 1.1\sigma_m \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Si bien define límites arbitrarios, ha sido citado como útil para definir la transición del estado de tensión plana a modo mixto, descartando todos los ensayos donde $\sigma_{m\acute{a}x} > 1.1\sigma_m$. Igualmente, se extiende al rango de valores altos de L , donde valores de $\sigma_{m\acute{a}x} < 0.9\sigma_m$ sería un indicativo de que se alcanza fractura antes de la completa cedencia del ligamento.



3. Materiales

3.1 Polietileno de baja densidad

El polietileno de baja densidad es un polímero termoplástico con una densidad en el rango de 0.910-0.925g/cm³, en función de la estructura molecular del polímero. Además de su bajo coste, y la facilidad de procesamiento que presenta este material, hay muchas características que han llevado a este material a ser ampliamente usado en muchas aplicaciones.

El hecho de que su estructura es en gran parte amorfa hace que el material tenga una apariencia translúcida, obteniendo una claridad razonable para películas de reducido espesor. Unas condiciones de procesamiento adecuadas garantizan además un producto inodoro, que es una característica intrínseca del material. Por otro lado, aunque la permeación a los gases es bastante alta, dado que esto se produce a través de las zonas amorfas, para aplicaciones agrícolas, de construcción y embalaje, tiene suficiente permeabilidad al vapor de agua. Por lo que a las propiedades mecánicas se refiere, cuanto más elevado sea el peso molecular, mejores serán las propiedades mecánicas, sin embargo, el índice de fluidez disminuirá, significando una mayor dificultad de procesamiento.

La fusión de los cristales en la estructura del polietileno de baja densidad sucede entre 105 y 110°C, mientras que la temperatura de transición vítrea se sitúa alrededor de los -120°C. Esto y su gran flexibilidad, se traduce en unos valores de temperatura de reblandecimiento relativamente bajos en comparación con otros materiales plásticos.

La naturaleza no polar del Polietileno le confiere gran resistencia a los ataques químicos. Las sustancias oxidantes le producen, sin embargo, un efecto degradante que se traduce en una disminución de las propiedades mecánicas debido a rupturas en las cadenas moleculares. Este material es totalmente atóxico y puede estar en contacto directo con alimentos sin presentar riesgo para los consumidores, cumpliendo con las normas requeridas por la industria de alimentos y organismos oficiales. En cuanto a sus propiedades eléctricas, el Polietileno de Baja Densidad es un excelente aislante, presentando una constante dieléctrica muy baja en un amplio abanico de frecuencias.

Los diversos grados de Polietileno de Baja Densidad están constituidos por tres aspectos: índice de fluidez, densidad y los aditivos que contiene. De esta manera, en primera



instancia, en el mercado existen grados para extrusión de película, inyección, recubrimiento por extrusión, moldeo por soplado y extrusión de tubería. El grado para extrusión de película tiene mayor presencia en el mercado debido a su mayor consumo; en general presenta un índice de fluidez entre 0.25 y 4.5 g/10min. Los grados para inyección tienen índices de fluidez mayores a 5 g/10minutos.

El mayor uso del Polietileno de Baja Densidad es en el sector de envase y empaque, destacando su utilización en bolsas, envase industrial, laminaciones, película para forro, película encogible y estirable, tapas para botellas, coextrusiones y otros. En la industria eléctrico-electrónica se utiliza como aislante para cables y conductores, cables de alta frecuencia y material dieléctrico. En la construcción, se puede encontrar en tuberías conduit, en agricultura como película para invernaderos, tubería de riego y sistemas de irrigación [20].

En nuestro estudio hemos utilizado LDPE Alcudia 2008-F suministrado por Repsol YPF, cuyas características técnicas más importantes se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Datos técnicos del LDPE Alcudia 2008-F

Propiedades	Método	Unidades	Valor
Generales			
Índice de fluidez (190°C, 2.16Kg)	ISO 1133	g/10 min	0.75
Densidad nominal a 23°C	ISO 1183	Kg/m ³	922
Temperatura de reblandecimiento Vicat (Carga 10N)	ISO 306	°C	92
Película (1)			
Resistencia al impacto (F ₅₀)	ISO 7765-1	g	175
Resistencia al rasgado (Elmendorf) (MD/TD)	ISO 6383-2	kN/m	55/35
Tensión a la rotura (MD/TD)	ISO 527-3	MPa	24/23
Tensión a la cedencia (MD/TD)	ISO 527-3	MPa	11/10
Alargamiento en el Punto de Rotura (MD/TD)	ISO 527-3	%	300/550
Coefficiente de fricción	ISO 8295	-	>0.5
Brillo (Reflexión especular a 45°)	ASTM D-2457	%	60
Turbidez	ASTM D-1003	%	11

(1) Película de 50 µm de espesor, relación de soplado 2.25:1 y altura de línea de enfriamiento 50 cm



3.2 Poliestireno

El poliestireno es considerado un polímero termoplástico y está formado por la unión de unidades repetitivas como la mostrada en la Figura 3.1. Debido a la naturaleza amorfa que presenta este material, comercialmente siempre se ha considerado como atáctico. Sin embargo, estudios realizados sobre el poliestireno indican que los segmentos sindiotácticos son más frecuentes que los atácticos, pareciendo ser esto una característica común en la mayoría de los polímeros vinílicos iniciados por radicales libres. La situación del anillo bencénico es, no obstante, lo suficientemente aleatoria como para inhibir la cristalización. La rigidez aportada por el anillo bencénico hace que la T_g alcance valores de 90 – 100°C, y por lo tanto, el material resultante es duro y transparente a temperatura ambiente.

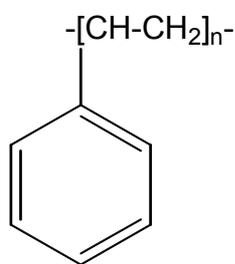


Figura 3.1: Unidad estructural del poliestireno

El poliestireno tiene una densidad de 1.05 g/cm³ y un alto peso molecular. Su estructura amorfa le confiere buenas propiedades ópticas, de las cuales destaca su transparencia y un excelente brillo. Su comportamiento mecánico depende de las características particulares de la muestra, pero en términos generales presenta baja resistencia al impacto y gran rigidez, por lo que se destina a aplicaciones en las cuales no sea sometido a condiciones severas en cuanto a cargas estáticas ni dinámicas. Cabe destacar su buena propiedad como aislante eléctrico y su baja absorción de humedad, así como su bajo coste y la facilidad de moldeo.

Su resistencia química no es tan buena como la que presentan otros materiales plásticos, como las poliolefinas, pues es disuelto por algunos hidrocarburos como el benceno, el tolueno, el tetracloruro de benceno y otras cetonas y ésteres. Ácidos y alcoholes pueden causar crazing y cracking en el polímero.

En el mercado de consumo para este polímero encontramos cubiertos y vasos desechables, juguetes, cuerpos de bolígrafos, reglas, escuadras, porta retratos, vasos y jarras en imitación de cristal cortado. Las aplicaciones más sobresalientes en envase y empaque



derivan de lamina termoformada para envasar alimentos, sin dejar de ser importantes frascos, botellas, estuches para discos compactos y audiocasetes [20].

El poliestireno utilizado para las mezclas fue Polystyrol 158K de la casa Basf, cuyas características técnicas más importantes se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Datos técnicos del PS Polystyrol 158K

Propiedades	Unidades	Valor
MFI	g/10min	3
Temperatura de transición vitrea	°C	100
Densidad de la granza	g/cm ³	1.05
T-Vicat	°C	101
Absorción de agua	%	0.1
Tensión a la rotura	MPa	55
Deformación a la rotura	%	3
Modulo de Young	GPa	3.3



4. Procedimiento experimental

4.1 Procesado de las películas

Se procesaron seis tipos de película por extrusión por soplado. Las tres primeras películas corresponden al soplado del LDPE Alcodia 2008-F con tres condiciones de procesamiento distintas. Las tres películas restantes se obtuvieron por el soplado de la mezcla LDPE/PS en otras tres condiciones de procesamiento idénticas a las anteriores.

La mezcla estudiada esta formada por una matriz de LDPE con un 2.5% de PS. A pesar de la poca cantidad de PS que se añadió, debido a la inmiscibilidad de estos materiales se decidió preparar la mezcla extruyendo previamente ambos polímeros (8Kg de LDPE y 0.2Kg de PS) en una extrusora doble usillo para intentar favorecer una máxima dispersión del PS en la matriz de LDPE, y evitar la formación de amplios dominios de fase dispersa.

La extrusora doble usillo utilizada fue una Collin Knetter co-rotante modelo ZK-25, con husillos de 25mm de diámetro y una relación L/D de 36. La velocidad de giro del husillo aplicado fue de 115 rpm, y el perfil de temperaturas introducido en la extrusora se encuentra indicado en la tabla siguiente.

Tabla 4.1: Perfil de temperaturas introducido en la extrusora doble husillo.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Boquilla
Temperatura (°C)	140	185	185	190	195	195	195

Las películas fueron sopladas utilizando una línea piloto formada por una extrusora monohusillo IQAP LAP 30/25D, con un husillo de 30mm de diámetro y una relación L/D de 1:25, una boquilla de 45mm de diámetro y una abertura de 1mm. La velocidad de giro del husillo aplicado fue de 80 rpm y el perfil de temperaturas se presenta en la Figura 4.1 junto al esquema de la línea piloto empleada.



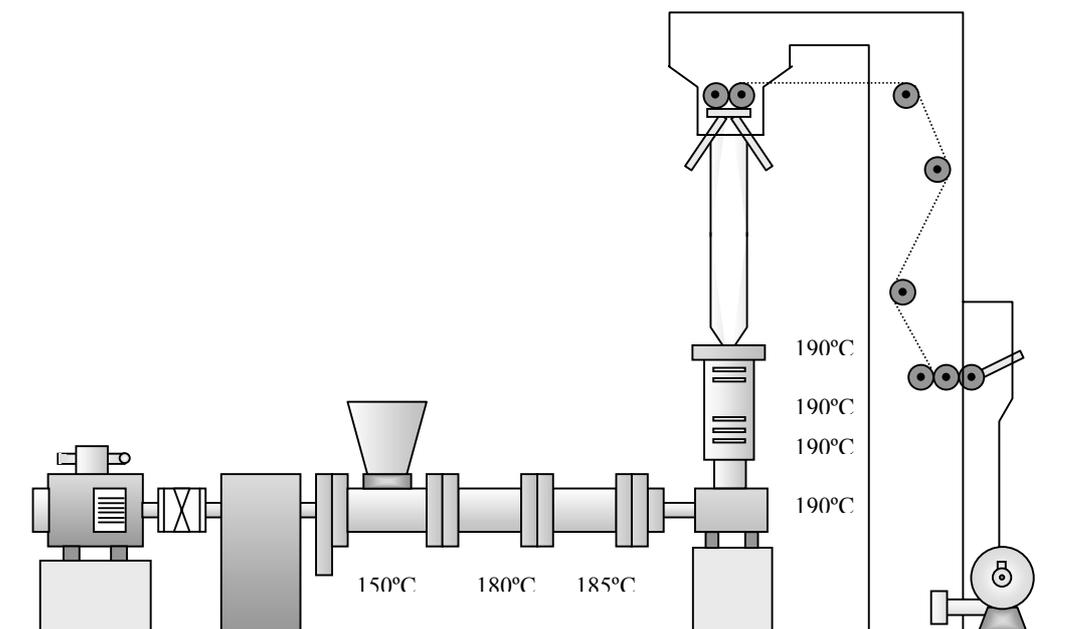


Figura 4.1: Esquema de la línea utilizada y perfil de temperaturas introducido en la extrusora

Se procesaron tres condiciones para el LDPE variando únicamente la velocidad de tiraje de los rodillos colapsadores para una relación de soplado constante, y se mantuvo el anillo de enfriamiento en una posición fija para todas las condiciones de soplado. Las otras tres películas se obtuvieron soplando la mezcla LDPE/PS con las mismas velocidades de tiraje de los rodillos colapsadores que en las condiciones fijadas para el LDPE. El BUR de estas últimas tres películas se mantuvo prácticamente constante al mostrado por las películas de LDPE. Cabe destacar, por otro lado, que la adición de PS produjo una disminución del caudal de producción, de modo que este paso de 2.21 g/s para el LDPE a 1.67 g/s para la mezcla LDPE/PS. Otra observación importante es que la estabilidad de la burbuja conseguida para la mezcla LDPE/PS fue mucho mejor. Esto facilitó en gran medida el procesamiento de estas películas, lo que permitió obtenerlas de forma más rápida y con un menor gasto de material.

En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros de procesamiento obtenidos para las películas sopladas y sus respectivos códigos.



Tabla 4.2: Parámetros de procesamiento y espesor medio de las películas

Material	Código	BUR	DDR	FL (cm)	Espesor (μm)
LDPE	P2-35	2.7	1.7	35	171 ± 11
	P4-45	2.8	3.8	45	68 ± 7
	P5-50	2.8	4.8	50	62 ± 5
LDPE/PS	M2-20	2.6	2.3	20	117 ± 14
	M5-23	2.6	5	23	59 ± 6
	M6-25	2.6	6.4	25	43 ± 4

El código de las películas viene representado por una letra (material Puro o Mezcla) y dos números. El primero indica el valor aproximado del DDR, y el segundo la altura de la línea de enfriamiento. El espesor medio de las películas fue tomado con un medidor de espesores de resolución $\pm 1\mu\text{m}$. La determinación del BUR y el DDR se llevo a cabo mediante las ecuaciones (2.1 y 2.2) desarrolladas en el capítulo 2.

Se tomó como altura de la línea de enfriamiento la zona donde la burbuja perdía su transparencia, y que además coincidía con la zona donde esta comenzaba a presentar un diámetro constante (ver Figura 4.2). Para las mezclas de LDPE/PS, si bien la perdida de transparencia fue más difícil de determinar debido a la mayor opacidad que presentaba, la forma de la burbuja no daba lugar a dudas, y la zona donde esta comenzaba a tener un diámetro constante era fácilmente identificable.

El caudal másico necesario para el cálculo del DDR se determinó pesando muestras de material obtenidas directamente a su salida por la boquilla a espacios de tiempo de 15 segundos. A partir de la velocidad lineal de los rodillos de tiraje, y pesando longitudes determinadas del tubo de película final obtenido también puede determinarse el caudal másico de material para cada condición. De hecho, se llevaron a cabo las mediciones mediante los dos métodos, obteniendo resultados prácticamente idénticos. Esto permite verificar que la velocidad de los rodillos, que es un parámetro fundamental para el cálculo del DDR es un valor fiable, y constata que en todo momento del proceso la cantidad de material que sale por la boquilla es el mismo que el recogido en los rodillos de bobinado.



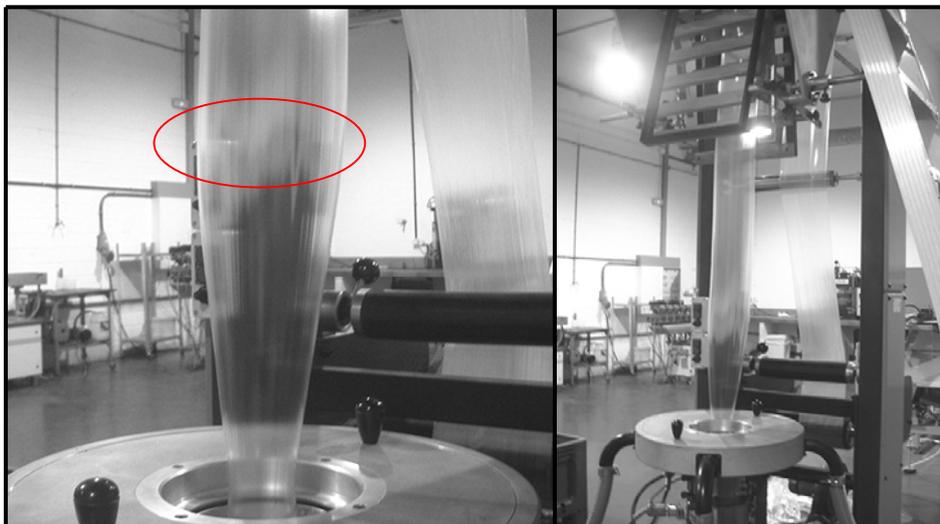


Figura 4.2: Soplado de la película P2-35, región de la línea de enfriamiento marcada en rojo.

4.2 Caracterización físico-química

4.2.1 Índice de fluidez

Las medidas realizadas en este estudio se llevaron a cabo con pesos de 2.16, 5 y 10Kg a una temperatura de 190°C. El tiempo del ensayo no supero los 10 minutos desde la introducción del material, puesto que esto podría producir efectos de degradación que nos falsearían los resultados.

4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los ensayos realizados se llevaron a cabo con un calorímetro Perkin Elmer Pyrys-I y se calibro con patrones de Indio y Plomo. La evolución térmica aplicada a las muestras ensayadas consistió en un calentamiento a 10°C/min desde 30 a 200°C, el mantenimiento durante 3 minutos a 200°C para borrar la historia térmica del material, y un posterior enfriamiento, también a 10°C/min, hasta los 30°C. Finalmente se volvió a calentar la muestra hasta los 200°C.

De los termogramas registrados se determinaron las temperaturas de fusión (T_m), las temperaturas de cristalización (T_c), las entalpías de fusión (ΔH_m) y de cristalización (ΔH_c) y el grado de cristalinidad. Para el cálculo de este último se tomo como valor de referencia el calor de fusión de una muestra 100% cristalina, que en el caso del PE es de 295.8 J/g. [21].



4.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) Tricroica

Los espectros de FTIR tricroico son registros de absorbancia, o transmitancia, en el espectro IR; pero utilizando un haz de luz polarizada. El análisis se basa en la consideración de una cadena de polímero hipotética (R), la cual contiene un grupo cromóforo al IR determinado, tiene un momento asociado a la transición de ese grupo, representado por el vector μ , orientado un ángulo α respecto al eje de la cadena. Por otra parte el eje de la cadena está orientado un cierto ángulo (θ) respecto al eje de referencia (Z), que se hace coincidir con una de las orientaciones preferenciales (MD por ejemplo), Figura 4.3.

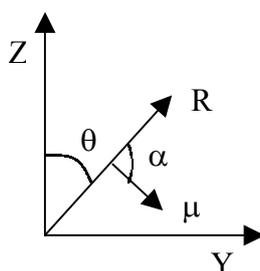


Figura 4.3: Esquema de la situación relativa de la cadena (R) el vector μ y el eje de referencia (Z), que coincide en MD.

La cuantificación del grado de orientación se realiza mediante las funciones de orientación de los ejes cristalinos (f_{aJ} ; f_{bJ} ; f_{cJ}), y que se conocen como funciones de orientación de Hermans. La expresión genérica es la siguiente (considerando el eje a), donde J representa los ejes de medida de la película MD, TD o ND [22,23].

$$f_{aJ} = \frac{3(\cos^2\theta_{aJ}) - 1}{2} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Paralelamente se cumple que $f_{aM} + f_{aN} + f_{aT} = 0$. Cuando $f = -1/2$ se dice que es perpendicular al eje de medida y si es igual a 1 será paralelo.

Por otro lado, las f se calcularían a partir de las absorbancias (A) de la señal que presenta tricroismo a partir de los espectros tomados en las distintas configuraciones (MD, TD y ND) utilizando las siguientes expresiones, donde para la señal a 730 cm^{-1} (eje a) $\alpha=0^\circ$, y para la señal a 720 cm^{-1} (eje b) $\alpha=90^\circ$:

$$A_J = A_0[1 + f_{aJ}(3 \cos^2\alpha - 1)] \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$$A_J = A_0[1 + f_{bJ}(3 \cos^2\alpha - 1)] \quad (\text{Ec. 4.3})$$



$$A_0 = 1/3(A_M + A_T + A_N) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

$$f_{aJ} + f_{bJ} + f_{cJ} = 0 \quad (\text{Ec. 4.5})$$

A partir de ahí, los f_{cJ} vendrían calculados a partir de la ecuación (4.5)

En nuestro caso, sin embargo, no se pudo realizar la determinación del espectro de absorbancias A_N , por lo que se decidió trabajar con una simplificación del método: (FTIR) Dicroica [13].

En este caso el cálculo de las funciones de orientación se realiza a partir de las relaciones dicroicas de las bandas involucradas, definida para una banda determinada como la relación entre la absorbancia medida con los polarizadores en fase (A_M) y la absorbancia medida con los polarizadores desfasados 90° (A_T), según la ecuación siguiente.

$$R_D = \frac{A_M}{A_T} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

En este estudio se ha considerado el desdoblamiento por el haz polarizado de la banda "CH₂-rocking" del PE en dos señales: la banda que aparece a 730 cm^{-1} polarizada a lo largo del eje cristalino a y la banda de 720 cm^{-1} que tiene contribución de la fase amorfa y del eje cristalográfico b . Idealmente el material no orientado, que tenga los ejes cristalográficos distribuidos al azar, debería presentar relaciones dicroicas iguales a 1. Un valor superior a 1 para la relación dicroica de la banda de 730 cm^{-1} indicaría una orientación preferencial del eje cristalográfico a en el sentido MD de las mediciones.

Las relaciones dicroicas de las bandas de 720 y 730 cm^{-1} permiten calcular las funciones de orientación de los tres ejes cristalográficos (f_a ; f_b ; f_c) respecto la dirección MD

$$f_a = \frac{(R_D)_{730} - 1}{(R_D)_{730} + 2} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

$$f_b = \frac{(R_D)_{720} - 1}{(R_D)_{720} + 2} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Sabiendo que: $f_a + f_b + f_c = 0$, la tercera función de orientación puede ser determinada a partir de las otras dos.



Los ensayos de infrarrojo dicróico se realizaron con la colaboración del Grupo de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar (Venezuela), utilizándose un Espectómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier NICOLET Magna-IR 760 ESP. Cada espectro acumula un total de 32 barridos y posee una resolución de 2 cm^{-1} .

4.3 Caracterización mecánica y a fractura

4.3.1 Ensayos de tracción

Es el ensayo mas utilizado para determinar las características mecánicas de los materiales, y consiste en el registro de la curva tensión deformación aportada por la sollicitación uniaxial a que se somete una probeta.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

- σ : Tensión ingenieril
- F: Fuerza registrada por la maquina
- A_0 : Sección transversal inicial de la probeta

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_0}{l_0} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

- ε : Deformación ingenieril
- l_0 : Longitud inicial de la probeta
- l_f : Longitud final de la probeta

Las probetas ensayadas fueron de tipo halterio según la norma ASTM D638-91 y se obtuvieron troquelando la película a analizar. Se realizaron cinco ensayos para cada orientación (MD y TD) a una velocidad de 50mm/min y a una temperatura ambiente de 23°C. La maquina utilizada fue una Galdabini Sun 2500 y se utilizo un videoextensometro Mintron OS-65D para medir el desplazamiento.



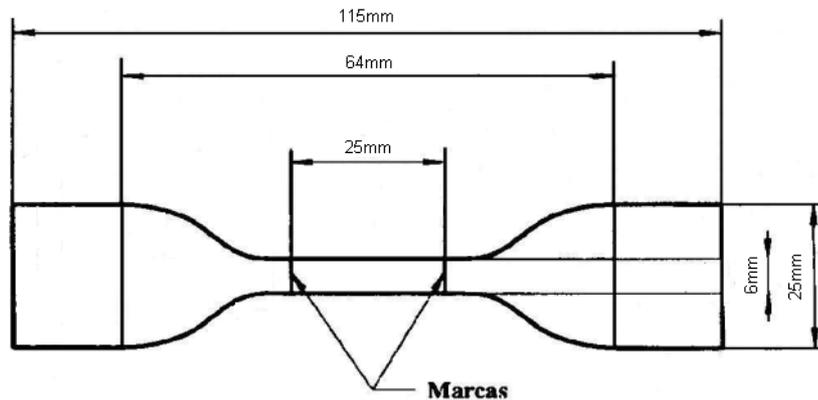


Figura 4.4: Geometría de las probetas tipo halterio troqueladas para los ensayos de tracción.

4.3.2 Ensayos de desgarro

Los materiales plásticos muy flexibles, elastómeros y en general las películas de material plástico suelen fallar por desgarro (idealmente modo III de apertura de grieta), lo que no es capaz de ser evaluado o reflejado por las propiedades determinadas en ensayos de tracción. Los datos obtenidos nos mostrarán la fuerza necesaria para la propagación de la grieta en el desgarro.

El método normalizado utilizado en nuestro caso es el rasgado tipo "Trouser" (ASTM D1938). Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos universales Galdabini en la modalidad de tracción a una velocidad de separación de mordazas de 250 mm/min. Se tomaron 5 determinaciones válidas por cada sentido de orientación (MD y TD) reportándose también los espesores medios de cada una de ellas.

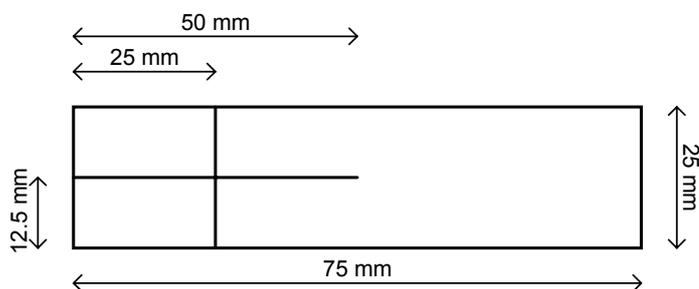


Figura 4.5: Geometría de las probetas tipo "trouser" utilizadas para los ensayos de desgarro.



4.3.3 Ensayos de trabajo esencial de fractura

La determinación de los parámetros de fractura se realizó siguiendo el protocolo de EWF de la ESIS [19], realizándose los ensayos sobre probetas DDENT con las medidas representadas en la Figura 4.6. Se prepararon 18 probetas con longitudes de ligamento comprendidas entre 3 y 20 mm para cada orientación (MD y TD) y para cada condición de material extruído. La longitud de los ligamentos fue medida con un equipo medidor de contornos Starret Sigma VB300 con una resolución de $\pm 0.001\text{mm}$ después de entallar las probetas con una cuchilla. Posteriormente, y en un lapso de tiempo no superior a una hora (para evitar fenómenos de relajación en la punta de la entalla), los ensayos fueron realizados en una maquina universal de ensayos Galdabini Sun 2500 equipada con una célula de carga de 1kN y a una temperatura de 23°C. La velocidad de separación de las mordazas fue de 20 mm/min y se registro la curva fuerza desplazamiento para cada una de las probetas.

Mediante la integración numérica de las curvas obtenidas se determinó el trabajo total de fractura de cada ensayo. Posteriormente, seleccionando un rango valido de datos, se determinó mediante una regresión lineal por mínimos cuadrados los valores de trabajo esencial de fractura (w_e) y el termino plástico (βw_p).

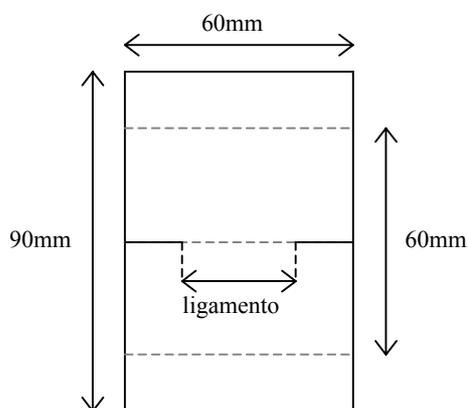


Figura 4.6: Geometría de la probeta DDENT





5. Resultados y discusiones

5.1 Caracterización físico-química

5.1.1 Índice de fluidez

Este ensayo fue una herramienta muy útil para la caracterización de los materiales utilizados en este proyecto. Los objetivos que se perseguían fueron varios: por un lado, comprobar que no hubo efectos de degradación del material al ser procesado en la extrusora doble husillo para su mezclado, determinar si la fluidez que presentaban tanto el LDPE como el PS a las condiciones de procesamiento aplicadas favorecía una mejor dispersión entre fases, y encontrar los valores de la densidad del fundido tanto del material puro como de la mezcla para poder calcular la relación de estirado aplicada en el proceso de soplado. Por otro lado, comprender el comportamiento reológico presentado por los materiales y tratar de explicar por qué se produjo una reducción del caudal másico en el soplado de las películas.

Para ello se realizaron varios ensayos de MFI y MVR a 190° C con cargas de 2.16, 5 y 10Kg de peso. En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos de todos estos ensayos.

Tabla 5.1: Valores de MFI, MVR y densidad a diferentes condiciones de ensayo.

Propiedad	Material / condición					
	2.5 Kg		5 Kg		10 Kg	
	LDPE	LDPE/PS	LDPE	LDPE/PS	LDPE	LDPE/PS
MFI (g/10min)	0.72 (0.01)	0.69 (0.03)	3.18 (0.05)	3.22 (0.09)	12.1 (0.6)	13.1 (0.3)
MVR (cm ³ /10min)	0.94 (0.03)	0.90 (0.09)	4.16 (0.03)	4.30 (0.10)	16.3 (0.2)	17.3 (0.2)
ρ (g/ cm ³)	0.766 (0.04)	0.767 (0.12)	0.764 (0.08)	0.747 (0.19)	0.743 (0.8)	0.751 (0.5)

* El valor entre paréntesis corresponde a la desviación estándar de la medida.

A priori, las condiciones de procesamiento aplicadas para el mezclado de los materiales no fueron lo suficiente severas como para degradar el polietileno de baja densidad. Esto queda reflejado en los valores de fluidez obtenidos para la mezcla, que comparados con los del LDPE son muy similares o incluso superiores para mayores niveles de carga. De hecho, la degradación del LDPE se traduciría en una disminución de la fluidez de la mezcla a causa de la reticulación en las cadenas del polietileno. Como se comentará mas adelante, la adición del poliestireno provoca una mayor fluidez al LDPE, pudiendo esto enmascarar



pequeños efectos de degradación. En todo caso, estos no serían suficientemente importantes como para afectar a las propiedades del LDPE de forma significativa. Por otro lado se comprobó que el valor de fluidez encontrado para el LDPE coincide con el ofrecido por el proveedor.

En la Figura 5.1 se puede observar el comportamiento reológico del LDPE Lupolen 2440D y el PS Polystyrol 143E GLA de la BASF a 190°C. Hay que decir, que las curvas reológicas que mostrarían los materiales utilizados en nuestro estudio no son las mismas que las representadas en la figura, pero al menos sí, las tendencias que siguen, puesto que se trata de materiales de grados similares. En las curvas se puede apreciar que la viscosidad de ambos materiales es bastante similar a bajas velocidades de deformación, comportamiento que se pudo verificar mediante ensayos de fluidez, puesto que en estos, las velocidades de cizalla aplicada son relativamente bajas. Los valores de fluidez obtenidos con una carga de 5Kg y a 190°C se situaron tanto para el LDPE como para el PS alrededor de 3 g/10min.

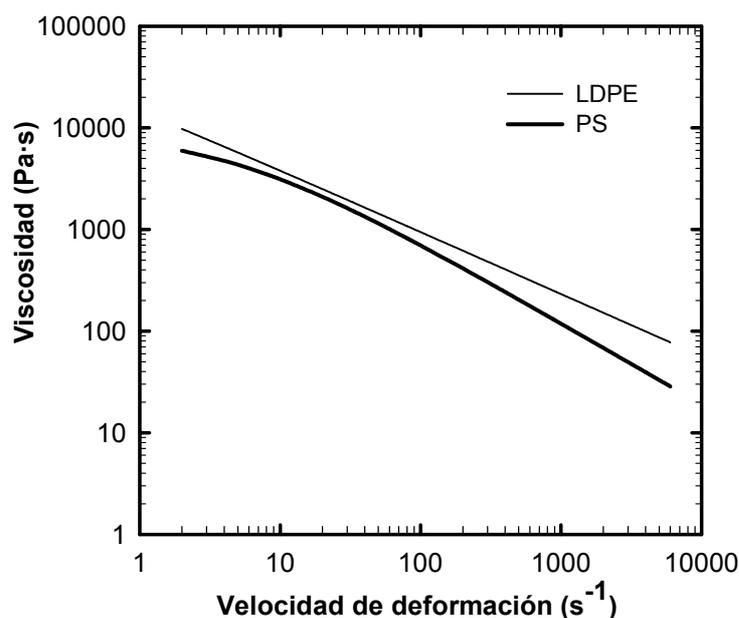
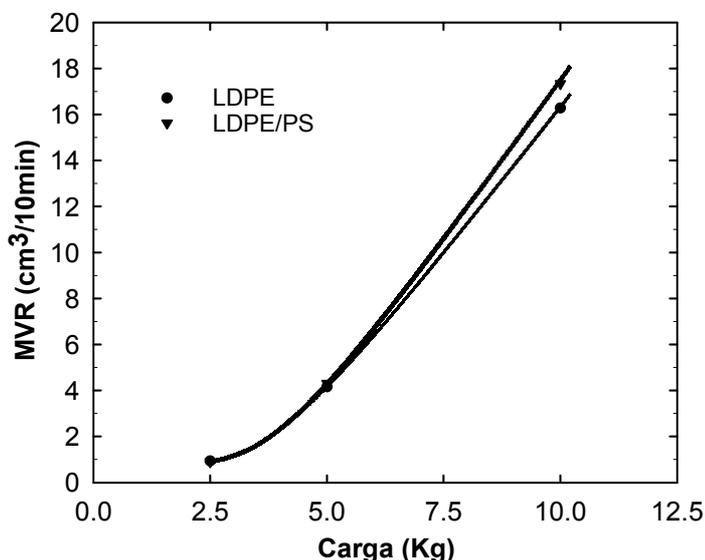


Figura 5.1: comportamiento reológico del Lupolen 2440D y Polystyrol 143E GLA BASF

A mayores velocidades de cizalla, sin embargo, la fluidez del PS es más alta que la presentada por el LDPE. Esto explicaría el aumento de fluidez de la mezcla al aumentar la carga (y por lo tanto de la velocidad de cizalla aplicada al material) en los ensayos de MFI y MVR, ver Figura 5.2. Por otro lado, destacar que dada la viscosidad que presentan el LDPE y el PS sumado a la buena capacidad de mezclado de la extrusora doble husillo, se espera



una buena dispersión de la fase minoritaria en la matriz de LDPE. Una forma de comprobarlo sería a través de microscopía, pero en este estudio no se realizaron observaciones mediante este procedimiento.



* Se omiten las barras de error por quedar todas ellas dentro de las marcas

Figura 5.2: Evolución del MVR con la carga aplicada.

Otro de los objetivos perseguidos mediante los ensayos de MFI y MVR fue la determinación de las densidades del fundido de los materiales soplados. A la salida de la boquilla el material se encuentra a 190°C y presión atmosférica, por lo que una buena aproximación para el cálculo de la densidad a estas condiciones se puede llevar a cabo mediante el cociente de los valores de MFI y MVR obtenidos a 190°C y una carga de 2.5Kg. En la realización de estos ensayos se observó, sin embargo, que los valores obtenidos para el cálculo del índice de fluidez presentaban cierta tendencia dentro del tiempo máximo estipulado para el ensayo. Por ello, los valores medios de MFI y MVR, si bien resultaban coherentes, mostraban una alta desviación estándar que afectaba en gran medida a la densidad del fundido calculada.

Por otro lado, se obtuvo de la bibliografía [24,25] las densidades teóricas a 190°C y 1 atmósfera de presión del **PS (0.98 g/cm³)** y el **LDPE (0.759 g/cm³)**, determinándose mediante la ley de las mezclas (Ec.5.1) la densidad del **LDPE/PS (0.763 g/cm³)**. Para el cálculo de la relación de tiraje se utilizaron los valores teóricos, ya que los determinados experimentalmente a partir de los ensayos de MFI y MVR, si bien resultaban coherentes, presentaban un error demasiado elevado.



$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{\omega_{PE}}{\rho_{PE}} + \frac{\omega_{PS}}{\rho_{PS}} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

ρ_m : Densidad teórica de la mezcla

ρ_{PE} : Densidad del LDPE

ρ_{PS} : Densidad del PS

ω_{PE} : Fracción másica de LDPE

ω_{PS} : Fracción másica de PS

El último objetivo propuesto en este apartado fue determinar por qué se produjo una disminución de caudal en el proceso de soplado. A través del comportamiento reológico presentado por el LDPE y el PS mostrado en la Figura 5.1, y a través de los ensayos de índice de fluidez másico y volumétrico, se pudo observar que la fluidez de la mezcla LDPE/PS era mayor a la presentada por el LDPE, sobretodo a medida que aumentaba la velocidad de cizalla aplicada al material. En principio parecería que una mayor fluidez debería traducirse en un mayor caudal en el proceso de extrusión, sin embargo, un simple análisis de los parámetros que controlan este proceso nos muestra que el comportamiento puede ser totalmente contrario, como ha sucedido en nuestro caso.

Un análisis simplificado del proceso de extrusión, muestra que el caudal de operación depende de la combinación entre el caudal proporcionado por las características del husillo en la sección de mezclado, por un lado, y por las características del cabezal de extrusión por otro. En la siguiente figura se puede observar el diagrama de operación del proceso de extrusión de un fluido Newtoniano, con su correspondiente punto de operación [2].

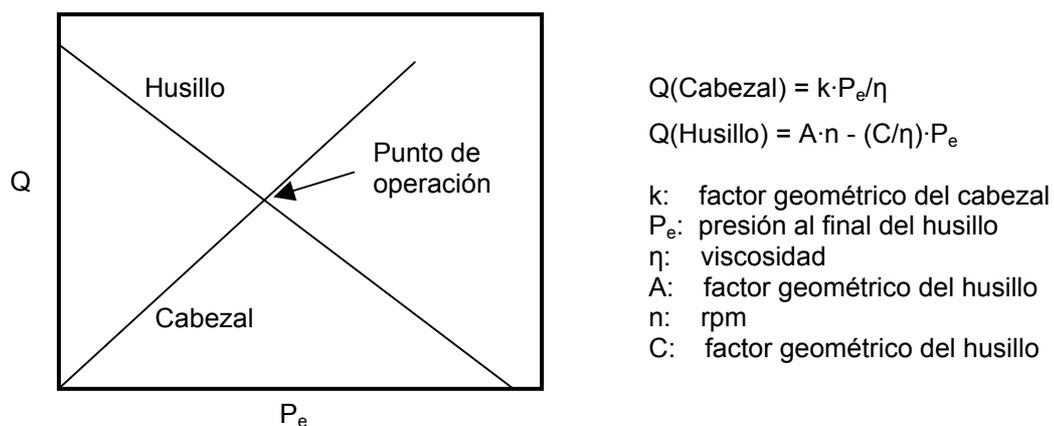


Figura 5.3: Diagrama de operación para proceso de extrusión de fluido Newtoniano.



Tal y como queda representado en la ecuación que caracteriza el caudal para la zona de dosificación, una viscosidad menor del fluido procesado se traduce en una disminución del caudal en esta sección. Este comportamiento es debido a que el aumento de la fluidez del polímero produce un mayor reflujo de material en sentido contrario a la extrusión en los canales del husillo. Por otro lado, y como es de esperar, el cabezal muestra un comportamiento opuesto, de modo que a mayor fluidez, mayor flujo de material. Como se puede deducir del diagrama de operación de la Figura 5.3 de un fluido Newtoniano, para una geometría del husillo y del cabezal determinadas, habrá una única combinación de caudal y presión de proceso. En este caso, la única forma de variar el caudal de producción sería modificando la velocidad del husillo. En nuestro caso, sin embargo, no podemos considerar nuestros fluidos como Newtonianos, sino que son de carácter pseudoplástico, puesto que la viscosidad de estos muestra una gran dependencia con la velocidad de cizalla aplicada.

Cabe decir, que en el proceso de extrusión, las condiciones de cizalla aplicadas al material no son uniformes a lo largo del proceso, si no que estas son mucho más severas en la zona del husillo que en el cabezal. Con esto, y sabiendo que a mayor velocidad de cizalla la viscosidad de la mezcla es menor a la presentada por el LDPE, es de esperar que al procesar la mezcla la disminución del caudal en la zona del husillo sea mucho más acusada que el aumento de caudal en el cabezal, y por lo tanto se produzca, en conjunto, una disminución del caudal de operación.

Esta reducción de caudal explica por qué habiendo procesado el LDPE/PS a las mismas condiciones de procesamiento que el LDPE (RPM husillo, perfil de temperaturas de la extrusora), la relación de estirado (DDR) de las mezclas fue superior. Una consecuencia directa de este aumento del DDR fue que las películas sopladas de LDPE/PS presentan un menor espesor que las de LDPE para las mismas velocidades de tiraje de los rodillos colapsadores. Esto también daría respuesta a la baja línea de enfriamiento que presenta la burbuja establecida al soplar el LDPE/PS, puesto que para el mismo caudal de aire de enfriamiento que el aportado para el LDPE, un menor espesor de la burbuja permite que el enfriamiento sea más rápido y efectivo.



5.1.2 Propiedades calorimétricas

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido en este apartado se tratará de estudiar los efectos (desde el punto de vista de las propiedades calorimétricas) de la variación de la velocidad de tiraje para las películas sopladas, así como la posible interacción química producida por la adición de PS a la matriz de LDPE. Cabe decir que el estudio de la cristalinidad de las películas a través de DSC es problemático, ya que parte de la energía térmica suministrada en el barrido de calentamiento se invierte en relajaciones de conformaciones moleculares que no corresponden a modificaciones entálpicas, pudiéndose enmascarar la situación real.

El análisis de los termogramas obtenidos parece indicar, tanto para las películas de LDPE como las de LDPE/PS, que la variación de la velocidad de tiraje de los rodillos colapsadores tiene una influencia casi inexistente respecto a la distribución de poblaciones lamelares, puesto que todas las curvas presentan temperaturas de pico muy similares, tal y como se puede observar en la Tabla 5.2. En cuanto a la adición de PS, estudios anteriores [26] establecen una disminución de la temperatura de cristalización y estrechamiento de la señal por una más pronta formación de cristales. Esta acción nucleante del PS parece ser debida a la migración de impurezas de éste a la matriz de LDPE. En nuestro caso, sin embargo, no se ha apreciado ningún efecto de ese tipo, posiblemente por la poca cantidad de PS con la que se realizó la mezcla.

Tabla 5.2: Temperatura de pico, ΔH , y % de cristalinidad para las etapas de calentamiento y enfriamiento controlado de las películas sopladas.

	As received			Enfriamiento		2º Calentamiento		
	T ^a de pico	ΔH (J/g)	X _c (%)	T ^a de pico	ΔH (J/g)	T ^a de pico	ΔH (J/g)	X _c (%)
P2-35	107.6	140.5	47.5	97.1	-139.4	108.4	145.1	49.0
P4-45	107.5	157.5	53.2	97.0	-149.9	108.4	156.1	52.8
P5-50	107.7	142.7	48.3	97.0	-142.1	108.6	148.1	50.1
M6-25	107.6	138.6	46.9	97.1	-137.3	108.4	143.0	48.4
M5-23	107.5	141.2	47.7	97.1	-138.7	108.6	144.7	48.9
M2-20	107.8	145.1	49.0	96.9	-144.7	108.8	146.5	49.5

En la siguiente figura se pueden observar las distintas fases de calentamiento y enfriamiento controlado para dos de las películas sopladas. No se han representado los termogramas de las demás condiciones porque como se ha comentado anteriormente, la forma de las curvas es prácticamente igual para todas las películas sopladas.



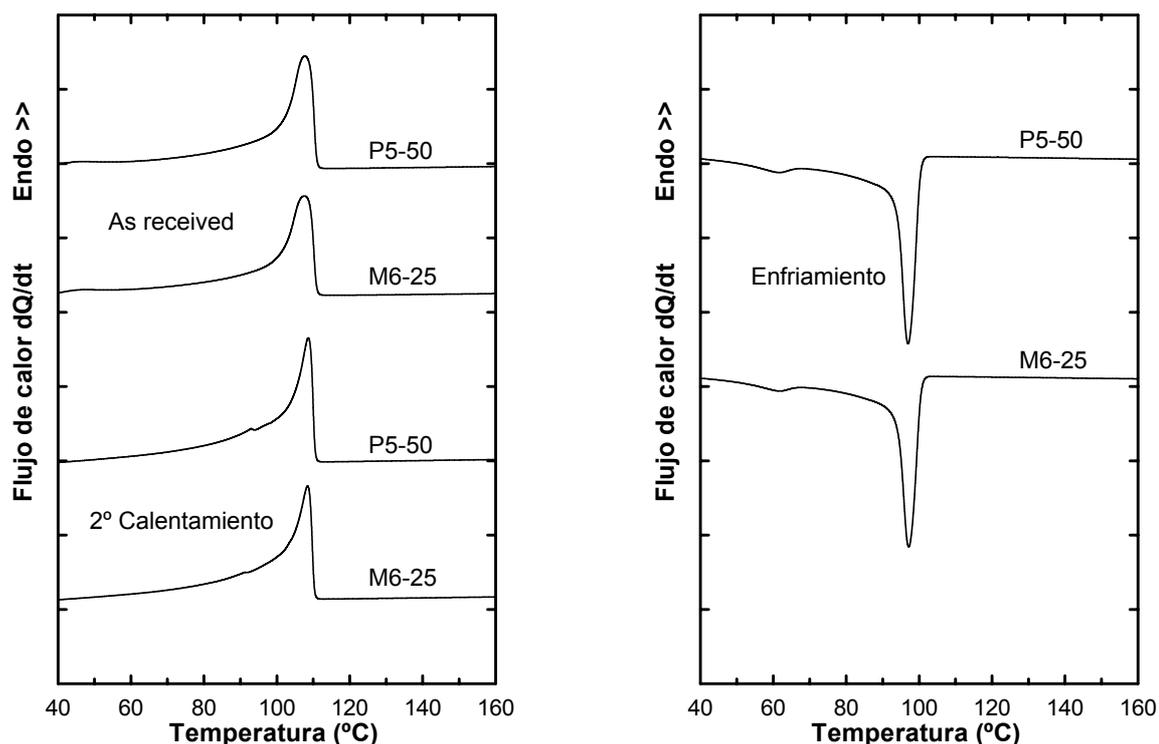


Figura 5.4: Termogramas de las películas P5-50 y M6-25.

La evaluación “as received” de las muestras, por otro lado, sí mostró diferencias significativas en cuanto a la cristalinidad desarrollada en las películas al variar la velocidad de tiraje de los rodillos colapsadores en el proceso de soplado. Los valores de cristalinidad obtenidos están registrados en la Tabla 5.2, y en la Figura 5.5 se muestran las tendencias seguidas por ambos materiales en función del DDR, la línea de enfriamiento y el espesor de las películas.

La cristalinidad generada en las películas viene determinada, en gran medida, por el material y el tipo de morfología que presenta. Las condiciones de procesamiento, sin embargo, también juegan un papel fundamental en el porcentaje de cristalinidad final obtenido, puesto que la velocidad de enfriamiento determinará la capacidad de formar estructuras lamelares de mayor o menor tamaño. De este modo, velocidades de enfriamiento lentas proporcionarán más tiempo a las cadenas poliméricas del material para ordenarse formando lamelas más grandes. Por otro lado, velocidades de enfriamiento elevadas limitarán la capacidad de las cadenas para agruparse formando grandes estructuras lamelares, puesto que el tiempo del que dispondrán estas cadenas para acomodarse será menor.



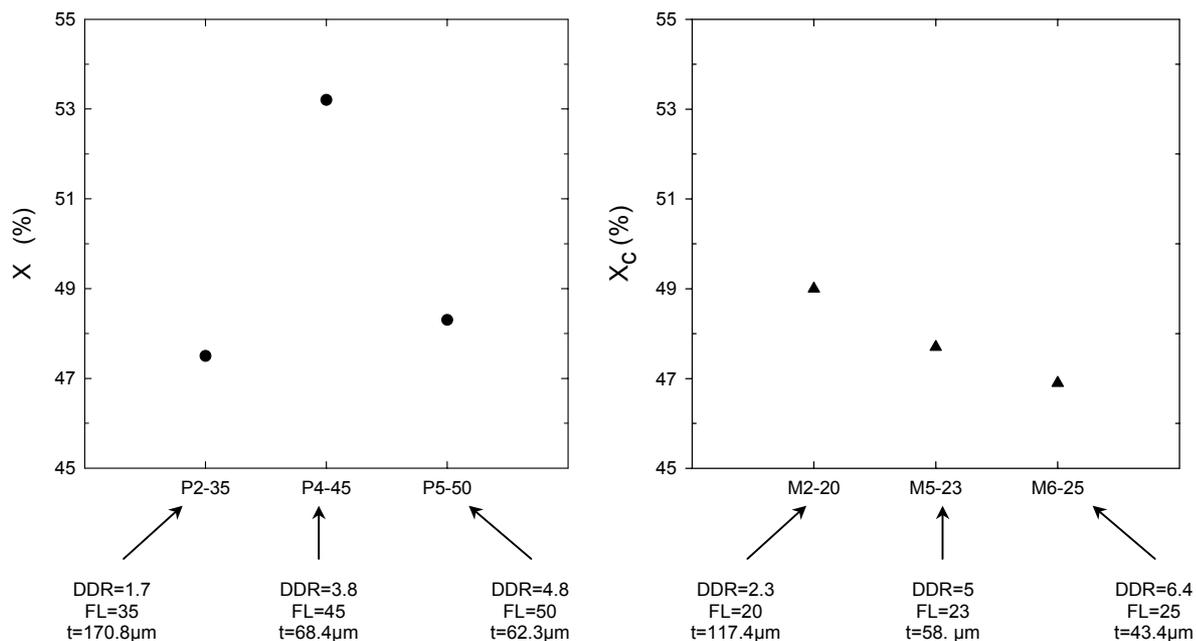


Figura 5.5: Porcentaje de cristalinidad desarrollado en la evaluación “as received” de las películas.

En conjunto, la velocidad de tiraje, la línea de enfriamiento y el espesor de la película nos proporcionan una idea de la velocidad de enfriamiento sufrida por el material en el proceso de soplado. A pesar que la línea de enfriamiento marca la zona donde se produce la cristalización del material, alturas más bajas no implican directamente una velocidad de enfriamiento más rápida del material, puesto que también hay que tener en cuenta la velocidad a la que el fundido es estirado verticalmente. Cabe destacar, también, que la línea de enfriamiento para todos los casos estaba comprendida en un rango de diez centímetros, por lo que alturas de enfriamiento como las presentadas por la mezcla LDPE/PS, e incluso las obtenidas por las condiciones P4-45 y P5-50, se pueden considerar prácticamente constantes.

Teniendo en cuenta esto, resulta coherente la tendencia de la cristalinidad observada para la mezcla al aumentar la velocidad de tiraje de los rodillos colapsadores, ya que el tiempo que tarda el material en llegar a la línea de enfriamiento es menor para DDR's elevados. En el caso del LDPE, si bien la tendencia seguida no es la misma que para la mezcla, la cristalinidad presentada también resulta lógica, alcanzando su máximo valor para la condición intermedia P4-45. La condición P2-35 aunque tiene una velocidad de tiraje inferior a la intermedia, presenta una línea de enfriamiento bastante inferior, por lo que cabe esperar una velocidad de enfriamiento mayor y por lo tanto un menor porcentaje de cristalinidad. La película P5-50, por otro lado, tiene un espesor y una línea de enfriamiento muy similar a la condición intermedia, pero dado que el DDR aplicado fue superior (y por lo tanto también la



velocidad de enfriamiento) es coherente la disminución del porcentaje de cristalinidad generado.

5.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) Dicroica

La relación entre la absorbancia de las bandas de 730 y 720 cm^{-1} medida con los polarizadores en fase y a 90° permite conocer las relaciones dicroicas de dichas bandas y de estas, a su vez, permiten calcular las funciones de orientación de los tres ejes, según las expresiones indicadas en apartado 4.2.3 de la parte experimental. Para la interpretación de los datos obtenidos mediante FTIR Dicroico fue de gran ayuda el trabajo realizado por X.M.Zhang et al [3], donde estudiaron a través de FTIR Tricroico y microscopía, la morfología cristalina y la orientación desarrollada al soplar tres tipos de polietilenos, entre ellos LDPE, a diferentes relaciones de estirado.

Para el LDPE observaron que para todas las relaciones de estirado aplicadas (6,12,23) las lamelas se orientaron formando morfologías row-nucleated típicas, aunque a bajos DDR los platos lamelares se dispusieron de forma más desordenada y menos orientados perpendicularmente a MD. Una observación muy importante fue que a elevados DDR, las lamelas no formaron columnas bien diferenciadas, sino que las lamelas podían formar parte de varias columnas, creando entre ellas una fuerte interconexión (ver Figura 5.6). En nuestro caso este fenómeno no se dio, puesto que los DDR aplicados fueron inferiores a los que ellos procesaron. En cuanto a la orientación de los ejes cristalográficos de las lamelas, se observó que el eje cristalográfico "b" se situaba perpendicularmente a MD, y de forma más clara y acusada a medida que aumentaba el DDR. Los ejes "a" y "c", por otro lado, tendían a situarse preferentemente orientados en MD. Este tipo de morfología cristalina es exactamente la que predice el modelo de estructura Keller-Machin I.

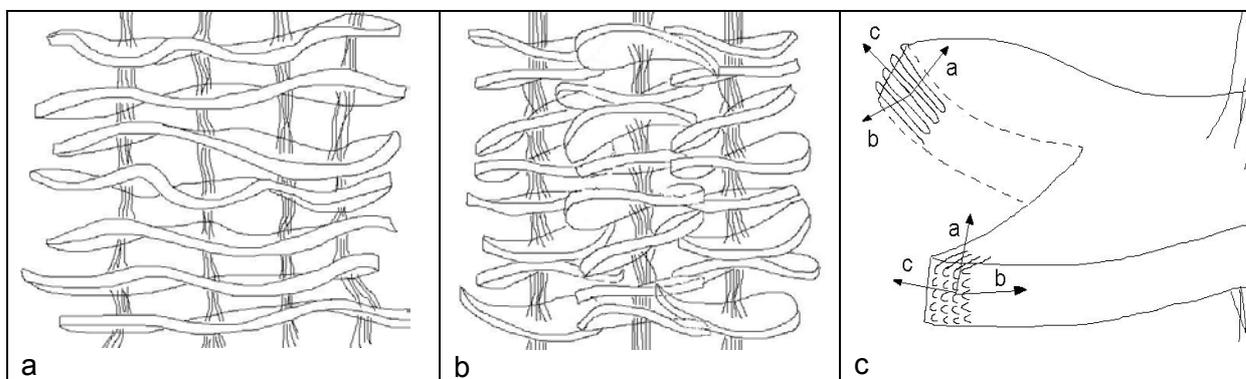


Figura 5.6: a) Lamelas interconectadas. b) Estructuras row-nucleated. c) Detalle de un plato lamelar y orientación aproximada de los ejes cristalográficos (Modelo Keller-Machin I)



Teniendo en cuenta lo anteriormente descrito, para nuestro análisis se está asumiendo que obtenemos estructuras row-nucleated con los platos lamelares más o menos ordenados en función del tiraje aplicado. Para nuestras películas de LDPE se puede observar que para la condición que presenta menos tiraje, la función de orientación f_a tan negativa, parece indicar que la orientación del eje cristalográfico "a" se encuentra preferentemente alineado en TD, y que al aumentar el DDR esta orientación preferencial se pierde, obteniéndose cada vez una morfología cuyo eje cristalográfico "a" tiende a ubicarse al azar. La tendencia, sin embargo, parece indicar que a mayores relaciones de tiraje, o bien con alturas de enfriamiento menores (que aportaría un tiraje más efectivo), el eje "a" tendería a orientarse cada vez más en MD, obteniéndose una morfología Keller-Machin I.

Por otro lado, las películas sopladas con la mezcla LDPE/PS, donde para las mismas condiciones de procesamiento que en el LDPE se consiguió un tiraje más efectivo, muestran unas relaciones dicroicas $(R_D)_{730}$ superiores a 1, que indican una orientación preferencial del eje cristalográfico "a" en MD. En este caso pues, la morfología Keller-Machin I es más evidente, y además, se puede observar que al aumentar el DDR tiende también a crecer la relación dicroica de la banda de 730 cm^{-1} , lo que indica un incremento en la orientación del eje "a" en la dirección MD (aumento del valor de f_a), así como un decremento de f_b , que sitúa el eje "b" progresivamente más hacia un plano perpendicular a MD.

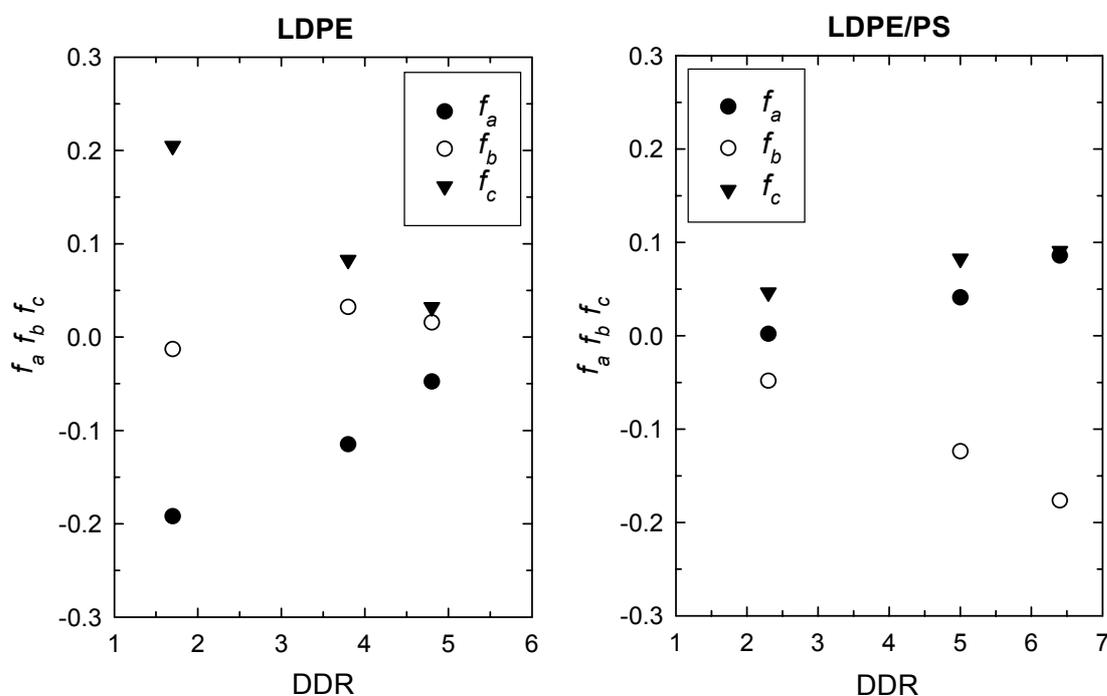


Figura 5.7: Evolución de la orientación de los ejes cristalográficos (a, b, c) en función del DDR aplicado.



5.2 Caracterización mecánica

5.2.1 Ensayos de tracción

En este capítulo y mediante ensayos de tracción se han determinado las propiedades tensiles de las películas sopladas. Los parámetros más importantes analizados son las tensiones y las deformaciones a la cedencia (σ_y , ϵ_y) y a la rotura (σ_r , ϵ_r) de los films ensayados tanto en MD como en TD.

En las Figuras 5.8, y 5.9 se muestra el comportamiento típico a tracción que presentan las probetas al ser ensayadas uniaxialmente. A simple vista se hace patente la diferencia de comportamiento mecánico que muestran las películas según la dirección (MD o TD) en las que se realiza el ensayo, observándose claramente el fenómeno de doble fluencia para los ensayos en la dirección de extrusión, y una única cedencia en la dirección transversal, tanto para las películas de LDPE como las de LDPE/PS.

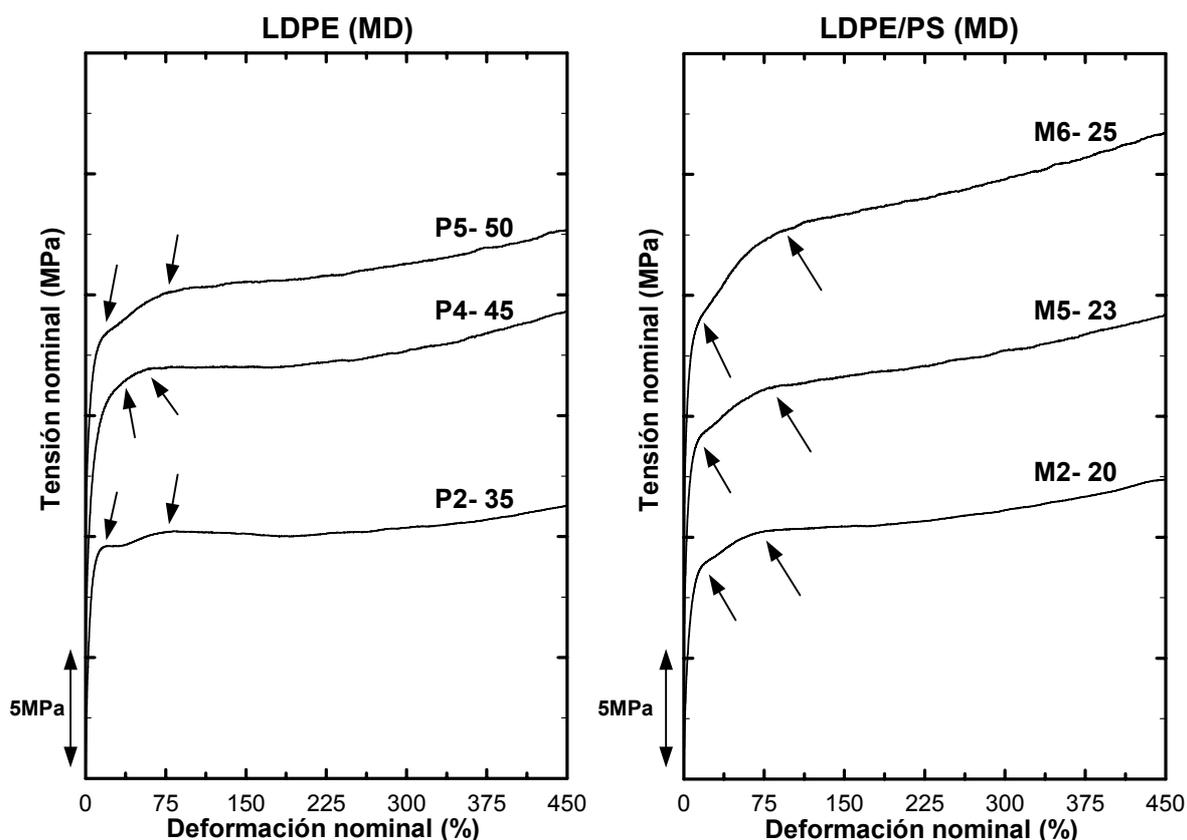


Figura 5.8: Curvas típicas de tracción y sus respectivos puntos de cedencia en MD. Las curvas están desplazadas en 5 MPa para fines comparativos.



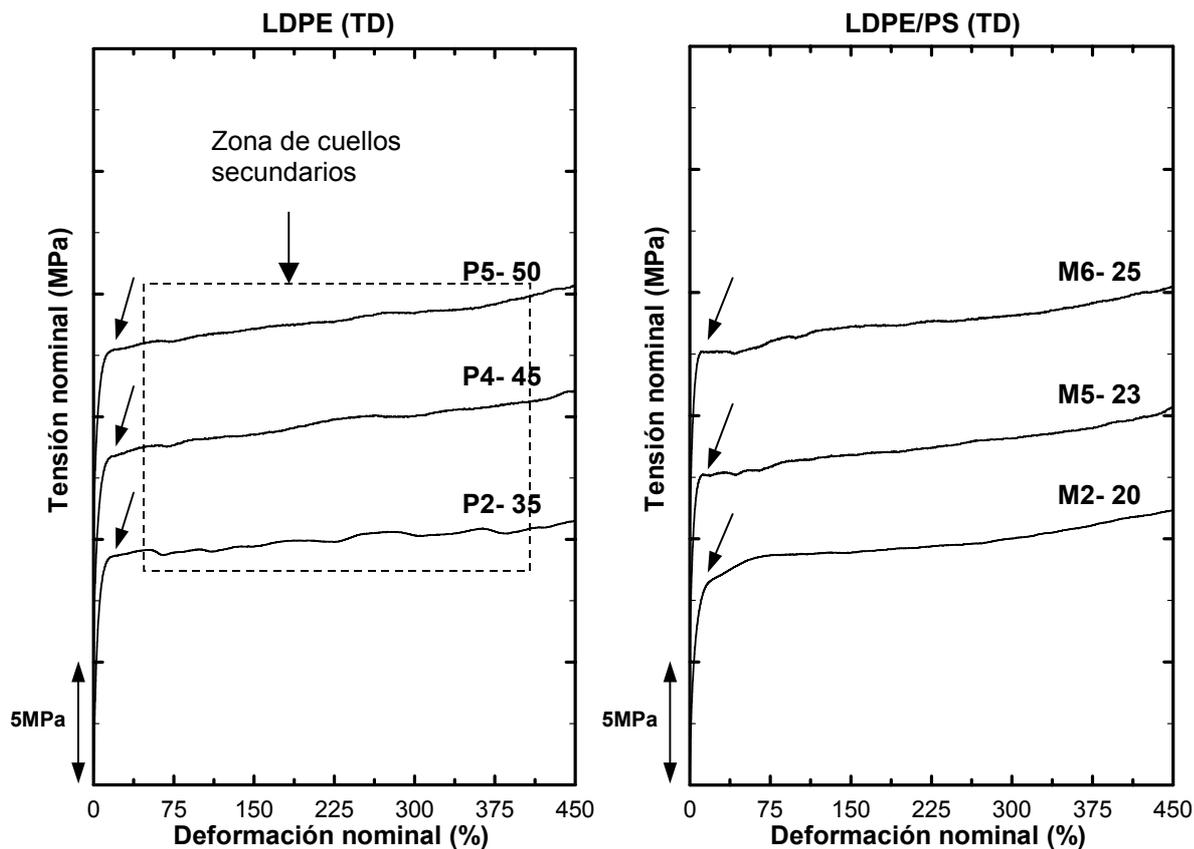


Figura 5.9: Curvas típicas de tracción y sus respectivos puntos de cedencia en TD. Las curvas están desplazadas en 5 MPa para fines comparativos.

Cabe decir que solo se observó una formación de cuello clara en el momento de cedencia para la sollicitación TD de los ensayos. Además, debido a la variabilidad de espesor que presentaba la zona calibrada de las probetas ensayadas en TD, se observó la aparición de cuellos secundarios. Este fenómeno se puede atribuir al fenómeno de endurecimiento por deformación que presenta el material sobre el primer cuello formado, y que propiciaba la cedencia de otras zonas de la probeta cuya sección era menor.

A) Módulo de elasticidad.

Puesto que la determinación del módulo de elasticidad en películas de reducido espesor debe realizarse a muy bajos niveles de tensión y deformación, los valores obtenidos de E están sujetos a un alto grado de incertidumbre. Por ello, no se entró en detalles ni se trazaron tendencias orientativas. Cabe decir, sin embargo, que de forma general se puede observar de la Tabla 5.3, que los valores de E para las películas de LDPE/PS son algo superiores a los de LDPE, lo que podría estar indicando que las partículas de PS estarían dificultando la movilidad de las cadenas.



Tabla 5.3: Módulos de elasticidad.

Referencia	E (MPa)	
	MD	TD
P2-35	202 ± 3	191 ± 8
P4-45	165 ± 8	150 ± 13
P5-50	152 ± 2	167 ± 13
M6-25	203 ± 10	207 ± 12
M5-23	225 ± 29	190 ± 4
M2-20	191 ± 10	207 ± 13

B) Tensiones y deformaciones a la cedencia.

En el caso de películas sopladas, tanto la morfología como la orientación desarrollada, así como la cristalinidad presentada por los films, determinan en gran medida los valores de cedencia alcanzados. En las siguientes tablas se muestran los valores obtenidos de tensión y deformación a la primera y segunda cedencia de las probetas ensayadas. De forma general se puede observar de los datos tabulados, que tanto la tensión como la deformación a la cedencia es algo superior en MD que en TD, sobretodo para las películas que sufrieron una mayor orientación.

Con los resultados dicroicos obtenidos y asumiendo que todas las películas desarrollaron estructuras Keller-Machin de forma más o menos orientadas en forma de columnas en la dirección de extrusión, cabe esperar comportamientos como los obtenidos. Es lógico pues, que en la dirección transversal a la extrusión los parámetros de cedencia sean menores, ya que los agregados lamelares, en este caso, se encuentran dispuestos de forma más apta para su deformación mediante cizalla “c”.

Si observamos los valores de cedencia en MD y TD obtenidos para las condiciones P2-35 y M2-20 podemos ver que en estos casos las diferencias son menores. Esto es coherente si tenemos en cuenta que estas películas, al ser las que recibieron una menor relación de estirado, para la relación de soplado (BUR) aplicada (que nos da el grado de orientación transversal de las películas), se espera una orientación más balanceada en MD y TD. Este comportamiento algo más isotrópico de estas dos condiciones también se ve en las curvas de las Figuras 5.8 y 5.9, cuyos comportamientos en MD y TD son mucho más parecidos (sobretodo la condición M2-20, donde incluso se puede observar doble fluencia en TD) que las del resto de condiciones. Para las demás películas se puede observar una ligera tendencia a la disminución de la tensión a la cedencia en TD fruto de la mayor anisotropía desarrollada al aumentar el tiraje del proceso.

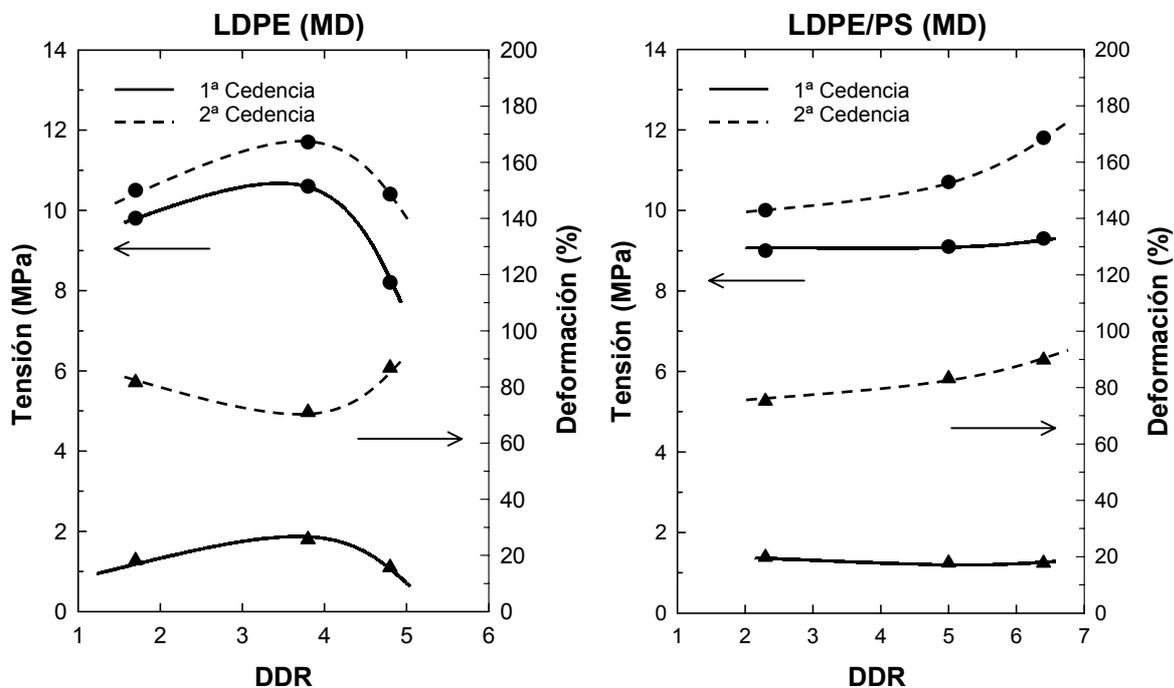


Tabla 5.4: Tensiones a la primera y segunda cedencia en TD y MD.

Referencia	σ_{y1} (MPa)		σ_{y2} (MPa)	
	MD	TD	MD	TD
P2-35	9.8 ± 0.3	9.3 ± 0.2	10.5 ± 0.3	-
P4-45	10.6 ± 0.4	8.0 ± 0.4	11.7 ± 0.5	-
P5-50	8.2 ± 0.1	7.7 ± 0.2	10.4 ± 0.3	-
M6-25	9.3 ± 0.2	7.4 ± 0.2	11.8 ± 0.5	-
M5-23	9.1 ± 0.3	7.6 ± 0.2	10.7 ± 0.4	-
M2-20	9.0 ± 0.5	8.3 ± 0.4	10.0 ± 0.4	-

Tabla 5.5: Deformaciones a la primera y segunda cedencia en TD y MD.

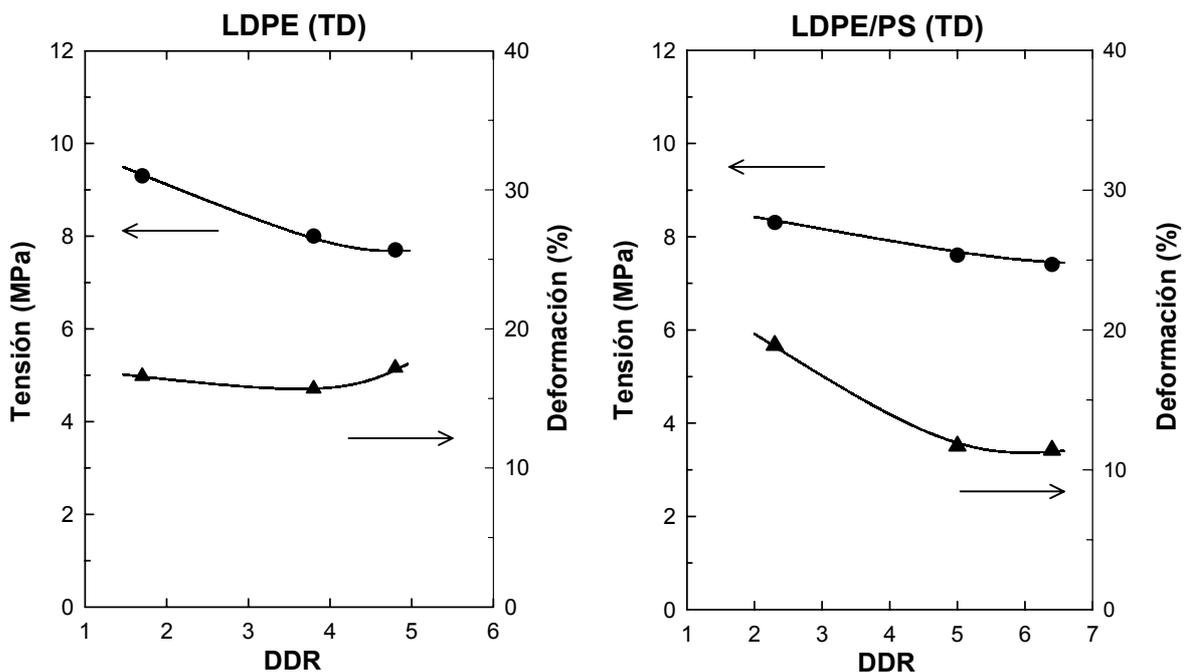
Referencia	ϵ_{y1} (%)		ϵ_{y2} (%)	
	MD	TD	MD	TD
P2-35	18.2 ± 0.9	16.6 ± 0.6	81.6 ± 1.2	-
P4-45	25.7 ± 2.8	15.7 ± 0.6	71.0 ± 5.0	-
P5-50	15.7 ± 0.5	17.2 ± 0.9	86.8 ± 4.7	-
M6-25	17.7 ± 2.2	11.4 ± 0.6	89.8 ± 7.0	-
M5-23	17.8 ± 1.3	11.7 ± 0.7	83.2 ± 4.0	-
M2-20	19.8 ± 0.8	18.9 ± 1.6	75.2 ± 0.9	-



* Se omiten las barras de error por quedar todas ellas dentro de las marcas

Figura 5.10: Tendencias seguidas por la tensión y la deformación a la cedencia en función del DDR en dirección MD.





* Se omiten las barras de error por quedar todas ellas dentro de las marcas

Figura 5.11: Tendencias seguidas por la tensión y la deformación a la cedencia en función del DDR en dirección TD.

Para comprender el comportamiento a tracción mostrado por ambos tipos de materiales fueron de mucha utilidad los resultados obtenidos por FTIR dicroico, ya que la orientación de los ejes cristalográficos de los agregados lamelares pueden ser determinantes en los procesos de deformación que se presentan en estos ensayos.

- LDPE

Los análisis de FTIR dicroico para la muestra P2-35 mostraron que el eje cristalográfico "a" de los agregados lamelares está preferentemente orientado en la dirección transversal a la extrusión. Esto, junto con el hecho de que el eje cristalográfico "c" parece tener una orientación preferencial en la dirección de extrusión, indica que los agregados lamelares están dispuestos de forma que su desbloqueo mediante cizalla "c" se dará con mayor facilidad. De ahí los niveles de tensión a la primera y segunda cedencia tan similares y la forma de la curva más parecida a un comportamiento en TD.

Por otro lado, si bien sabemos que en todos los casos se desarrollaron estructuras Keller-Machin, los análisis de las películas P4-45 y P5-50 mediante FTIR no muestran una orientación preferencial de los ejes cristalográficos de las lamelas. En este caso, para que se produzca cizalla "c", deberá haber cierta rotación de los agregados lamelares, lo que nos



marcará los puntos de primera y segunda cedencia. Como se expuso en el capítulo de fundamentos teóricos, la primera cedencia indica el inicio de una reorientación de las lamelas, mientras que la segunda es la responsable de la destrucción de las lamelas mediante cizalla c.

Este fenómeno se observa de forma clara para la condición P5-50, pero no para las películas P4-45. En estas hay que tener en cuenta, por otro lado, que al haber desarrollado una mayor cristalinidad, los espesores lamelares fueron también mayores, y por lo tanto cabría esperar que la rotación de estos agregados lamelares fuera mucho más costosa, hasta el punto que la segunda cedencia se iniciara antes de lo esperado. A esto también hay que añadir que el aumento de cristalinidad podría estar reduciendo la cantidad de tie-moleculas, cuya orientación también podría estar condicionando la movilidad de los agregados lamelares. Este es el comportamiento que se puede observar en la Figura 5.8, donde se aprecia que para la condición P4-45 (DDR intermedio), el inicio y el final de las deformaciones a la cedencia están más próximos entre si que las de las demás condiciones, y además, los niveles de tensión son mayores que para el resto de condiciones.

- LDPE/PS

Para las películas sopladas con este material se observó, a través de los análisis de FTIR dicróico, que al aumentar la relación de tiraje, el eje cristalográfico "a" de las lamelas tendía a orientarse paralelamente a la dirección de extrusión. Igual que antes, para que se produzca cizalla c de las lamelas, deberá previamente haber una rotación de los agregados lamelares, que disponga el eje cristalográfico "c" en la dirección MD. De este modo, cuanto más orientado esté el eje "a" en la dirección de extrusión, mayor deberá ser la rotación lamelar que disponga el eje c en la dirección MD. Este comportamiento es el que se observa en las Figuras 5.8 y 5.9, donde se puede ver que las películas, a medida que son sometidas a un mayor DDR, y por lo tanto una mayor orientación del eje cristalográfico "a" en MD, muestran tensiones y deformaciones a la segunda cedencia cada vez mayores, fruto de la mayor rotación que han de sufrir los agregados lamelares antes de que estas sean desbloqueados mediante cizalla "c".

Para unas mismas condiciones de procesamiento, las variaciones en el DDR y la FL obtenidas por la adición de PS, provocan una orientación en MD de las películas más efectiva. Esto se traduce en una mayor anisotropía en el comportamiento de las películas de LDPE/PS en MD y TD, aunque cabe decir que para DDR's elevados, los valores de tensión



y deformación a la cedencia obtenidos en MD son mayores a los alcanzados por las películas de LDPE.

C) Tensiones y deformaciones a rotura.

En la siguiente tabla podemos observar los valores de tensión y deformación a rotura obtenidos en los ensayos de sollicitación uniaxial.

Tabla 5.6: Tensiones y deformaciones a rotura.

Referencia	σ_r (MPa)		ϵ_r (%)	
	MD	TD	MD	TD
P2-35	22 ± 2	22 ± 2	1191 ± 58	1185 ± 91
P4-45	24 ± 1	22 ± 2	1040 ± 48	1131 ± 52
P5-50	19 ± 1	22 ± 1	906 ± 49	1113 ± 53
M6-25	22 ± 1	18 ± 2	785 ± 58	914 ± 100
M5-23	19 ± 1	16 ± 2	738 ± 49	823 ± 75
M2-20	19 ± 2	19 ± 3	896 ± 95	1005 ± 194

Como norma general se puede observar que la deformación a rotura es mayor para los ensayos de sollicitación en TD, excepto para las condiciones P2-35 y M2-20, que tienen valores tanto de deformación como de tensión a rotura muy similares en MD y en TD. Este comportamiento es lógico si tenemos en cuenta que estas son las películas a las que se aplicó un tiraje menor y que por lo tanto desarrollaron una orientación más balanceada entre las direcciones MD y TD. Por otro lado, también se puede observar de forma clara que la adición de PS reduce substancialmente los parámetros de deformación y tensión a la rotura, lo que hace pensar que el PS, al ser inmisible con el LDPE, está actuando como un defecto interno del material y por lo tanto avanzando el momento de rotura.



5.2.2 Desgarro

La resistencia al desgarro es una propiedad fundamental para las películas destinadas a la industria del embalaje. En este apartado se recoge el comportamiento mostrado por las películas sopladas al ser ensayadas mediante el desgarro tipo "Trouser" (ASTM D1938).

Se presentaron dos problemas en el momento de analizar los resultados obtenidos al realizar los ensayos de desgarro. Por un lado, y puesto que estos únicamente reportan la fuerza necesaria de desgarro para un desplazamiento de mordazas dado, no tienen en cuenta las diferencias de espesor de las distintas probetas ensayadas. Para mitigar las diferencias de escala debidas a los diferentes espesores se decidió trabajar en términos de energía de desgarro, reportando el parámetro G (KJ/m²) que fue calculado a partir de la fuerza necesaria de desgarro y el espesor de los films [27].

$$G = 2F/t \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Por otro lado, cabe decir que los LDPE's presentan un endurecimiento por deformación en la zona que antecede a la grieta, que hace que el nivel de tensión necesario para su propagación aumente conforme esta va propagando. Esto hace que la forma que muestran las curvas obtenidas, no permita un análisis coherente, pues en ningún momento se presenta una energía de propagación de entalla estable (ver Figura 5.12). A todo esto hay que añadir, que la gran deformabilidad de las probetas provocaba que a desplazamientos elevados el modo de apertura III se perdiera, produciéndose una rotación a un modo de apertura I más parecido a un ensayo de tracción.

Sabiendo que la propagación de la grieta se da con más facilidad a través de zonas amorfas que de zonas cristalinas, y teniendo en cuenta que todas las películas presentan una morfología Keller-Machin más o menos orientada, cabe esperar diferencias en la propagación de la grieta al ensayar las probetas en dirección MD y TD.

Una simple observación de la zona de fractura de la probeta muestra diferencias significativas en el comportamiento a desgarro mostrado por los materiales. La zona de fractura se puede presentar con una ondulación más o menos acusada, a la vez que la propagación de la entalla se puede dar de forma oblicua o colineal. Una ondulación muy acusada indica que ha habido una gran deformación plástica de la zona adyacente a la fractura en el momento de propagarse la entalla, lo que conlleva que esta haya recorrido una distancia mayor a la longitud de ligamento de la probeta en el momento de su rotura.



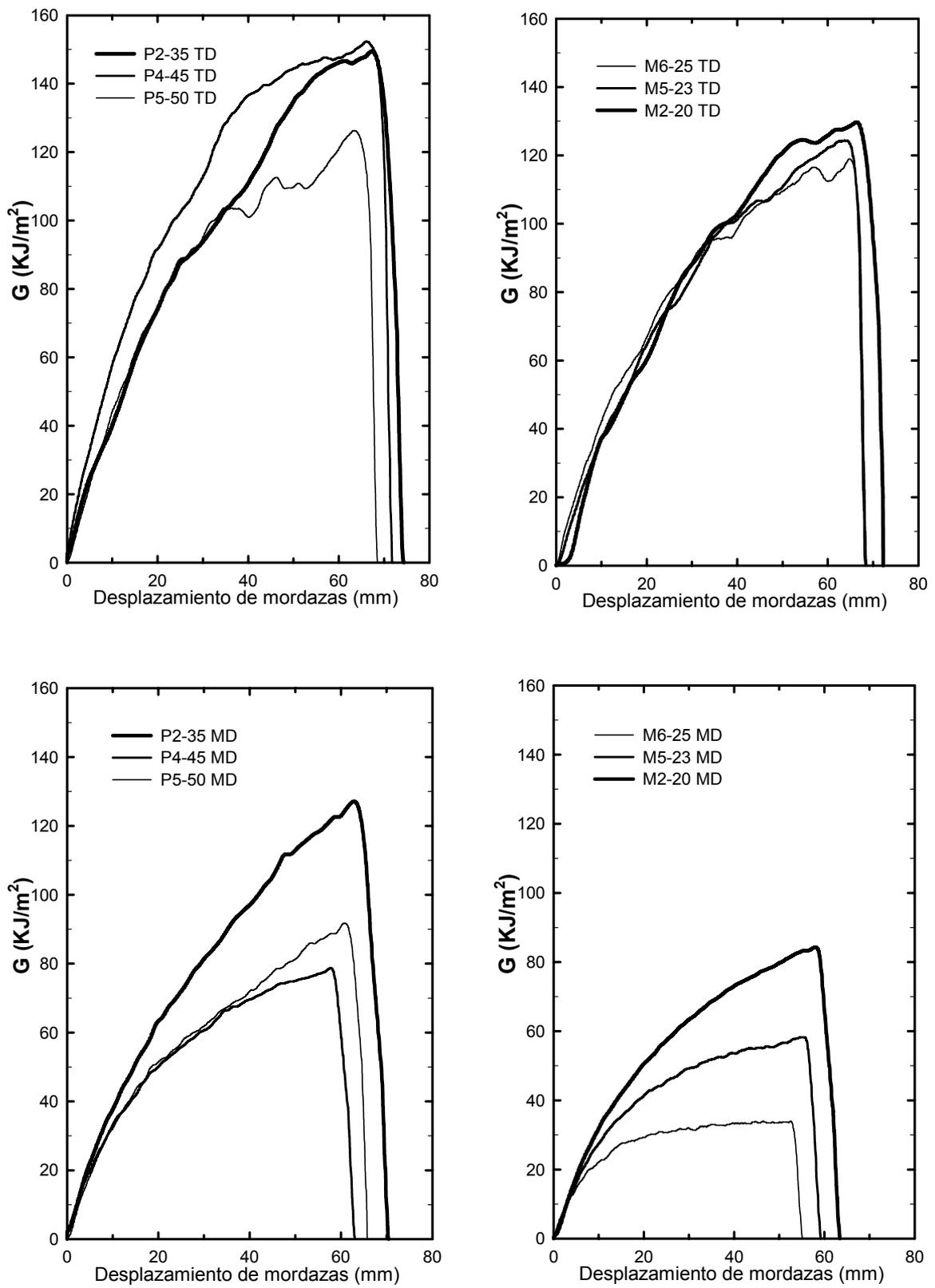


Figura 5.12: Comportamiento al desgarro de las películas sopladas.



Por otro lado, y debido a la morfología Keller-Machin, se puede observar claramente una propagación oblicua de la entalla en los ensayos en propagación TD para las películas más orientadas. Este fenómeno es debido a la desviación que sufre la entalla al encontrar estructuras cristalinas a su paso, ya que a través de estas, el consumo energético para deformar y alcanzar las condiciones críticas de propagación son superiores que a través de las zonas amorfas.

En la Figura 5.13 se puede observar el estado final de las probetas ensayadas en MD y TD de las películas P4-45 y M5-23, y donde se puede apreciar de forma clara estos dos fenómenos. Las probetas ensayadas con una propagación de entalla en TD muestran una gran ondulación y una propagación oblicua, mientras que en MD la propagación es colineal, y la zona de fractura sufre muy poca ondulación.

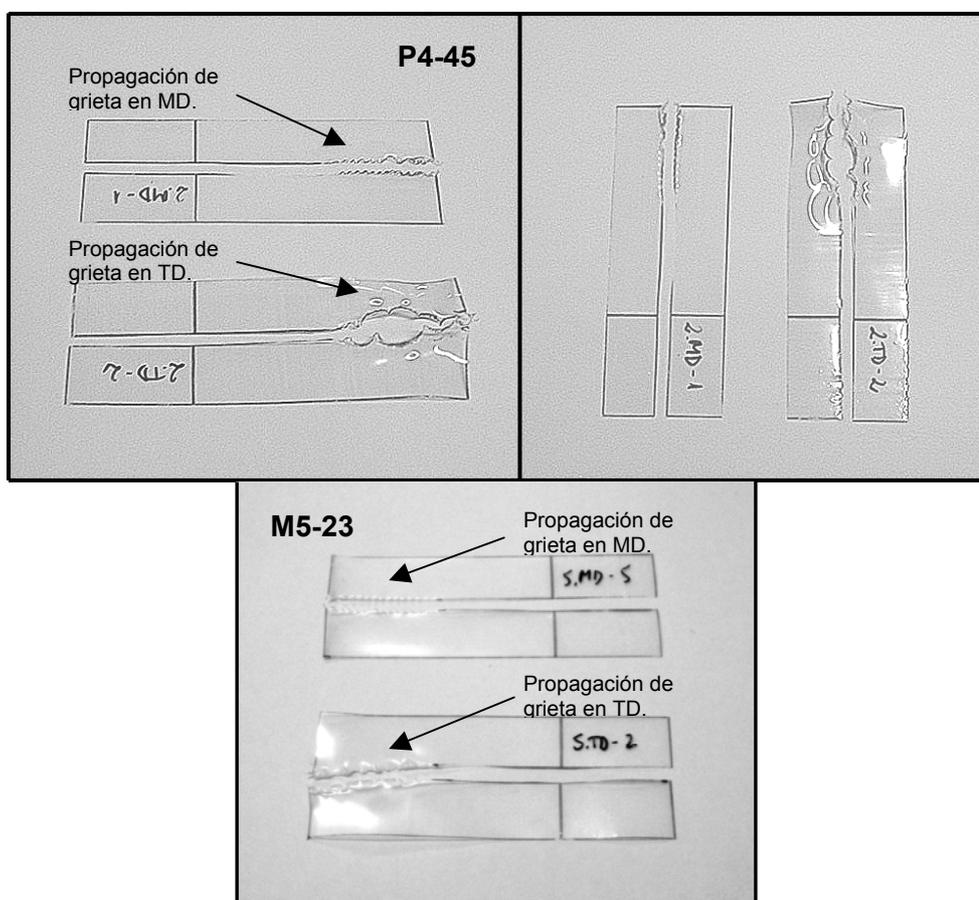


Figura 5.13: Probetas ensayadas en MD y TD de las películas P4-45 y M5-23.

En cuanto a las demás probetas, las películas M6-25, que son las que sufrieron un mayor tiraje, y por lo tanto una mayor orientación, muestran el mismo comportamiento que la P4-



45, y la M5-23. Por otro lado, las probetas de las películas P2-35 y M-20, que fueron las que se procesaron a menores DDR, presentan roturas colineales en ambas direcciones de propagación de la entalla, aunque la ondulación de la zona de fractura es algo mayor en TD que en MD.

De forma general, estas observaciones nos muestran una mayor anisotropía de comportamiento al desgarro para las películas que han sufrido un mayor DDR, y por el contrario, comportamientos más similares en TD y MD para las películas con poca orientación.

Este comportamiento se observa de forma clara, también, en la Figura 5.12, donde se muestra el comportamiento típico al desgarro de todos los films procesados. Un primer análisis muestra que en la propagación en TD, tanto del material puro como de las mezclas, las curvas de desgarro son más altas y presentan un comportamiento más tortuoso que en MD. Esto es debido, por un lado, a la mayor dificultad de propagación de la entalla al encontrar estructuras cristalinas, y por otro, a la mayor variabilidad de espesor de las probetas en esta dirección.

También se observa de forma clara que las películas de LDPE/PS tienen una resistencia al desgarro algo menor que las de LDPE, sobre todo en la propagación de grieta en MD. En general se puede decir que la adición de PS provoca una disminución de la energía necesaria para la propagación de grieta, y es de especial interés observar que en MD al aumentar el DDR se alcanzan niveles estables de energía de propagación de grieta, aunque estos son muy bajos.

Una forma clara de ver la anisotropía mostrada por las películas, es mediante la representación del cociente de la energía de desgarro (G_{TD}/G_{MD}) en función del DDR aplicado en el proceso de soplado (ver Figura 5.14). Puesto que el nivel de energía máximo de las curvas se da en el momento en que la probeta puede estar solicitada en modo I, se tomó la energía de propagación de grieta para un desplazamiento de mordazas de 20mm, momento en el cual es más fácil asegurar que la sollicitación se esta dando en modo III. Para la mezcla LDPE/PS, el comportamiento es claro: mayor DDR, mayor anisotropía en el comportamiento a desgarro. En el caso del LDPE se observa que la condición intermedia, que corresponde a la película que desarrolló más cristalinidad, es la que muestra el comportamiento más anisotrópico.



Condición	G(KJ/m ²)	
	MD	TD
P2-35	62 ± 3	70 ± 4
P4-45	52 ± 3	78 ± 14
P5-50	53 ± 3	69 ± 7
M6-25	28 ± 4	65 ± 4
M5-23	40 ± 2	60 ± 9
M2-20	51 ± 2	67 ± 4

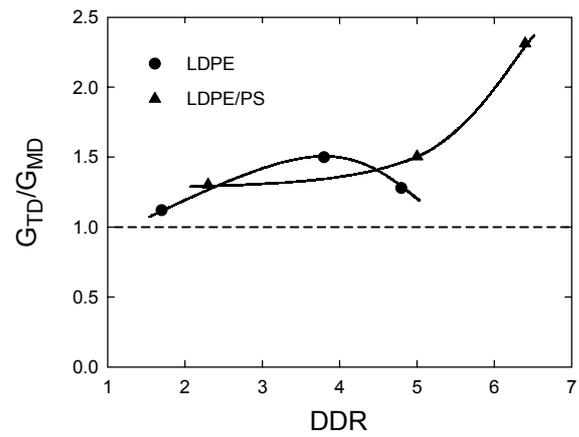


Figura 5.14: Energía de propagación de entalla para un desplazamiento de mordazas de 20mm y anisotropía de comportamiento de las películas frente al DDR aplicado.



5.2.3 Trabajo esencial de fractura (EWF)

Antes de presentar los resultados obtenidos mediante la técnica de trabajo esencial de fractura hay que tener presentes algunos aspectos relacionados con la aplicación de esta técnica:

- La técnica EWF contempla una cedencia total del ligamento previo al inicio de la propagación de la grieta. Para los materiales estudiados se ha observado que tras haber alcanzado el máximo de carga, el inicio de propagación de grieta es anterior a que la totalidad del ligamento llegue a cedencia para la mayoría de los ensayos, condición que tampoco se ha cumplido para películas de LDPE en otros trabajos publicados [28], y que sin embargo han aplicado la técnica EWF con éxito. A pesar de no cumplirse una de las premisas de la técnica, la calidad del ajuste lineal de W_f específico vs. l ha sido razonablemente buena en todos los casos.
- Dado que los niveles de tensión a la cedencia (σ_y) en ambas orientaciones fueron similares, cabe pensar que el inicio de propagación de la grieta esté relacionado con el nivel de deformaciones locales que se alcance en la punta de la entalla, concepto que se encuentra conectado con el CTOD_c (critical Crack-Tip Opening Displacement). El CTOD es el nivel de deformación alcanzado en la punta de la entalla, y el valor crítico del mismo dependiente de la geometría del ensayo (CTOD_c) se considera una propiedad intrínseca del material, que supone el valor de deformación que el material considerado no puede superar sin que se provoque un fallo por rotura en el mismo.
- No fue posible la determinación del coeficiente de forma β (relacionado con el tamaño de la zona externa del plano de fractura), ya que la zona en donde se observaba el fenómeno de birrefringencia era demasiado pequeña como para que su forma y dimensiones fueran evaluadas. Los resultados de trabajo no esencial presentados se dejan en la forma βw_p .
- Hay que tener en cuenta que cuando se nombren las direcciones MD y TD hacen referencia a la sollicitación del ensayo. Por lo tanto, en EWF, cuando hablemos de un ensayo en MD, la propagación de la grieta será en TD (PG^{TD}).



En la siguiente figura se pueden observar las curvas F-d obtenidas para todos los materiales extruídos, tanto en MD como en TD, para una longitud nominal de ligamento de 10 mm.

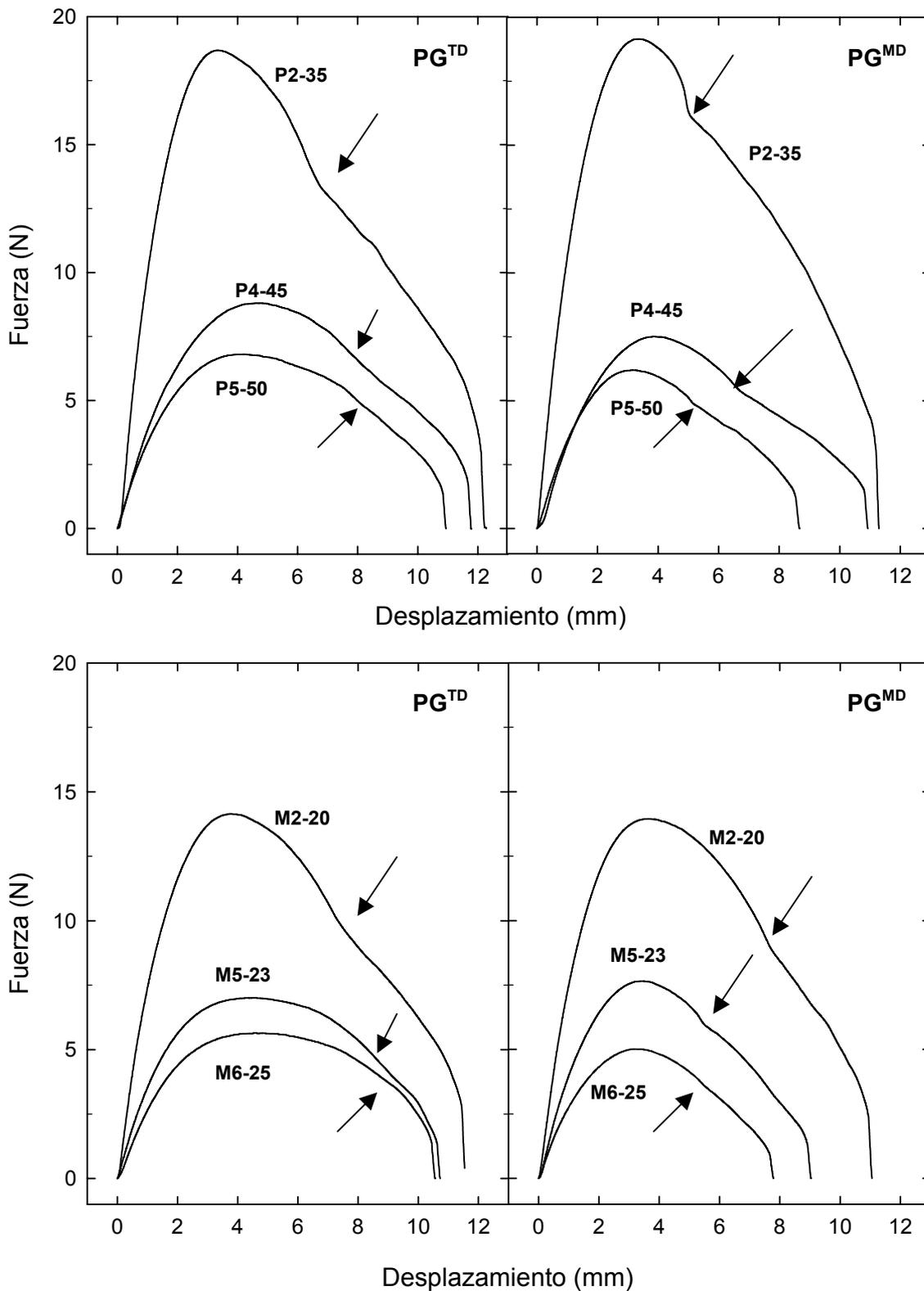


Figura 5.15: Curvas fuerza deformación para longitud nominal de ligamento 10mm en PG^{TD} y PG^{MD}.



Estas curvas son representativas del comportamiento que muestran las probetas al ser ensayadas mediante el método de EWF. Las curvas trazadas por las probetas con longitudes de ligamento superiores o inferiores, si bien son diferentes, su tendencia general es muy similar a las representadas. El hecho más destacable a remarcar es la observación de la región donde las zonas plásticas generadas en el frente de avance de las grietas se tocaban. Esta se puede identificar en las curvas, en la zona donde se produce un punto de inflexión en el trazo (ver Figura 5.13, señalado por una flecha) después de que se había alcanzado el punto de máxima fuerza del ensayo.

En los ensayos realizados con PG^{MD} este fenómeno, en general, se observa de forma más acusada y a menores desplazamientos, lo que parece indicar que la cedencia total del ligamento se produce antes que en el caso de PG^{TD} , hecho que se pudo constatar al observar con detenimiento la secuencia de deformación durante los ensayos.

En la Tabla 5.6 quedan recogidos los valores de w_e y βw_p tanto en MD como en TD de todos los materiales estudiados.

Tabla 5.7: Valores de w_e y βw_p en TD y MD para las películas ensayadas.

Referencia	w_e (KJ/m ²)		βw_p (KJ/m ³)	
	PG^{TD}	PG^{MD}	PG^{TD}	PG^{MD}
P2-35	24 ± 2	27 ± 2	6.2 ± 0.2	5.4 ± 0.2
P4-45	19 ± 2	21 ± 3	7.6 ± 0.2	5.0 ± 0.3
P5-50	33 ± 2	10 ± 2	5.6 ± 0.2	5.4 ± 0.2
M6-25	32 ± 2	20 ± 2	7.0 ± 0.2	3.5 ± 0.2
M5-23	22 ± 4	20 ± 3	7.0 ± 0.3	3.7 ± 0.2
M2-20	16 ± 2	17 ± 2	6.5 ± 0.2	5.1 ± 0.2

Se puede observar que para las muestras de LDPE, el término no esencial βw_p es sensiblemente menor para los ensayos realizados en PG^{MD} . Esto parecería estar indicando que en esta configuración de ensayo se está consumiendo menos energía en deformar la región adyacente al plano de propagación de grieta. Este comportamiento es de esperar si tenemos en cuenta la disposición de los agregados lamelares que presenta la morfología Keller-Machin, y que, igual que en el caso de sollicitación uniaxial de los ensayos de tracción en TD, los agregados lamelares se encuentran dispuestos de forma más apta para que su desbloqueo se de con mayor facilidad. En cuanto a la variación del término βw_p con las condiciones de procesamiento, en PG^{MD} este se presenta prácticamente invariable, mientras que en PG^{TD} muestra un máximo para la condición intermedia P4-45 (ver Figura 5.14).



Este aumento del término no esencial para esta condición se podría explicar por el mayor espesor lamelar que presentan estas películas, y por lo tanto, la mayor dificultad que conlleva llevar al material a su nivel de cedencia, coincidiendo con los valores obtenidos en tracción.

Por otro lado, tal y como se puede observar en la Figura 5.14, el término de trabajo esencial de fractura, w_e , muestra variaciones muy acusadas en ambas sollicitaciones al modificar las condiciones de procesamiento. Es interesante observar que en el caso de PG^{TD} , el término de trabajo esencial de fractura sigue la misma tendencia que la deformación a la cedencia (ϵ_{y2}) encontrada para los ensayos de tracción. Si tenemos en cuenta que en esta configuración de ensayo el colapso completo de los ligamentos se dio mucho después del inicio de propagación de grieta, cabe esperar que durante la propagación de la misma, parte de la energía se este consumiendo en llevar la zona que precede a la punta de la entalla a cedencia. De ahí que w_e esté condicionado al CTOD alcanzado en la punta de la entalla, y por lo tanto a la deformación a la cedencia del material. En cuanto a los ensayos en PG^{MD} , dado que en este caso la cedencia completa de los ligamentos se dio con anterioridad, el trabajo de propagación de grieta no se vio prácticamente afectado, de ahí que no muestre ninguna relación con la deformación a la cedencia de las películas.

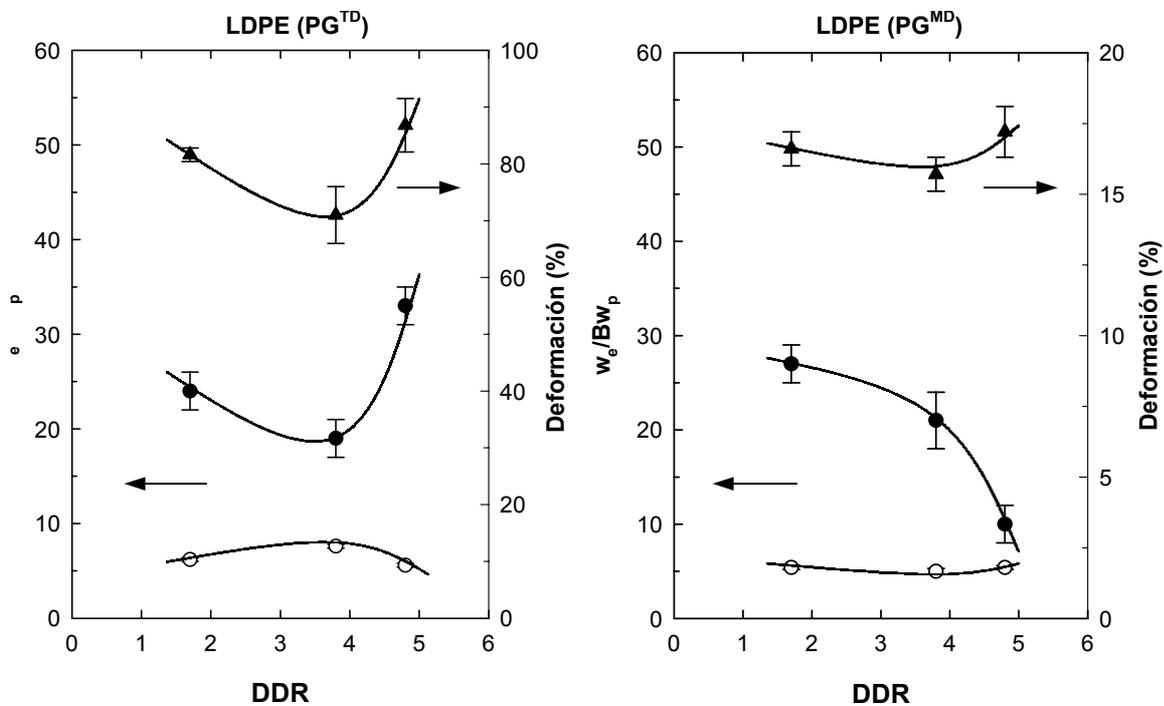


Figura 5.16: Variación de w_e (●), βw_p (○), ϵ_y (▲) con el DDR para las películas de LDPE.



Siguiendo la línea de los anteriores ensayos mecánicos, las muestras de P2-35 tienen unas propiedades muy balanceadas y no muestran mucha diferencia en su comportamiento al ser solicitadas en TD y MD. Del mismo modo la película P5-50, que sufrió un tiraje más acusado, es la que muestra una diferencia de comportamiento mayor a la propagación de grieta en TD y MD, siendo el trabajo esencial en la PG^{TD} mucho mayor que en la PG^{MD} . De hecho, se puede observar de forma clara, como al aumentar la relación de tiraje de las películas el trabajo esencial en su PG^{MD} disminuye de forma clara. Por otro lado, la condición intermedia P4-45, que muestra también unas propiedades muy balanceadas en TD y MD, si bien sufrió un tiraje superior a la condición P2-35, la mayor cristalinidad generada en este caso puede explicar por qué el w_e en PG^{TD} es menor que en la condición que sufrió menos tiraje.

Karger-Kocsis [29] atribuye la tenacidad de los polímeros semicristalinos a la competencia de dos fenómenos, según se esquematiza en la Figura 5.17. A medida que la cristalinidad del polímero aumenta, el orden lamelar se ve beneficiado en detrimento de la densidad de moléculas de enlace entre lamelas, de modo que la tenacidad resultante pasa por un máximo para una cristalinidad dada y disminuye de forma acusada al aumentar la cristalinidad.

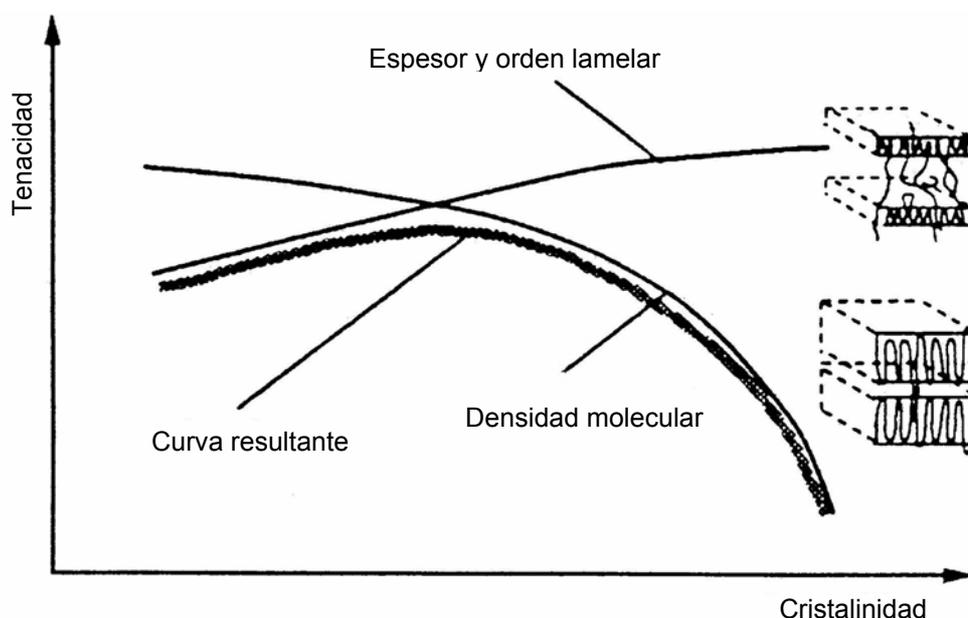


Figura 5.17: Predicción en el cambio de la tenacidad en función de la cristalinidad



La cristalinidad desarrollada en la película P4-45 y el valor de trabajo esencial obtenido parece indicar que se encuentra en el segundo tramo de la curva, donde el orden y el espesor lamelar tienen un mayor peso específico que la densidad de moléculas de enlace, lo que explicaría por qué a pesar de haber una mayor orientación en la dirección de extrusión, la propagación de la entalla en TD requiere menos energía.

Igual que para las películas de LDPE, los valores de trabajo no esencial βw_p para las muestras de LDPE/PS son inferiores en su PG^{MD} , siendo en este caso las diferencias aun mayores. En este caso, por el mismo razonamiento que se presenta en el apartado 5.2.1, y que analiza los comportamientos de las películas de LDPE/PS a tracción, la morfología desarrollada por estas películas se traduce en que el requerimiento energético para llevar las probetas a cedencia en sollicitación TD sea mucho menor que el necesario para las ensayadas en MD. De ahí que nuevamente el consumo energético para deformar la región adyacente al plano de propagación de grieta sea menor en PG^{MD} . El hecho de que las diferencias sean más acusadas es debido a la morfología Keller-Machin I mejor definida que presentan las películas de LDPE/PS, y en consecuencia, la mayor diferencia que se observa entre los valores de cedencia en MD y TD, respecto a los obtenidos por las películas de LDPE.

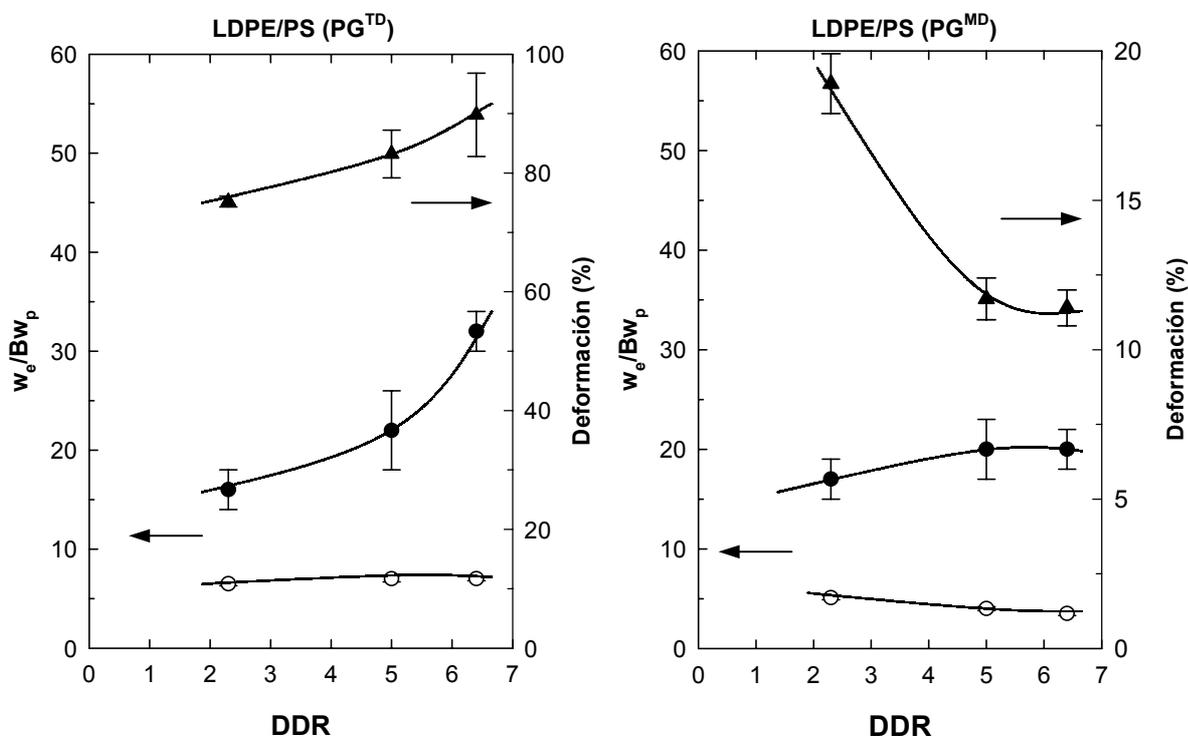


Figura 5.18: Variación de w_e (●), βw_p (○), ϵ_y (▲) con el DDR para las películas de LDPE/PS.



Tal y como se puede observar en la Figura 5.16, igual que para el LDPE, el término de trabajo esencial w_e de las películas de LDPE/PS sigue la misma tendencia que la deformación a la cedencia en el caso de PG^{TD} . Igual que antes, la explicación viene dada por el inicio de propagación de grieta previo al colapso completo de los ligamentos, y la consiguiente dependencia con el CTOD alcanzado en la punta de la entalla. En cuanto a los ensayos en PG^{MD} , dado que en este caso la cedencia completa de los ligamentos también se dio con anterioridad, el trabajo de propagación de grieta no se vio prácticamente afectado, de ahí que no muestre ninguna relación con la deformación a la cedencia de las películas.

En cuanto a la energía de propagación de entalla, también igual que antes, la película M2-20, que fue la que sufrió un menor tiraje, es la que muestra unos valores de w_e más balanceados. Siguiendo la línea de los demás ensayos mecánicos, este comportamiento es lógico dada la poca orientación MD aplicada en esta condición. En general, y dado que para las películas de LDPE/PS la cristalinidad desarrollada por la matriz fue muy similar para todas las condiciones, las diferencias en los valores de w_e son básicamente debidos a la orientación generada en el proceso de soplado. Del mismo modo que antes, una mayor orientación en la dirección de la extrusión provoca que la energía en PG^{TD} sea cada vez mayor, mientras que en PG^{MD} no aparece una tendencia a la disminución como en el caso de PG^{MD} para las muestras de LDPE.

En general parece que la adición de PS se traduce en unas propiedades, o trabajo para propagar la grieta más balanceadas, sobre todo para la condición con DDR extremo M6-25, en comparación con los valores obtenidos para la película P5-50. Cabe decir, sin embargo, que la condición M2-20 si bien muestra unos parámetros muy balanceados en MD y TD, son del orden de un 50% menores que los alcanzados por la condición P2-35, lo que nos podría estar indicando, que igual que sucedió para los ensayos de desgarro, la adición de PS podría estar reduciendo la energía de propagación de grieta.





Conclusiones

Manteniendo parámetros de máquina constantes (RPM husillo, perfil de T^a de la extrusora, velocidad lineal de los rodillos colapsadores, posición del anillo de refrigeración), la adición de un 2.5% en peso de PS permite un montaje de línea y estabilidad de proceso mayor. Por otro lado se observa un aumento de DDR, así como una altura de línea de enfriamiento y espesores finales menores.

De acuerdo a las determinaciones calorimétricas, las características de cristalización y fusión de la fase susceptible de estos eventos (LDPE), verifican la mala interacción físico-química de los constituyentes de la mezcla LDPE/PS. De acuerdo a las evidencias obtenidas, parecen existir variaciones en el grado de cristalinidad generado, producto de la variación y competencia de la velocidad de enfriamiento (dictada por el DDR), y la altura de línea de enfriamiento generada (relajación molecular)

Los análisis por FTIR Dicroico muestran una clara tendencia del eje cristalográfico "a" a ubicarse en la dirección MD conforme el DDR aumenta, siendo esto mucho más evidente en las mezclas. Este hecho concordaría con la existencia de estructuras tipo Keller-Machin I, ampliamente referenciado en la literatura.

Los niveles de tensión y deformación a la cedencia alcanzados por todas las películas mostraron una clara dependencia con la cristalinidad, la orientación y la posible morfología desarrolladas. En general se observa claramente el fenómeno de doble cedencia en MD característico de los polietilenos. Dada la morfología desarrollada por las películas, para todas las condiciones estudiadas los valores de tensión y deformación a la segunda cedencia fueron superiores para una sollicitación MD de los ensayos.

Se infiere que para las películas de LDPE, las variaciones en el DDR y la FL, provocaron una variación simultánea de la orientación y la calidad cristalina desarrolladas. Esto se tradujo en que la condición intermedia P4-45, que fue la que desarrollo una mayor cristalinidad, presentara los niveles de tensión y deformación a la cedencia más elevados y una anisotropía en el comportamiento MD, TD más acusada.

Para las películas de LDPE/PS, puesto que desarrollaron unos niveles de cristalinidad muy similares, la mayor orientación provocada por el aumento del DDR fue la que determinó los niveles de cedencia alcanzados. Así, a mayores DDR, mientras que los niveles de tensión y



deformación a la segunda cedencia en MD aumentaron, en TD disminuyeron, provocando una mayor anisotropía de las películas.

Los ensayos de desgarro tipo trouser también demostraron ser muy sensibles a la morfología desarrollada por las películas, mostrando en todos los casos ensayados una mayor resistencia a este tipo de sollicitación en la configuración TD que en MD. Igual que para los ensayos de tracción, las películas de LDPE/PS mostraron una mayor anisotropía al aumentar el DDR, mientras que para las de LDPE la condición intermedia fue la que presentó una anisotropía mayor. Cabe decir que la adición PS, si bien propició una propagación de grieta más estable, los niveles energéticos necesarios para ello fueron inferiores, sobretodo en propagación MD.

Los parámetros de fractura determinados por la técnica EWF muestran variaciones con las condiciones de procesamiento aplicadas. Se ha observado que los valores de w_e y βw_p en PG^{TD} son superiores a los presentados en PG^{MD} , lo que se ha relacionado con los niveles de deformación alcanzados en punta de la grieta (CTOD) y el efecto de la morfología sobre el comportamiento a la cedencia. Como tendencia general las películas de LDPE muestran una disminución del w_e en PG^{MD} al aumentar el DDR, mientras que en PG^{TD} w_e tiende a aumentar con el DDR si bien pasa por un mínimo para la condición intermedia. En cuanto a las películas de LDPE/PS, w_e en PG^{TD} tiende a aumentar con el DDR, mientras que en PG^{MD} se mantiene prácticamente constante.

Por último comentar, que para un estudio más riguroso del efecto que tiene la adición de PS sobre las propiedades mecánicas finales de las películas sopladas, sería conveniente analizar bajo que condiciones de procesamiento se podría obtener películas de LDPE y LDPE/PS con DDR, BUR, FL, y espesores similares. Un ejemplo podría ser la variación de las rpm's del husillo de la extrusora, para conseguir iguales caudales máxicos de producción para ambos materiales.

Para una mejor caracterización de las estructuras morfológicas desarrolladas por las películas sería interesante realizar un análisis complementario a través de FTIR Tricróico y Microscopía electrónica de transmisión (TEM), así como un análisis de la disposición y la dispersión de las partículas de segunda fase de PS a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).



Agradecimientos

En primer lugar agradecer a mi director de proyecto Dr. Orlando Santana por darme la oportunidad de realizar el presente trabajo en el Centro Catalán del Plástico, y por el seguimiento y la ayuda prestadas durante todos estos meses. También al director del centro Dr Antonio Martínez, por ofrecerme todas las instalaciones y equipamientos disponibles para llevar a cabo este estudio, así como la ayuda prestada en la distancia por el Dr. Johan Sánchez de la Universidad Simón Bolívar de Venezuela.

Por otro lado, agradecer a todos los compañeros del CCP por los buenos momentos compartidos durante mi estancia, y sin los cuales estos meses se me habrían hecho mucho más largos. Gracias: Rubén, Mari Carmen, Guida, Telma, Inés, Sergio, Sandra, Pau, Gisela, Xavi, Manel, Pablo, Christophe, Jean Charles, Florian, Lucie, Haritz, Jose, Mónica, Vera, Laia y Iván. También a todo el personal responsable y técnico de las distintas áreas del CCP: Toni, Chema, Dani, Albert, Conchi, Montse, M^a Lluisa, Nacho y Tonigó.

Finalmente agradecer a mi familia y a Eva por el apoyo en todos los sentidos y la paciencia que han tenido durante todo este tiempo conmigo.





Bibliografía

- [1] J. Carl Pirkle, JR., and Richard D. Braatz, *Polymer Engineering and Science*, 43, 2; pag. 398 (2003)
- [2] John M.Dealy, Kurt F.Wissbrun, *Melt Rheology and its Rol in Plastic Processing*. Kluwer academic publishers (1999)
- [3] X.M.Zhang, S.Elkoun, A.Ají, M.A.Huneault, *Polymer* 45 (2004) 217-229.
- [4] J.Brydson, *Plastic Materials*, Ed.Butterworth Heinemann (1999).
- [5] Ian M.Campbell, *Introduction to Synthetic Polymers*. p139-143, Oxford Scince Publications (1994)
- [6] R.J. Young, P.A.Lorell, *Introduction to Polymers*, 2^{on} Edition, Chapman & Hall (1991)
- [7] J. Sánchez, *Comportamiento Térmico y Mecánico del (Polyetilen Tereftalato) PET Modificado con Resinas Polimericas basadas en Bisfenol-A.*(2003)
- [8] R.K.L.Krishnaswamy, M.J., *Polymer Engineering and Science*, 40, 2385-2396, (2000)
- [9] R.K.L.Krishnaswamy, David C.; Hauger, Bryan E.*Journal of Plastic Film & Sheeting*, 17, 35-52, (2001).
- [10] J. L. Feijoo, J. J. Sánchez, A. J. Müller. *J. Polym. Sci Lett.*, 16, 1721-1724 (1997).
- [11] J. L. Feijoo, J. J. Sánchez, A. J. Müller. *Polym. Bull.*, 39, 125-132 (1997).
- [12] R.S.Cañizares; Sánchez, J.J; Gordillo, A.; Salazar, D; Santana, O.O, *XVI Congreso Nacional de Fractura* (2002)
- [13] Ricard Cañizares, *Ingeniería Química y Metalúrgica*, p21, Barcelona (2002).
- [14] D.Ferrer Balas, *Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*, UPC Barcelona (2001)
- [15] N. W. Brooks, R. A. Duckett, I. M. Ward. *Polymer*, 33, 1872-1880 (1992).
- [16] Hongyi Zhou, G.L. Wilkes. *J. Mat. Sci.*, 33, 287-303 (1998).
- [17] T. C. J. Li, Cosimo; Topolkaraev, Vasily A.; Hiltner, Anne; Baer, Eric; Ji, X, *Polymer* 42 (2001) 2122-2165.



- [18] F. R. Harrats C., Jérôme R., *Polymer*, 43, 863-873, (2002)
- [19] Protocolo de Ensayo ESIS: *Esencial Work of Fracture*. Versión 5 (1997).
- [20] Ing. Rafael Blanco Vargas, *Enciclopedia del Plástico 2000*. Empresarial del Plástico.
- [21] J. M. Pérez Iranzo, *Ciencia de los Materiales*, Barcelona, Barcelona (2002)
- [22] Xiaomin Zhang, Abdellah Ají, Verilhac Jean Marie, *Polymer* 42 (2001) 8179-8195.
- [23] K.C.Cole, H.Ben Daly, B. Sanchagrin, K.T.Nguyen, A. Ají, *Polymer* 40 (1999) 3505-3513.
- [24] O. Olabisi and R. Simha, *Macromolecules* 8: 206 (1975)
- [25] O.O.Santana, *Dep. de Ciència dels Materials i Enginyeria Metalúrgica*, Universidad Politècnica de Catalunya, Barcelona (1997)
- [26] E.Clutton, D.R.Moore, Pavan,A., Williams, J.G., *Fracture Mechanics Thesting Methods for Polymers Adhesives and Composites*, ESIS Publication 28 (2001).
- [27] A. C. Chang, T. Inge, L. Tau, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer Engineering and Science*, 42,11, pg 2202 (2002).
- [28] D. Ferrer, M Ll. MasPOCH, O.O.Santana, A.B. Martinez. *Revista de plásticos modernos*, 74, 369-376 (1997).
- [29] J.Karger-Kocsis, J.G. Williams,A. Pavan, *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*, 213-230, Elsevier Science Ltd, Amsterdam (2000).
- [30] Martinez. D, *Evaluació de l'impacte ambiental associat a un projecte*. Proyecto final de carrera 2003.
- [31] Busquets. P, Jorge. J, *La petjada ecológica a l'Escola Universitaria de Manresa*. Edicions UPC. 2002.



A Análisis de impacto ambiental

En este apartado se analizará el impacto ambiental asociado a la realización de este proyecto. Las principales causas de contaminación atribuibles a este PFC son básicamente las emisiones de CO₂ debidas al transporte hasta centro donde se realizó el proyecto, así como el consumo eléctrico necesario para su realización. Otros factores como el consumo de agua o papel no se han tenido en cuenta, ya que su impacto ambiental comparado con los anteriores es prácticamente despreciable. En el caso del agua, el Centro Catalán del Plástico dispone de circuitos cerrados de refrigeración para las maquinas más importantes, por lo que el consumo de agua asociado a los procesos de transformación utilizados son mínimos. En cuanto a los residuos generados, estos fueron principalmente materiales plásticos (26 Kg LDPE) que se recogieron de forma selectiva para su posterior tratamiento en plantas especializadas.

A.1 Consumo eléctrico

El impacto ambiental asociado al consumo de energía eléctrica viene determinado por la cantidad de dióxido de carbono emitido a la atmósfera para la producción de dicha energía en las centrales eléctricas. La relación utilizada para el cálculo de estas emisiones es (0.264Kg CO₂/kWh), y proviene de los datos de producción eléctrica de las diferentes centrales de Cataluña y de sus respectivas emisiones de CO₂ a la atmósfera [30]. En la Tabla A.1 se resumen las emisiones de CO₂ asociadas al consumo eléctrico de las máquinas utilizadas para la realización del proyecto.

Tabla A.1: Consumos y emisiones de CO₂ de las máquinas utilizadas.

Máquina o equipo	Potencia (kW)	Horas de uso	Energía (kWh)	Kg CO ₂
Taller de extrusión				
Extrusora doble husillo	18	3	54	14.3
Refrigerador	7	8	56	14.8
Extrusión soplado	28	5	140	37.0
Ensayos mecánicos				
Máquina tracción	0.45	25	11.2	3.0
Ensayos térmicos				
Viscosímetro MFI	0.8	9	7.2	1.9
Otros				
Ordenador	0.2	300	60	15.9
			Total	86.8 Kg CO₂



A.2 Transporte

El desplazamiento hasta el Centro Catalán del Plástico, donde se ha llevado a cabo este proyecto, se realizó en un coche con una ocupación de dos personas. Según un estudio de la Escuela Universitaria Politécnica de Manresa (EUPM), la energía media consumida por un coche con motor diesel con una cilindrada entre 1.4 y 2 litros y ocupado por dos personas se estima en 1.38MJ/Km. [30] Por otro lado, durante su combustión en un motor diesel el gas-oil libera una energía de alrededor de 35.8MJ por litro, y produce unas emisiones de 0.88 Kg CO₂ por litro de gas-oil.

Teniendo en cuenta que el proyecto se ha realizado en seis meses, a 20 días laborables al mes, y que el trayecto al CCP suponía recorrer diariamente 64Km, se asume que en total se han recorrido aproximadamente unos 7700Km. Con esto, las emisiones de CO₂ asociadas se pueden calcular del siguiente modo.

$$7700\text{Km} \cdot \frac{1.38\text{MJ}}{1\text{Km}} \cdot \frac{1\text{litro}}{40\text{MJ}} \cdot \frac{0.88\text{KgCO}_2}{1\text{litro}} = 234\text{KgCO}_2$$

A.3 Conclusión

La contribución de los dos factores evaluados muestra que la emisión total de CO₂ para la realización del proyecto ha sido de 321Kg, la mayoría de los cuales, como se puede observar han sido debidos al transporte. A pesar que las emisiones de CO₂ son un indicador correcto para la evaluación del impacto ambiental, se introducirá el concepto de *huella ecológica*, con el propósito de dar una idea de la magnitud de estas emisiones de CO₂. La huella ecológica se define como la superficie de territorio ecológicamente productiva necesaria para generar los recursos utilizados y asimilar los residuos producidos por una población definida con un nivel de vida determinado [31]

Para nuestro caso, la huella ecológica se referirá a la cantidad de terreno boscosos típico de la Cataluña Central necesario para regenerar las emisiones de CO₂ producidas. Este tipo de bosques se supone absorben cerca de 4.58 toneladas de CO₂ por hectárea y año. [30].

El impacto ambiental de nuestro proyecto pues, en términos de hectáreas necesarias de terreno boscoso durante un año para absorber el dióxido de carbono que hemos emitido, es de 0.05 hectáreas, o lo que es lo mismo, 500 metros cuadrados.



B. Presupuesto

El presupuesto se ha elaborado a partir de las tarifas de las que dispone el Centro Catalán del Plástico para la utilización de sus equipos, así como del material empleado y las horas de trabajo dedicadas.

Equipos utilizados (IVA incluido)

Mezclado por extrusión	420 €
Extrusión soplado	630 €
Ensayos de fluidez	240 €
Calorimetría diferencial de barrido	780 €
Ensayos de tracción	780 €
Ensayos de desgarro	780 €
Ensayos de EWF	1560 €
Total equipos utilizados	5190 €

Materiales empleados

LDPE y PS	26 €
Material de oficina	80 €
Total materiales empleados	106 €

Ingeniero novel a cargo del proyecto (200 horas*) **3600 €**

*Procesamiento de datos, análisis de resultados y redacción del proyecto (18 €/h).

En total el presupuesto asociado a la realización del proyecto es de **8896 €**.



