

Resumen

El objetivo de este proyecto ha sido la preparación y caracterización térmica, mecánica y a fractura de mezclas de Poli(Etilén tereftalato) reciclado (R-PET) con un 10 % en peso de dos tipos de Polietilenos (alta (HDPE) y baja (LDPE) densidad) empleando como agente compatibilizante un copolímero etileno-g-anhídrido maléico (EGMA) comercial. Las mezclas fueron preparadas en una extrusora doble-husillo. Tras el granceado y secado exhaustivo de la mezclas, fueron obtenidas placas ($100 \times 100 \times 2 \text{ mm}^3$) y probetas halerio (espesor nominal 4 mm) mediante moldeo por inyección.

La inspección morfológica realizada mediante MEB confirman el carácter bifásico del sistema: partículas esféricas de poliolefina en una matriz continua de PET. Igualmente se pudo establecer que tanto las probetas como las placas muestran un gradiente morfológico caracterizado por una piel con un tamaño de partícula mucho más pequeño que el núcleo. Este gradiente es mucho más marcado en las probetas respecto a las láminas. En general, el tamaño de partícula en las mezclas con LDPE fue menor a las de las mezclas con HDPE. También se detectan evidencias de baja adhesión entre las fases.

Mediante DSC se pudo establecer que el copolímero empleado parece no ejercer un efecto "miscibilizante" entre las fases ya que no se presenta ninguna modificación en las temperaturas características de transición (T_g y T_m), ni en lo relativo a la máxima capacidad de cristalización del PET. Es de destacar que debido al solapamiento de las señales de fusión del LDPE y del HDPE con la T_g y cristalización en frío del PET, mediante esta técnica ha sido complicado determinar posibles cambios en esta última transición. Realizando ensayos de DMTA se ha podido establecer que la fase poliolefínica parece ejercer un efecto nucleante en la cristalización en frío del PET.

Tanto el PET como las mezclas mostraron un comportamiento a tracción frágil. No obstante, tras realizar un tratamiento térmico, se logró recuperar la ductilidad característica del PET y la mezcla con LDPE, siendo imposible para el caso de la mezcla HDPE. Este hecho hace pensar que tras el proceso de inyección el nivel de tensiones residuales es elevado. Para el caso de la mezcla con HDPE, aún pudiendo existir dichas tensiones residuales, la situación morfológica generada, aunada a la baja adhesión, limitan dicha recuperación. Los parámetros mecánicos obtenidos muestran que el empleo de LDPE como



fase poliolefínica disminuye tanto el módulo de elasticidad (E) como la tensión a la cedencia (σ_y).

El análisis del comportamiento a fractura usando la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (EWF) establece que la adición de fase poliolefínica disminuye de forma apreciable el término esencial (w_e), ya que las partículas de fase dispersa poco adheridas actúan como defectos internos. No obstante la misma situación hace que el término no esencial (βw_p) permanezca sin variación respecto al de PET, ya que la cavitación de estas partículas favorecen la cedencia por cizalladura de la matriz y su posterior fibrilación, fenómenos disipadores de energía.





Sumari

RESUMEN	1
SUMARI	4
1. NOMENCLATURA	7
2. PREFACI	9
2.1. Motivacion.....	9
3. INTRODUCCIÓN	11
3.1. Objectius del projecte	11
4. ASPECTO TEORICO	13
4.1. Antecedentes de mezclas de PET con poliolefinas (HDPE y LDPE)	13
4.2. Mecánica de la fractura.....	15
4.2.1. Mecánica de la fractura post-cedencia: Trabajo esencia de fractura	16
4.3. Comportamiento a tracción.....	23
4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	24
4.5. Analisis Termico Dinamomecanico (DMTA)	25
5. MÉTODOS EXPERIMENTALES	27
5.1. Preparación de las mezclas.....	27
5.1.1. Materiales de partida.....	27
5.1.2. Secado de los materiales.....	30
5.1.3. Mezclado Físico	30
5.1.4. Extrusión de las mezclas	31
5.1.5. Inyección de las mezclas	31
5.2. Obtención de las probetas para los ensayos de tracción	32
5.3. Obtención de las placas para el trabajo esencial de fractura:	33
5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	34
5.5. Analisis Termico Dinamomecanico (DMTA):	35
5.6. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	36
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
6.1. OBSERVACIONES MORFOLÓGICAS.....	37
6.2. Propiedades térmicas	42
6.2.1. Efecto de la adición del copolimero (GMA) con el polietileno:.....	42
6.2.2. Efecto del tipo de procesamiento aplicado y/o geometría obtenida sobre el R-PET.....	44



6.2.3.	Efecto de la adición de LDPE y HDPE en el R-PET.....	48
6.2.4.	Efecto de la adición de un tratamiento térmico sobre las mezclas	51
6.2.5.	Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA)	55
6.3.	Propiedades mecánicas	59
6.3.1.	El Modulo de Young.....	60
6.3.2.	Cedencia.....	61
6.4.	Análisis de la Fractura	64
6.4.1.	Fractura a bajas velocidades de sollicitación: aplicación del trabajo esencial de fractura (EWF)	64
6.4.2.	Parámetros de fractura del polímero puro, R-PET lámina y placa sin y con tratamiento:	66
6.4.3.	Parámetros de fractura de las mezclas:	67
6.4.4.	Análisis fractográfico	69
7.	PRESUPUESTO	76
8.	IMPACTO MEDIOAMBIENTAL	79
8.1.	Impacto de la realización del proyecto.	79
8.2.	Impacto medioambiental de los plásticos.....	79
	CONCLUSIONS	81
	AGRAÏMENTS	83
	BIBLIOGRAFIA	85
	Referències bibliogràfiques.....	85



1. Nomenclatura

ΔH_c : Entalpia o calor latente de cristalización desde el fundido por DSC.

ΔH_m : Entalpia o calor latente de fusión medida por DSC.

β : Factor de forma del termino no-esencial en EWF.

E: Modulo de Young.

ϵ_y : deformación a la cedencia.

r_p : Longitud o radio de la zona plástica en la punta de la grieta

R^2 : Coeficiente de regresión lineal.

σ_y : tensión a la cedencia.

$T_{g,m}$: Tg a un 50% de la variación entalpica determinada por DSC.

T_c, T_{cc} : Temperatura de cristalización desde el fundido y temperatura de cristalización en frio.

T_m : Temperatura de fusión del polímero.

w_e, W_e : Trabajo especifico esencial de fractura (por unidad de aera) y trabajo esencial de fractura en los ensayos EWF.

W: Ancho del material, probeta o placa.

w_p, W_p : Trabajo especifico no esencial o plástico de fractura (por unidad de volumen) y trabajo no esencial o plástico en los ensayos EWF.

w_f, W_f : Trabajo de fractura especifico y trabajo de fractura (aera de la curva P-d) en los ensayos EWF.

$X_{c,c}, X_{c,cc}$: Cristinlidad másica asociada a la cristalización desde el fundido y en frio medida por DSC, respectivamente.

$X_{c,m}$: Cristinlidad másica asociada a la fusión medida por DSC.

X_c : Cristinlidad másica.



2. Prefaci

2.1. Motivacion

Este proyecto final de carrera surge a raíz de un convenio de colaboración que suscribe el Centre Català del Plàstic con una empresa dedicada al reciclaje y acondicionamiento como materia prima secundaria de PET post-consumo situada en Barcelona. En esencia se buscaba abrir un nuevo mercado para formulaciones preparadas a partir de la revalorización del PET recuperado.

En el caso de PET reciclado, el deterioro en las propiedades finales (de carácter mecánico) es consecuencia de dos aspectos principales. Por un lado, su alto carácter higroscópico y alta sensibilidad a la termodegradación ocasionando una ruptura hidrolítica autocatalizada de los enlaces éster así como la transformación de grupos hidroxilos terminales en carboxílicos.

El segundo aspecto se centraría en las consecuencias de una insuficiente “segregación” (separación selectiva) del residuo en la etapa de recogida. Si bien un sistema de recogida selectiva podría garantizar la homogeneidad del producto garantizando sólo la existencia de plásticos de la misma familia polimérica, estos no están exentos de ser mezclas de diferentes tipos de polímeros, sobre todo cuando provienen de residuos domésticos, debido a los diseños de envases actuales. En el caso de R-PET se sabe que uno de los sistemas poliméricos contaminantes son poliolefinas (Polietilenos tanto de alta (HDPE) como de baja densidad (LDPE)) en una cantidad de hasta 5 % en peso de R-PET, que debido a las diferencias estructurales y químicas son inmiscibles.

Esta inmiscibilidad e incompatibilidad inherente acrecienta la disminución de prestaciones. En este caso se sugiere el uso de sustancias de carácter polimérico en no más de un 10 % en peso respecto al total que promuevan una buena dispersión/distribución de los componentes así como una compatibilización mecánica entre los mismos.

De acuerdo a diferentes trabajos publicados en revistas científicas ([11], [12], [14], [16]), el óptimo de propiedades del producto final en base a formulaciones con R-PET se alcanza al mezclar como máximo un 25 % en peso de poliolefina, usando como agentes compatibilizantes de tipo poliolefínico funcionalizados con Anhídrido maléico.



3. Introducción

El presente proyecto tiene como objetivo principal de estudiar las propiedades térmicas y mecánicas de una mezcla de 90 % **Polietileno Tereftalato Reciclado** (R-PET) con un 10 % en peso de **poliolefina** (Polietileno de alta y baja densidad) compatibilizadas con un copolímero comercial de Etileno-g-Anhídrido Maléico (EGMA). Para ello se establecen los siguientes objetivos específicos:

3.1. Objectius del projecte

1) Preparación y moldeo de los sistemas

Preparar mediante extrusión doble husillo y posterior moldeo por inyección de mezclas R-PET/Poliolefina.

2) Caracterización morfológica

Analizar la situación morfológica generada en las piezas obtenidas mediante moldeo por inyección mediante *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*

3) Caracterización térmica

Evaluar el grado de compatibilización alcanzado entre las fases a partir de las posibles variaciones de temperaturas características de transición y/o porcentajes de cristalinidad de la fase PET. Para ello se emplearan las técnicas de *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* y *Análisis Térmico-mecánico-Dinámico (DMTA)*.

4) Caracterización mecánica

Determinar los parámetros mecánicos a tracción de las mezclas inyectadas.

5) Caracterización del comportamiento a fractura

Determinar los parámetros numéricos que caracterizan el comportamiento a fractura empleando la técnica de *Trabajo Esencial de Fractura (EWF)*. Paralelamente se realizará un análisis fractográfico mediante *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)* para establecer los posibles cambios en los micromecanismos de deformación en el R-PET como consecuencia de la adición de la fase poliolefínica





4. Aspecto teorico

4.1. Antecedentes de mezclas de PET con poliolefinas (HDPE y LDPE)

Existen varios estudios realizados sobre la compatibilidad de la mezcla del PET con otros polímeros, entre ellos las poliolefinas.

En el año 2000, N. Torres y J. Robin realizaron un estudio sobre la compatibilización de los enlaces del PEAD-PET al agregar un injerto del copolímero Glycidyl metacrilato (GMA). Se agregó solo 1 wt% de Lotader AX8920 (GMA) al HDPE formando HDPE-g-GMA, y luego se realizó la mezcla HDPE-PET 70/30 wt% respectivamente. Se observó una mejora significativa en la morfología. La elongación a la fractura y en la resistencia al impacto Charpy de los enlaces compatibilizados incrementaron en un 100% mientras que los enlaces no compatibilizados mostraron un decrecimiento en el modulo de Young de hasta un 60% [9].

N. Torres y J. Robin aluden que el mecanismo de injerto se basa en la formación de radicales libres producidos por la descomposición térmica del peróxido; estos radicales libres generan macroradicales por la abstracción de hidrogeno en las cadenas del PEAD, permitiendo la reacción con el GMA. Por otro lado el GMA actúa como un agente emulsificante en las intercaras en donde los grupos epoxy reaccionan efectivamente con los grupos carboxílicos e hidroxílicos del PET. Sin embargo, los macroradicales generados son inestables y pueden generar entrecruzamiento antes que se produzca el injerto del copolímero (GMA). Solubilidad con el xileno [9]. Los mejores resultados de compatibilización se han obtenido cuando el agente emulsificante tiene una débil tasa de funciones reactivas (1 wt%), como es el caso al usar Lotader AX8920. Así mismo se tiene que el Lotader AX8920 es más efectivo que el copolímero injertado para reducir la tensión superficial ya que con solo 5 wt % se obtiene una mejor dispersión de las partículas de PET en la matriz de polietileno. Una consideración importante es que el Lotader compatible pero no miscible con el PEAD, a diferencia del copolímero injertado. [9]



Por otro lado, en el año 2002 A. Pawlak y J. Morawiec realizaron un estudio de la compatibilización entre el PET y el PEAD reciclado usando EGMA como agente compatibilizante. Se realizaron mezclas segregadas y no segregadas agregando 75 % de PET y 25 % de PEAD y 4 pph del copolimero EGMA. Obtuvieron que las propiedades de la mezcla no segregada basada en PET presenta una mejora significativa en las propiedades mecánicas. Los valores de MFI fueron más bajos al usar compatibilizante siendo más viscosa la mezcla con EGMA. Al incrementar el tiempo de residencia en la extrusora y disminuir la velocidad de rotación del tornillos obtuvieron valores de MFI ligeramente menores debido a que hubo una mejor compatibilización. Con solo agregar 5 pph de EGMA la composición con PEAD presento un aumento en la elongación a la fractura de 65%, y al agregar 10 pph de EGMA se obtuvo un incremento en la resistencia de 27 MPa a 40 MPa y una elongación a la fractura de 10 a 12% dejando de ser un polímero con comportamiento frágil. Otro resultado obtenido digno de mencionar es que ambos observaron que el compatibilizante se localiza principalmente en la interface generando una mejor unión entre el PET y el PEAD y con ello un aumento en la viscosidad de los enlaces compatibilizados. [11]

Por otro lado Silva Spinacé y M. De Paoli realizaron un estudio de caracterización del PET después de procesado múltiples veces y observaron que el grado de cristalinidad aumentaba con el numero de ciclos de procesamiento; este comportamiento lo aluden a incisiones de cadenas causadas por la hidrolisis que reduce la masa molar, principalmente después de ser extrudido más de tres veces, siendo el material menos dúctil que el PET virgen. [12]

En el 2002 Antonio F. Ávila y Marcos V. Duarte analizaron las propiedades mecánicas del compuesto de PET reciclado con PEAD a distintas concentraciones de cada uno, usando como componente mayoritario al PET-R. Entre los distintos resultados obtenidos cabe acotar, para el presente proyecto, el hecho de que a medida que se colocaba mayor cantidad de PET mayor era la rigidez obtenida. Sin embargo el esfuerzo máximo disminuía a pesar de tener mayores porcentajes de PET en peso. Ambos investigadores llegaron a la conclusión de que dicho comportamiento se debe, principalmente, a dos mecanismos asociados: 1) la presencia de humedad incrementa la tasa de nucleación, pero son afectar la estructura de las esferulitas y, 2) la alta sensibilidad del peso molecular del PET a ser degradado en presencia de humedad, producto del efecto de hidrólisis. [13]. Otra conclusión fue que al aumentar la incorporación de partículas de



PEAD a la matriz de PET se reduce la rigidez efectiva de los enlaces. Es menester acotar que la mezcla PET/PEAD fue realizada sin ningún tipo de compatibilizante, estabilizante y/o aditivo. [13]

4.2. Mecánica de la fractura

Al comienzo, el estudio de la mecánica de la fractura nació del estudio de los metales que se definidos como la relación que existe ente el tamaño, la forma y la naturaleza de los defectos y los niveles de tensión a los cuales la fractura puede llegar a generarse.

Un poco más tarde, con el estudio de los polímeros, el análisis de los mecanismos de fracturas dúctiles y frágiles, apareció de la diferencia entre la energía necesaria para la propagación de la grieta y la energía disponible del trabajo generado por les fuerzas externas y la energía de la tensión elástica interna.

En 1921, Griffith estudio las fracturas frágiles más a profundidad y desarrollo una teoría que considera tanto las fuerzas externas aplicadas en el material que los defectos internos. Por Griffith, la grieta puede se propagar si y solo si la energía total del sistema decrece, bajo una cierta carga empozada. Pues de otra manera, la grieta propagara si y solo si la suma de estas tres energías es igual o menor a cero: [8]

$$aU + bW - cF \leq 0 \quad (4.2.1)$$

Donde:

F: la energía potencial de las fuerzas externas

U: la energía de la tensión elástica almacenada

W: el trabajo realizado para formar una nueva superficie.

Ahora, podemos decir que el estudio de la mecánica de la fractura nació con el análisis de la fractura elástico-línea (LEFM). Aquí se considera un comportamiento dela material completamente elástico al comienzo y después una fractura frágil. Al otro lado, para los materiales dúctiles o semiductiles, cuando la grieta supera el límite elástico, la deformación plástica empieza. La mecánica de fractura para este caso de llama la mecánica de la fractura elasto plástica (EPFM) y la mecánica de la fractura Post cendencia (PYFM).



La cedencia en los polímeros es la condición en la cual la primera deformación permanente y/o irreversible ocurre, y a su vez puede ser identificada en un material elástico plástico el cual está siendo sometido a un proceso continuo de carga y descarga de esfuerzos. El fenómeno de cedencia puede verse evidenciado tanto en polímeros cristalinos como polímeros vítreos.

4.2.1. Mecánica de la fractura post-cedencia: Trabajo esencia de fractura

En los últimos trentes años, el crecimiento de la aplicación de los materiales poliméricos ha dado nacimiento en el desarrollo de la técnica de Trabajo Esencial de Fractura. Haciendo un repaso cronológico, el método de esta técnica se puede atribuir a Broberg, quien fue el primero en plantear la importancia de la zona de deformación plástica.

La caracterización de materiales dúctiles siempre ha sido más complicada que la caracterización de materiales frágiles. Porque para estos últimos existe la técnica de la mecánica de fractura elástico lineal.

La teoría final del trabajo esencial de fractura y su método experimental fueron desarrollados un diez años más tarde por Cotterell y Reddel. Aplicaron esta técnica a planchas delgadas de materiales metálicos y luego extendida por Cotterell y Mai al caso de polímeros.

La integral J es un criterio de iniciación del crecimiento de la grieta. Podemos utilizar el trabajo esencial de fractura, mucho más simple desde un punto de visto experimental para esta integral. Se presenta como una herramienta muy útil para estudiar la fractura de los materiales dúctiles con una gran plasticidad. Como por ejemplo materiales poliméricos modificados, films delgados...

4.2.1.1. - Marco teórico

En este método se propone que cuando un material dúctil con una grieta central es solicitado en tracción, el proceso de fractura y la deformación plástica se llevan a cabo en dos regiones diferentes. El proceso de fractura (FPZ) tiene lugar en la zona interna y las deformaciones plásticas (OPZ) en la zona externa. Aquí son distribuidas las grandes deformaciones plásticas generadas por el flujo plástico. En la figura 4.2.1.1.1 se ilustra la forma típica observadas en estas zonas para una probeta con dobles entalla sometida a tracción (DDENT). [7]



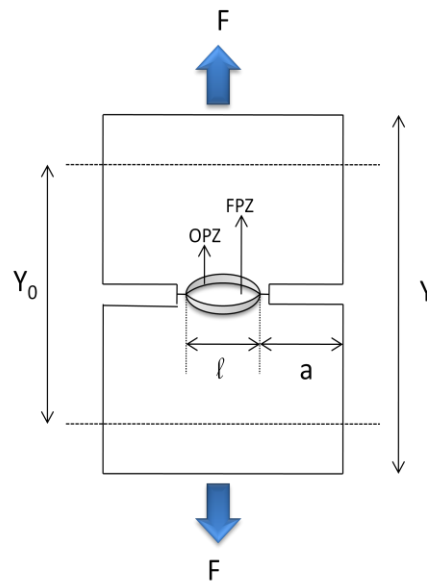


Figura 4.2.1.1.1: Esquema del proceso de fractura en probetas con doble entalla lateral sometida a tracción uniaxial

Durante la propagación de la grieta, una parte del trabajo de fractura disipado en la zona de deformación plástica no se asocia directamente con el proceso de fractura. El trabajo asociado a esta zona depende de la geométrica empleada, el tipo de sollicitación y longitud del ligamento. Pero el trabajo dentro la zona de fractura corresponda a una propiedad propia del material.

Pues el trabajo de fractura total W_f puede ser separado en dos partes: el trabajo esencial de fractura W_e que engloba tanto el trabajo para generar la estricción o concentración en la punta de la grieta y el trabajo no esencial de fractura W_p correspondiente a los procesos de deformación plástica en el volumen OPZ. [6]

Por lo tanto, el trabajo de total de fractura viene dado por: $W_f = W_e + W_p$

Con la física, podemos interpretar W_e como un trabajo requerido para crear dos nuevas superficies de fractura y se consume a medida que el proceso de fractura avanza. Este parámetro es una energía de superficie proporcional a la longitud del ligamento l de una espesor B . W_p es una energía volumétrica proporcional a l^2 . [7]

Pues podemos escribir la siguiente ecuación:

$$W_f = w_e B l + \beta w_p B l^2 \quad (4.2.1.1.1)$$



Donde: - w_e es el trabajo específico esencial de fractura por unidad de superficie generada

- w_p es el trabajo específico no esencial o plástico por unidad de volumen de material deformado

- β un factor de forma asociado a la geometría que caracteriza a OPZ

Pero
$$w_f = \frac{W_f}{Bl} = w_e + \beta w_p l \quad (4.2.1.1.2)$$

Donde w_f es el trabajo total específico de fractura. w_e es una constante del material, w_p y β son independientes de l pues cuando w_f se grafica versus l , debería existir una relación lineal entre tales parámetros. Por extrapolación de esta línea a longitud de ligamento cero, w_e puede determinarse a partir del intercepto en el eje Y, siendo la pendiente de la línea βw_p . [8]

Al comienzo, podemos calcular W_F como el área bajo la curva por integración a partir de las curvas F-l obtenidas, como se ilustra en la figura 4.2.1.1.2:

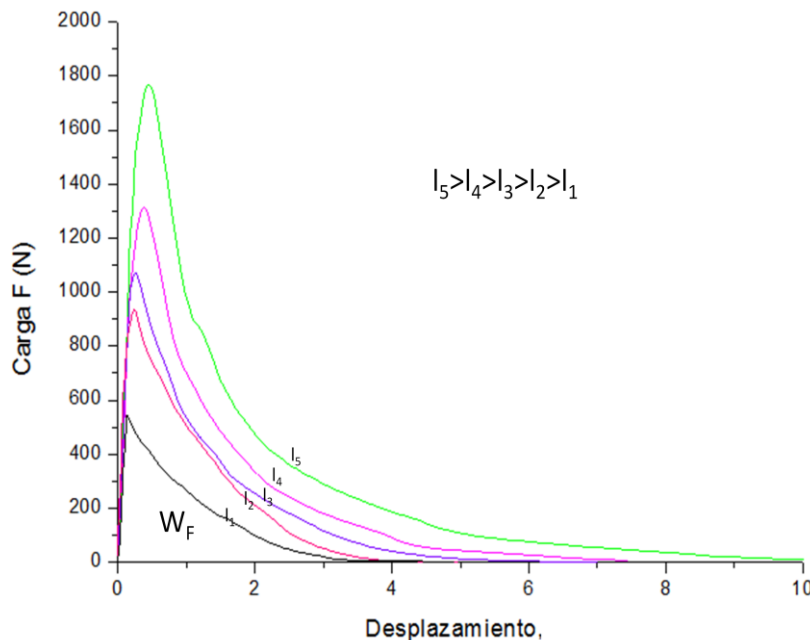


Figura 4.2.1.1.2: Curvas F-l típicas obtenidas durante los ensayos de EWF por una probeta de PET/LDPE



Desde el punto de vista experimental un cierto número de muestras iguales en tipología y dimensiones, pero con ligamentos de diferente longitud, deben ser sometidos a tensión hasta la fractura con una velocidad de desplazamiento constante, para obtener así la curva carga-desplazamiento.

Se calcula entonces el área bajo cada de las curvas fuerza desplazamiento, que representa la energía total para fracturar cada muestra, y se divide tal energía entre la sección donde ocurre la fractura, es decir $B.l$ obteniendo así la energía específica total para la fractura, w_f para cada longitud de ligamento. A este punto se construye un grafico de los valores de w_f en función de l , se realiza una extrapolación lineal y se lee el valor del intercepto con el eje de los ordenadas, que corresponde al parámetro w_e como en la figura 4.2.1.1.3. [7]

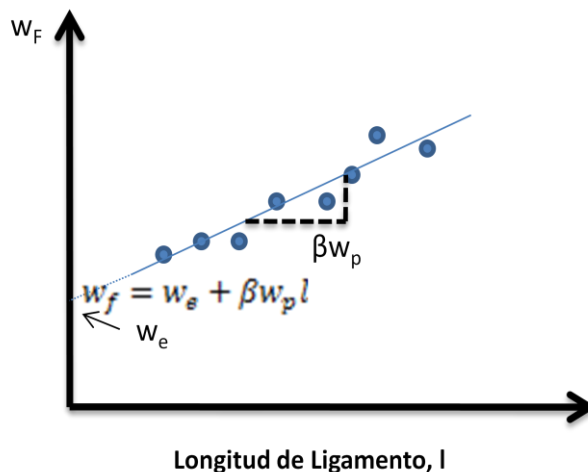


Figura 4.2.1.1.3: extrapolación lineal para encontrar w_e

4.2.1.2. -Validación de la técnica EWF:

En 1993, la presentación de un primer protocolo de norma para llevar a cabo los ensayos y análisis de datos por parte del **EUROPEAN STRUCTURAL INTEGRITY STANDARD (ESIS)** fue realizado.

En la figura 4.2.1.2.1 se muestra idealmente la gráfica obtenida a partir de los datos extraídos de las curvas F-l de probetas con diferentes L .



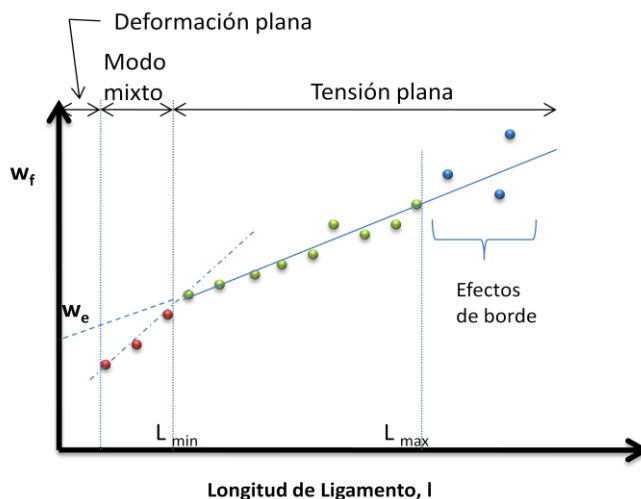


Figura 4.2.1.2.1: Representación del análisis de datos realizado con la técnica EWF, donde los puntos verde indican el rango de validez de la técnica

Podemos observar una serie de restricción en la linealidad esperada de acuerdo a la ecuación 4.3.1.1.2.

Es posible que no exista linealidad en la grafica de w_f contra l debido a la posible variación en el estado de esfuerzos que, para l bajos, podría corresponder a la transición entre el estado plano de esfuerzo y el de deformaciones. [8]

La validación del límite inferior del ligamento se basa en la valorización empírica de la relación entre las dos dimensiones de la sección a fractura, de manera que se garantice el estado de esfuerzo plano, el cual esta intrínsecamente ligado a la geometría del cuerpo sometido a tensión. Pues $l > 3-5B$. [7]

Donde l es la longitud del ligamento y B es el espesor de la probeta.

Para determinar el límite superior de ligamento a considerar, vamos a utilizar una longitud de ligamento máxima de manera que no existan efectos de borde con los extremos de la probeta. Para ello necesite una geometría tal que $l < W/3$ donde W es el ancho de la probeta.[7]

La condición de $l < W/3$ busca evitar los efectos del borde que puedan afectar a la OPZ, mientras que $L < 2r_p$ es la condición esencial para lograr el colapso plástico del ligamento y que permita asumir que l controla su tamaño. [8]

R_p se calculé de la manera siguiente:



$$2r_p = \frac{E w_e}{\pi \sigma_y^2} \text{ Forma circular}$$

$$2r_p = \frac{\pi E w_e}{8 \sigma_y^2} \text{ Forma lineal}$$

Donde: E es el módulo de Young y σ_y es la tensión de cedencia del material.

Pues combinando las dos relaciones, tenemos: [6]

$$L \leq L_{max} = \min(W/3, 2r_p)$$

Donde:

- W es la anchura de la probeta
- L_{max} es el límite superior de longitud de ligamento
- $2r_p$ es el tamaño de la zona plástica generada en la punta de la grieta.

4.2.1.3. Trabajo plástico específico de fractura

w_p no es un parámetro inherente del material, pero es muy útil para analizar las propiedades de fractura del material estudiado. Su determinación permite tomar en cuenta los procesos disipativos de energía durante la deformación plástica y fractura del material, que no son cuantificados por w_e .

Para determinar w_p , debemos conocer el valor de β con la regresión lineal del gráfico. Pues es necesario definir la forma geométrica de OPZ para poder estimar dicho factor. En casi todos los polímeros la OPZ se define como una región diferente de un punto de vista morfológico y óptico.

Según el primer protocolo de norma presentado por la ESIS, hay tres formas típicas de zona de proceso para una probeta DENT. Circular, elíptica y romboidal. [6]

La variación de la altura de la zona plástica (h) contra l, presenta una tendencia lineal que pasa aproximadamente cerca del origen. Por supuesto, podemos determinar β y calcular w_p con la relación teórica entre l y β como la ecuación 4.2.1.3.1:

$$h = k\beta l \quad (4.2.1.3.1)$$

donde k es una constante que depende de la forma de la zona plástica escogida.



con

$$\beta = \frac{\pi}{4} \text{ para la forma circular}$$

$$\beta = \frac{\pi h}{4l} \text{ para la forma elíptica}$$

$$\beta = \frac{\pi h}{4l} \text{ para la forma romboidal.}$$

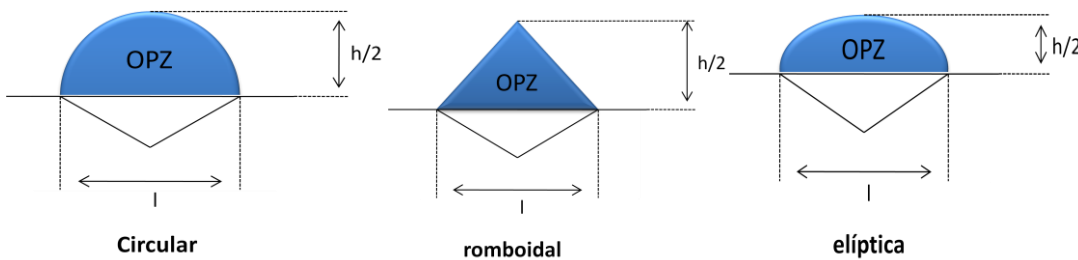


Figura 4.2.1.3.1: Aproximaciones geométricas propuestas para la zona externa del proceso (OPZ) en probetas DENT [6]

4.2.1.4. -Trabajo de Fractura

A partir de la curva F-I es posible de particionar el área total bajo de la curva. A partir del punto donde se inicia la propagación de la grieta es delimitada con una recta paralela a la región lineal cuya intersección con el eje x. [8]

El hecho de que algunos materiales presenten curvas F-I con una caída brusca en el momento de la iniciación y de la propagación de la grieta mantiene el interés en la aplicación de este tipo de estudio.

Basados en el método de partición propuesto por Mai y Cotterell, Ferrer-Balas proponen dividir W_F en dos términos: W_I que represente la parte de iniciación y W_{II} que represente la parte de propagación. La técnica consiste a hacer una recta paralela a la pendiente inicial de la curva que pasa por el punto donde se inicia la propagación de la grieta. Pues como eso, podemos sustraer la energía elástica de la energía total hasta dicho punto. La energía elástica se libera durante la fase de propagación dado que la fractura se propaga de forma estable hasta el final. [8]

Al final W_I incluye procesos irreversibles de iniciación tales como enrolamiento, cedencia y estricción localizada. Al otro lado W_{II} incluye energía invertida en propagación de grieta y estricción generalizada. Un ejemplo es mostrado en la figura 4.2.1.4.1.



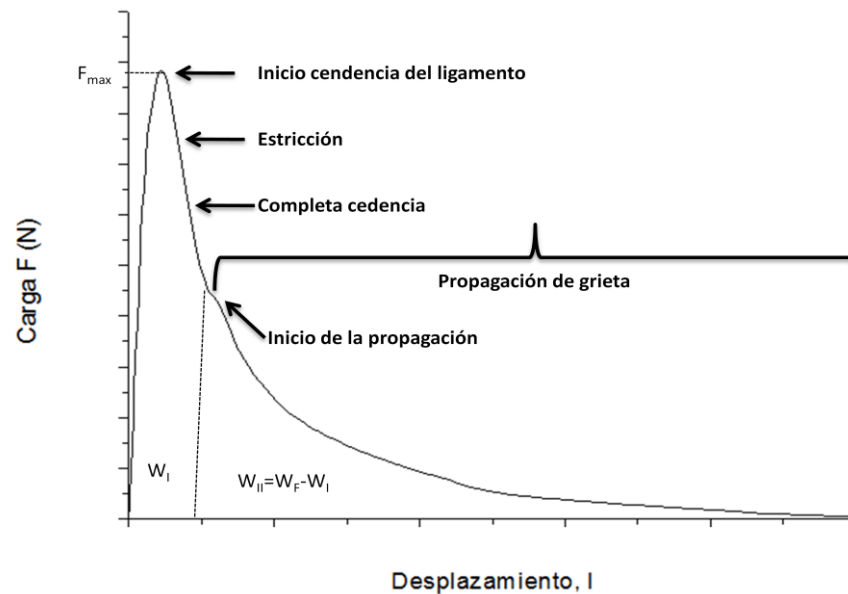


Figura 4.2.1.4.1: Método de partición de WF de Ferrer-Balas

Si aplicamos la ecuación $w_f = w_e + \beta w_p l$ a cada parte del método de DF, tenemos dos otras ecuaciones:

$$\text{- Por la parte de iniciación: } w_I = w_e^I + \beta^I w_p^I l \quad (4.2.1.4.1)$$

$$\text{- Por la parte de propagación } w_{II} = w_e^{II} + \beta^{II} w_p^{II} l \quad (4.2.1.4.2)$$

Y después: $w_e = w_e^I + w_e^{II}$ y $\beta w_p = \beta^I w_p^I + \beta^{II} w_p^{II}$

4.3. Comportamiento a tracción

Como en la mayoría de los ensayos mecánicos, el objetivo principal es la obtención de un registro de la variación de la carga de reacción por unidad de área de sección transversal, que la probeta ejerce frente a la sollicitación que se imponga, en este caso la separación de dos mordazas a una velocidad constante, en función de la deformación que se origine en la probeta.

A partir de las curvas tensión-deformación, se determinaron una serie de parámetros asociados a los puntos característicos de las curvas:

- **Modulo elástico de Young, E:** La prima zona de la curva corresponde al rango elástico del material, siendo la tensión directamente proporcional a la deformación



impuesta. La pendiente de esta zona se define como el modulo elástico o de Young del material y nos da una idea de la rigidez del sistema.

- **Tensión a la cedencia ingenieril, σ_y** : definida como el valor de tensión en el punto de carga máxima.
- **Deformación la cedencia, ϵ_y** : definida como la deformación en el punto de carga máxima.

4.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con el proceso de calorimetría diferencial de barrido podemos calcular diferentes datos, como:

- **La region de transicion vitrea, T_g**
- **La cristalización, T_c** :

Caracterizado por dos parametros caractericos que son la temperatura al maximum del pico T_c , la enthalpia ΔH_c .

- **La fusion T_m** :

Podemos caracterizar esto parametro por la posicion de la temperatura del maximo de la senal T_m pico.

- **Entalpias (ΔH)**:

Las entalpias corresponden a las areas encerradas por las senales de cristalización y de fusion con la linea base.

Ademas podemos anadir que cuando ΔH_c es igual a ΔH_m , tenemos un plastico amorfo sinon si no son igual, tenemos un plastico semi-cristalino.

- **Cristalinidad Masica (X_c)**:

Cuando tenemos todas las entalpias, podemos calcular la cristalinidad masica de nuestro material.



A partir de cada una mencionada y corrigiendo de acuerdo a la fracción masica de PET en la mezcla ($x_{PET} = \frac{m_{PET}}{m_{tot}}$), podemos calcular la cristalinidad masica asociada a cada transición térmica con la siguiente expresión:

$$X_c = \frac{\Delta H_i}{x_{PET} \Delta H_m^0} * 100 \quad (4.4.1)$$

Donde i es igual al pico de cristalización o de fusión del primero calentamiento, o sino al pico de cristalización del primero enfriamiento o al final al pico de fusión del segundo calentamiento.[8]

ΔH_m^0 es la entalpia de fusión del polímero 100% cristalino. Por el PET es igual a **135.8 J/g** sino por el PE de barra o de alta densidad es igual a **288 J/g**. [9]

4.5. Analisis Térmico Dinamomecánico (DMTA)

El principio para estos ensayos consiste en aplicar una carga oscilante a una muestra sinusoidalmente, la muestra se deforma también con una función sinusoidal y si el material es deformado en su región de viscoelasticidad lineal esta deformación será reproducible. Para cualquier punto de la curva obtenida, el estrés aplicado es descrito como la ecuación 4.5.1: [10]

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (4.5.1)$$

Donde σ es la estrés a un tiempo t , σ_0 la estrés máximo y ω la frecuencia de oscilación.

Con este proceso, podemos caracterizar cuatro parámetros viscoelásticos.

- **El Modulo de Young E** , que representa la resistencia de un material a una deformación.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

- **El modulo de almacenamiento E'** que es asociado al comportamiento elástico del material y mide la energía absorbida y devuelta al eliminar la carga. [10]

$$E' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos(\delta)$$

- **El modulo de pérdida E''** que es asociado al comportamiento viscoso del material y mide la energía mecánica que absorbe el material y que no devuelve al eliminar la carga. [10]

$$E'' = \frac{\sigma}{\varepsilon} \sin(\delta)$$



Y finalmente podemos calcular **la tangente de perdida:** [10]

$$\tan \delta = \frac{E'}{E''}$$

Y el cual es un parametro muy sensible a los cambios viscoelasticos que se presentan en el momento de una transicion termica del polimero. [10]

Pero como podemos encontrar la temperatura de transicion vitrea con el proceso de DMTA:

- Con el punto de inflexion
- El pico tan delta
- El pico de E''

Con los dos ultimos, encontramos la temperatura de transicion vitrea con el maximum del pico. Pero el dato dado por la curva de tan delta es mas correcta, porque tenemos menor factor de faltas.



5. Métodos experimentales

5.1. Preparación de las mezclas

5.1.1. Materiales de partida

5.1.1.1. El polietileno Tereftalo

En este proyecto, hemos utilizado un PET reciclado como muestra patrón. Pero no podemos coger las propiedades mecánicas que aparecen en los libros porque no sabemos el número de reprocesamiento. Y, de acuerdo con los estudios anteriores [12], las propiedades del PET cambian con su historia y con su reciclado.

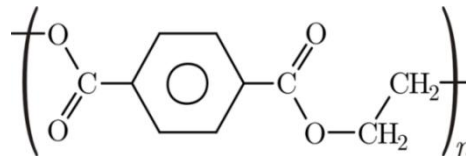


Figura 5.1.1.1.1: Unidad repetitiva del PET

Químicamente el PET es un polímero que se obtiene con una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol.

Es un polímero termoplástico lineal con no entrelazadas. Pues se pueden ser moldeados de manera reversible. Por acción del calor, se reblandecen para adoptar la forma que se quiera dar. El grado de cristalinidad para un PET semicristalino está entre 30 y 40% [2].

Para evitar el crecimiento excesivo de las esferulitas y lamelas de cristales, este material debe ser rápidamente enfriado después el proceso de extrusión o de inyección.

Con esto se logra una mayor transparencia, la razón de su transparencia al enfriarse rápido consiste en que los cristales no alcanzan a desarrollarse completamente y su tamaño no interfiere con la trayectoria de la longitud de onda de la luz visible. Es lo que se llama el estado amorfo. Los plásticos amorfos son vítreos, transparentes y generalmente frágiles. En estado semicristalino es opaco y blanco.

El PET amorfo se comporta como el semicristalino, pero con menor dureza y rigidez.



5.1.1.2. El polietileno:

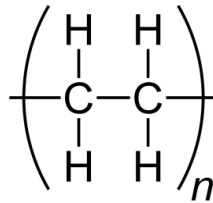


Figura 5.1.1.2.1: Unidad repetitiva del polietileno

El polietileno (PE) es químicamente el polímero más simple de la familia de las poliolefinas. Es también el más barato, siendo uno de los plásticos más comunes y además es químicamente inerte.

Nos vamos a utilizar dos tipos de polietileno totalmente diferente en este proyecto. El polietileno de barra y alta densidad.

- **Polietileno de barra densidad:**



Figura 5.1.1.2.2: unidad estructural del LDPE

Este tipo de polietileno es obtenido a alta presión. Es poco rígido, poco cristalino y las cadenas están muy ramificadas. [1]

Se emplea para láminas, hojas y films, recubrimiento de cables, botellas...

- **Polietileno de alta densidad:**

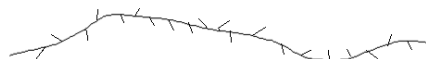


Figura 5.1.1.2.3: unidad estructural del HDPE

Este tipo de polietileno es obtenido a baja presión. Es muy rígido, muy cristalino y las cadenas están poco ramificadas. [1]



Se emplea, sobre todo, para depósitos de gasolina, tuberías de presión, cajas para botellas.

Los dos tipos de polietileno están **termoplásticos**. Tienen macromoléculas lineales o ramificadas más o menos, pero no entrelazadas. Pueden ser **moldeados de manera reversible**.

Usamos un LDPE 1800H del grupo Lupoven y un HDPE KS-10100 del grupo Dow Chemical. La selección de estos grados fue realizado en estudios previos a partir de las curvas reológicas de los sistemas a temperatura de fundimiento.

Tabla 5.1.1.2.1: propiedades fundamentales del los dos polietilenos

	LDPE 1800H	HDPE KS-10100
Densidad (g/cm³)	0.919	0.954
Modulo de Young (GPa)	0.2	0.93
Tensión a la cedencia (MPa)	9	26
Deformación a la cedencia (%)	15.5	10.3
Temperatura de fusión (°C)	108	133

5.1.1.3. El copolimero Lotadex AX 8840

El copolimero Lotader AX 8840 ha sido seleccionado de acuerdo con los estudios anteriores [14]; el EGMA ofrecía una mayor contribución en la dispersión de las dos fases de R-PET y PE que el copolimero SEBS-g-MA.

Esta resina esta un copolimero random de etileno y glycidilo metacrilato. Esta procesada a alta presión con el proceso de polimerización radicalo.

Las aplicaciones de esta resina son el reciclado de las aleaciones de polyestero y polyolefino, las modificaciones de los impactos de poliestero y polyphenyleno sulfido. [4]



Tabla 5.1.1.1: propiedades fundamentales del copolimero LOTADER AX8840 [4]

Densidad ρ (g.cm⁻³)	0.94
Contenido glycidylca methacrylata (%)	8
T_m (°C)	105
Modulo de Young (MPa)	104
Tension a la fractura (MPa)	8
Deformacion a la fractura(%)	420

Lotader AX puede estar procesado con las maquinas usadas por el polietileno de barra densidad and etileno copolimero. No es corrosiva. Se recomienda de purga la maquina antes y después de extrudir el material. Esta resina pueda reaccionar además con anhídrido maleico y polímeros que contengas ácidos. Esta resina pueda entrecruzar si se mantenía a alta temperatura con mucho tiempo. [4]

5.1.2. Secado de los materiales

El secado del PET reciclado y triturado a dimensiones de partículas entre 2 y 5 mm fue realizado en un deshumidificador marca PIOVAN Technologies durante tres horas y media a una temperatura de 140°C. Esta máquina tiene un secador interno con tolva incorporada. Al otro lado, PE de alta y barra densidad con el copolimero GMA con los proporciones de 90/10 respectivamente fueron secado en una estufa o secador a gran escala marca J.P. SELECTA a una temperatura de 100°C durante una hora. Porque sus temperaturas de transición vítrea (T_g) es inferior, respectivamente, a la temperatura de secado empleada para el PET.

5.1.3. Mezclado Físico

Se procedió a disminuir la temperatura del deshumidificador a 100°C durante treinta minutos y se realizo una rápida descarga del material para llevar a cabo el mezclado físico con el PE de alta o barra densidad en un tiempo no superior a 5 minutos.

Después los mezclados fueron nuevamente cargados en el deshumidificador a una temperatura de 100°C durante todo el proceso de extrusión, para minimizar la absorción de agua.



5.1.4. Extrusión de las mezclas

Después las mezclas realizado, usamos una extrusora doble tornillo marca COLLIN, modelo KNETER 25X24D. Tiene doble tornillo, un buen avance, alta cizalla, baja velocidades de rotación y muy buen mezclado del fundido.

Además, usamos un dosificador de material automático marca LAP (POLICOLOR). Que Permite una incorporación dosificada de material a la extrusora favoreciendo la formación de un extrudido de dimensiones más uniformes.

Tabla 5.1.4.1: condiciones de extrusión para el PET y sus dos mezclas

Noticias	Condiciones					
Temperatura de la tolva durante extrusión (°C)	100					
Temperatura de la primera parte (°C)	180					
Perfil de temperatura (°C)	230	240	250	260	270	270
Temperatura de la ultima parte (°C)	20					
Velocidad de rotación de husillos (rpm)	120					
Enfriamiento del extrudido	agua					

El extrudido fue enfriado en un baño de agua a 20°C para luego realizar el granceado. Al final, usamos un peletizadora o granceadora marca IQAP modelo GLI-I. Usado para peletiza el extrudido.

5.1.5. Inyección de las mezclas

Las probetas y las placas de las mezclas para la realización de los ensayos fueron obtenidas por moldeo por inyección. Utilizamos una inyectora marca MATEU SOLE, modelo Meteur 70/22.

Previo al moldeo, se realizo un secado preliminar por todas las mezclas a 140°C durante 4 horas en el deshumidificador.

Las probetas y las placas empleadas en las determinaciones mecánicas fueron obtenidas por moldeo por inyección según los parámetros reportados en la tabla 5.1.5.1, mas cuales fueron definidas como las más adecuadas:



Tabla 5.1.5.1: condiciones de inyección para el PET y sus dos mezclas

Noticias		Condiciones	
Temperaturas (°C)	275	285	240
Carga (mm)		650	
Velocidad de giro (RPM)		33	
Contrapresión (bar)		9	
Inyección			
Velocidad de inyección (%)		30	
Presión inyección (bar)		520	
Presión manteniendo (bar)		300	
Tempo presión (s)		7	

5.2. Obtención de las probetas para los ensayos de tracción

Las probetas y placas empleadas en las evaluaciones mecánicas fueron obtenidas por moldeo por inyección según las condiciones citadas en la tabla 5.1.5.1:

Las propiedades a tracción fueron determinadas a partir de probetas normalizadas en forma de halterio como en la figura 5.2.1.

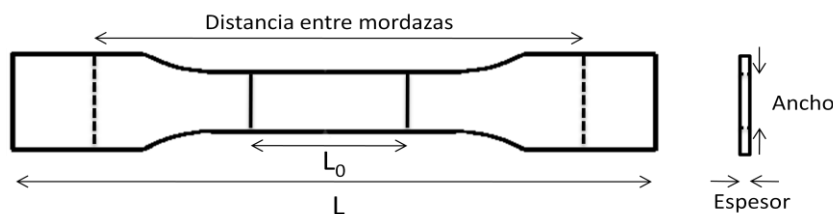


Figura 5.1.51: Esquema de las probetas de tracción

Tabla 5.1.5.1: dimensiones de las probetas de R-PET, R-PET/LDPE/GMA y R-PET/HDPE/GMA

	R-PET	R-PET/LDPE/GMA	R-PET/HDPE/GMA
Distancia entre mordazas (mm)	120.30	120.30	120.30
L_0 (mm)	70	70	70
L (mm)	170.72	169.36	169.56
Ancho (mm)		10.5 ±0.1	
Espesor (mm)		4.3 ±0.1	



Para los ensayos de tracción fue utilizada una maquina de ensayos universales marca GALBADINI, modelo SUN 2500 con una célula de carga de 25KN dotada de un sistema informatico d'adquisicion y tratamiento de datos con el programa Sun 2500. Una Cámara climática marca eurotherm fue utilizada para calcular el desplazamiento.

Los ensayos fueron realizados a una temperatura de 23°C y 10 probetas por cada material con o sin tratamiento térmico fueron utilizadas. La velocidad era la misma por todos los ensayos, igual a $V=1$ mm/min.

5.3. Obtención de las placas para el trabajo esencial de fractura:

Las placas están inyectadas usando un molde con una entrada o punto de inyección en forma de abanico, como la figura 5.3.1:

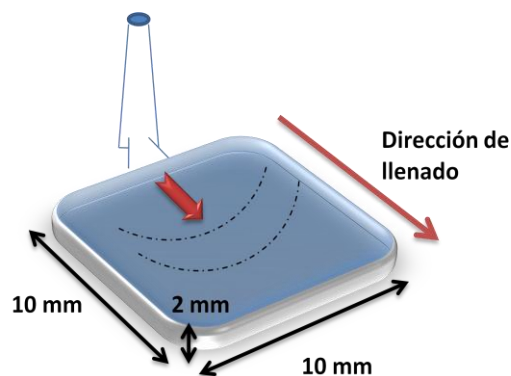


Figura 5.1.5 .1: Esquema de las placas inyectadas indicándose dimensiones respecto a la dirección de flujo del fundido durante el llenado de la cavidad

Al comienzo los ensayos de Trabajo esencial de fractura se realizaron con las probetas con doble entalla lateral para apertura de grieta a tracción. Además, se realizó una agudización de forma manual mediante indentación con una cuchilla de afeitar en el instante previo de cada ensayo. Pero, hubo muchos problemas en la interface entre la probeta y las mordazas. Las probetas arrastraron cuando empezamos los ensayos.

Pues decidimos de costar la probeta de manera igual de cada lado con una sierra de cinta eléctrica, marca BELFEX, modelo BF-1404SC. La figura 5.3.2 muestra un esquema de placas por los ensayos de trabajo esencial de fractura.



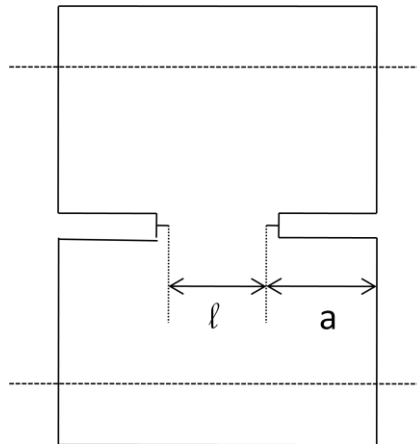


Figura 5.1.5.2: Esquema de placas por los ensayos de trabajo esencial de fractura

Los ensayos de EWF se realizaron siguiendo las recomendaciones del protocolo del ESIS con las probetas del tipo DDENT. Para cada material, se prepararon al mínimo 15 probetas, con una longitud de ligamento l comprendida entre 5 y 20 mm.

Se prepararon las entallas con una sierra de cinta y junto antes de la realización de cada ensayo, se agudizo la entalla con una cuchilla de afeitar. Los ensayos fueron realizados a una temperatura de 23°C con un equipo de ensayos universales marca GALBADINI, modelo SUN 2500 equipada con una célula de carga de 5 kN. La velocidad de las mordazas estaba de 1 mm/min.

5.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Por esta parte, usamos un equipo DSC marca PERKING ELMER acoplado a una unidad de control de enfriamiento por glicoles PERKIN ELMER Intracooler 2P. Las líneas bases eran realizadas antes de cada ensayo para la calibración de esta máquina. Por hacer eso, usamos capsulas vacías en ambos microhornos. Todos los ensayos fueron realizados en atmosfera inerte con nitrógeno.

Las capsulas fueron realizadas con una Balanza analítica marca COBOS, modelo Precision DK. Las muestras pesaran entre 8 y 12 miligramos. Fueron tomadas de la granza obtenida tras de la extrusión y de la sección central de las probetas de tracción y de las placas para el trabajo esencial de fractura, y encapsulas en aluminio.



El esquema de tratamientos térmicos es el siguiente:

- Primero calentamiento: desde 30°C hasta 280°C y mantenimiento a la temperatura final por 3 minutos.
- Primero enfriamiento: desde 280°C hasta 30°C y mantenimiento a la temperatura final por 1 minuto.
- Segundo calentamiento: desde 30°C hasta 280°C.

Todos los ensayos fueron realizados a una velocidad de barrido de 10°C/min. Y la temperatura final es de 280°C porque tenemos que tener una temperatura más importante que la temperatura de fusión del PET.

Los siguientes parámetros fueron calculados con el programa **TA Instruments Universal Analysis 2000**.

5.5. Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA):

Por estas análisis, usamos un Tester dinámico térmico-mecánico (DMTA) marca T.A Instruments, modelo DMAQ800 acoplado a un sistema informático para el control, adquisición y tratamiento de los datos a través del programa TA QSeries.

Todos los resultados fueron realizados a una frecuencia de 1Hz, con una rampa de temperatura de 2°C/min y una deformación de 0.02%.

Las probetas para los análisis fueron cortadas en las placas de R-PET, RPET/HDPE/GMA y de R-PET/LDPE/GMA, con una geometría de 13mm*30mm en la dirección de inyección como en la figura 5.5.1.

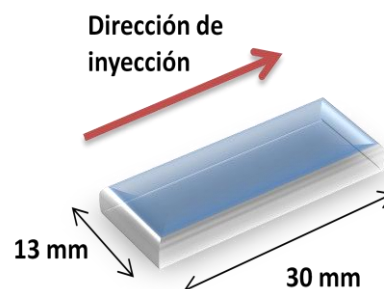


Figura 5.1.5.1: Esquema de las probetas indicándose dimensiones respecto a la dirección de flujo inyección



En esta parte, vamos a usar las mordazas de modo empotrado simple porque vamos a caracterizar alrededor de la Tg. Además tenemos un mejor modo general para los termoplásticos. Y es un modo más adecuado que el empotrado doble para la mayoría de termoplásticos no reforzados.

5.6. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los ensayos fueron realizados con un equipo JSM 6400 Scanning Microscope, dotado de un programa de tratamiento de los datos INCA.

Se empleó la técnica de MEB para observar el aspecto de la superficie de fractura de las placas de R-PET, R-PET/HDPE/GMA y R-PET/LDPE/GMA (Figura 5.6.1) después de los ensayos de fractura. Así podemos observar los fenómenos relacionados directamente con la creación de nuevas superficies en la zona de proceso.

Vamos a observar dos partes distintas: la zona central y la zona de entalla.



Figure 5.1.56.1: Esquema de las superficies observadas por SEM en las probetas DENT después de los ensayos.



6. Resultados y discusiones

6.1. OBSERVACIONES MORFOLÓGICAS

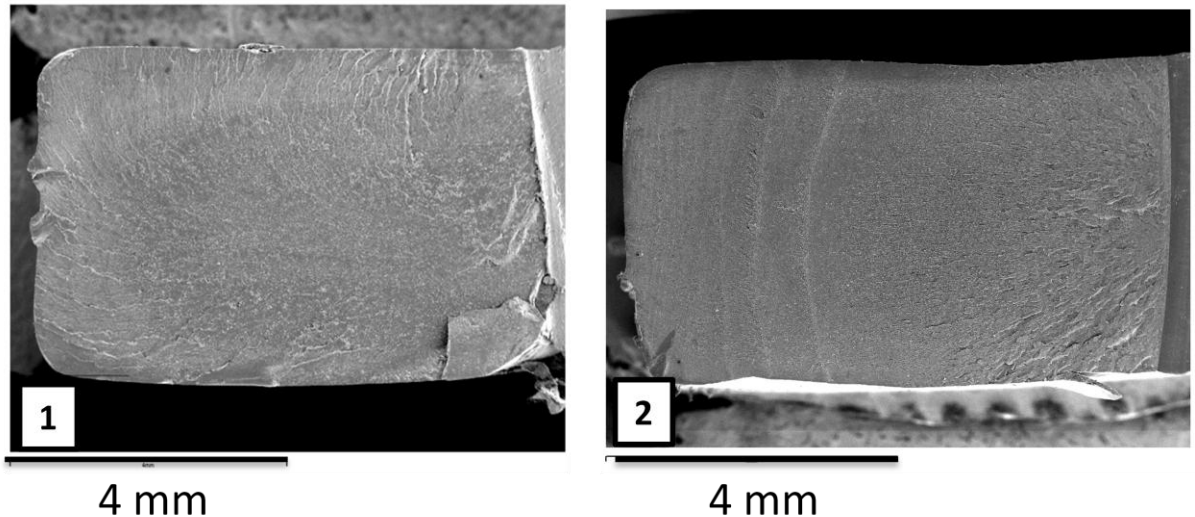


Figura 5.1.51: Vista general de la superficie de fractura criogénica de la sección central de la probeta halterio de (1) R-PET/HDPE/GMA y (2) R-PET/LDPE/GMA

La micrografía anterior muestra la vista general de la superficie de fractura criogénica de la sección central de la probeta halterio de R-PET/HDPE/GMA y R-PET/LDPE/GMA. Se aprecia dos zonas con rugosidad diferente (delimitadas por las líneas segmentadas) atribuido al típico gradiente morfológico “piel-núcleo” que se obtiene en piezas moldeadas por inyección como consecuencia del patrón de flujo tipo fuente [6]. Se aprecia también que la proporción de “piel” respecto al espesor de probeta es significativamente menor en el sistema R-PET/LDPE/GMA. Si bien no se muestra en la presente memoria, la situación se repite para las muestras tomadas de la placa.

Una observación detallada de las zonas de piel y de núcleo tanto de las probetas halterio como de las placas se presentan en las figuras 6.1.3 a 6.1.7. Tal y como se aprecia, se está en presencia de un sistema bifásico, compuesto por una fase continua (matriz) de R-PET y partículas esféricas más o menos distribuidas de fase poliolefínica. Esta situación es de esperar dado el carácter inmiscible de las mezclas.



Los tamaños de partículas dispersa así como su número son menores en las zonas externas de las probetas. Es de recalcar que son estas zonas donde durante el llenado de cavidad se presente el mayor grado de cizallamiento del fluido, por lo que cabe esperar mayores grados de rupturas de los filamentos de poliolefinicos. Por otra parte, al poseer el R-PET una menor viscosidad que las poliolefinas se presenta una difusión del mismo hacia estas zonas.

Un aspecto a destacar es que los tamaños de partícula de segunda fase son menores en las placas que en las probetas. Al tener un menor espesor las placas el campo de cizalla a la que está sometido el fluido es superior, por lo que se ve favorecido los mecanismos dispersivos del mezclado.

En general, los tamaños de partículas son inferiores en los sistemas R-PET/LDPE/GMA. Situación que cabe esperar si se considera el comportamiento reológico de los sistemas involucrados. En un trabajo previo las curvas reológicas de los polímeros involucrados fueron determinadas. De acuerdo a este, y en las condiciones de procesamiento empleadas, el R-PET presenta un comportamiento prácticamente newtoniano con una viscosidad inferior al de las poliolefinas empleadas. Este hecho condiciona el grado de dispersión que se puede generar en la mezcla, ya que al tener la matriz una menor viscosidad, el campo de cizalla que se genera alrededor de la fase dispersa puede no ser elevado, disminuyendo el grado de dispersión que puede alcanzar. Ahora bien, de las poliolefinas empleadas, es precisamente el LDPE LUPOLEN H1800 la que presenta una menor viscosidad, por lo que cabría esperar un mayor grado de dispersión (menor tamaño de partícula de fase dispersa) con este sistema.



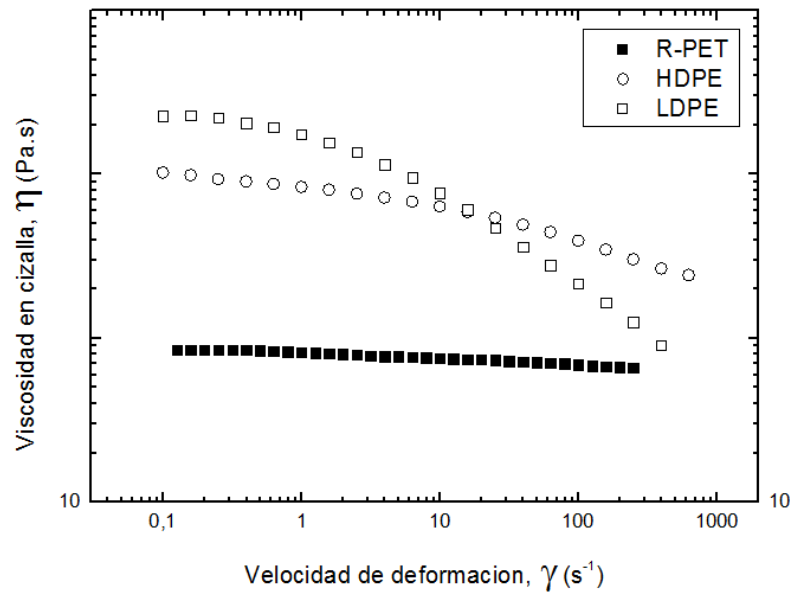


Figure 5.1.52: Graficas del comportamiento reológico de los sistemas involucrados

Un aspecto que llama la atención es el alto grado de cavitación observado en ambos sistemas de mezclas, sobre todo en la zona central. Esto marca una primera evidencia que el EGMA empleado no es todo lo efectivo que se esperaba como agente compatibilizante.

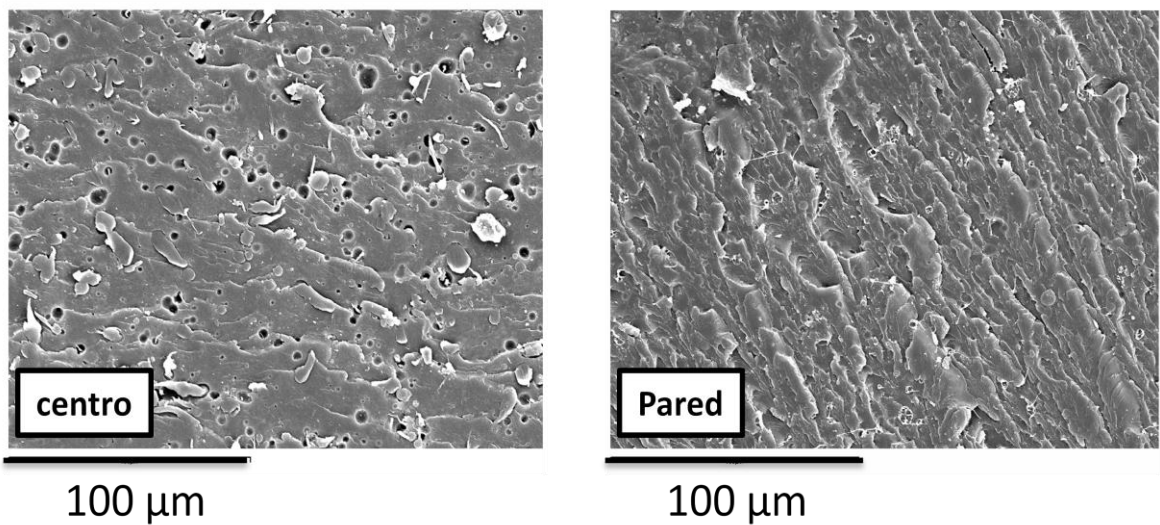


Figura 5.1.53: Superficies de fractura de la zona central y extremo de las probetas de halterio de R-PET/HDPE/GMA.



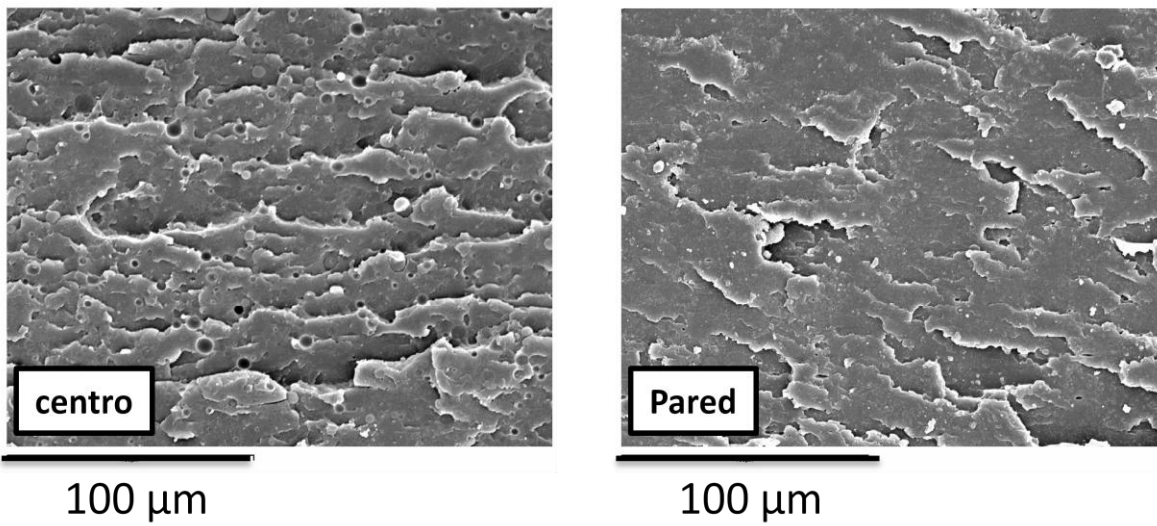


Figura 5.1.54: Superficies de fractura de la zona central y extremo de las probetas de halterio de R-PET/LDPE/GMA.

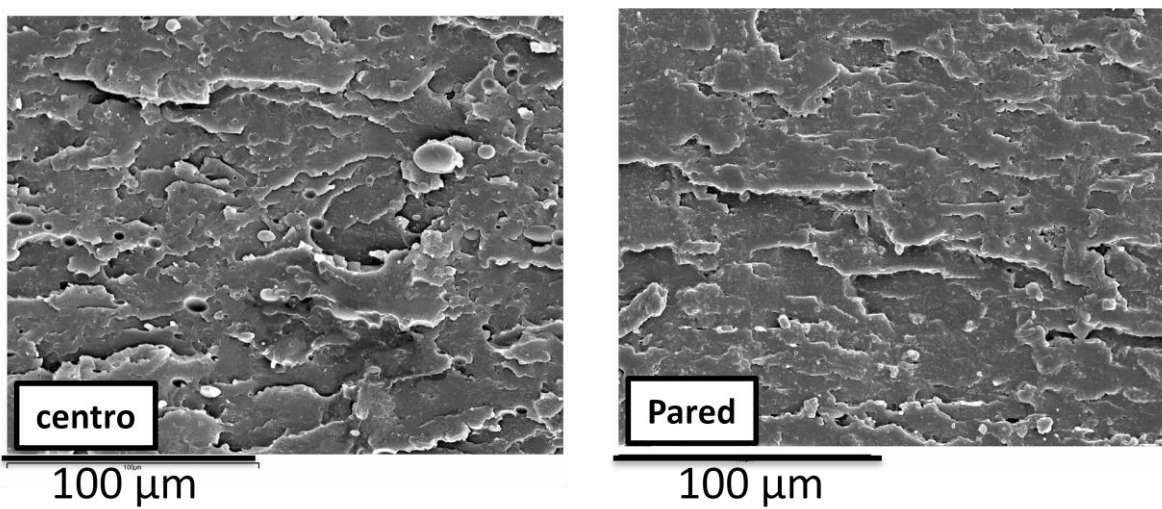


Figura 5.1.5: Superficies de fractura de la zona central y extremo de las placas de R-PET/HDPE/GMA



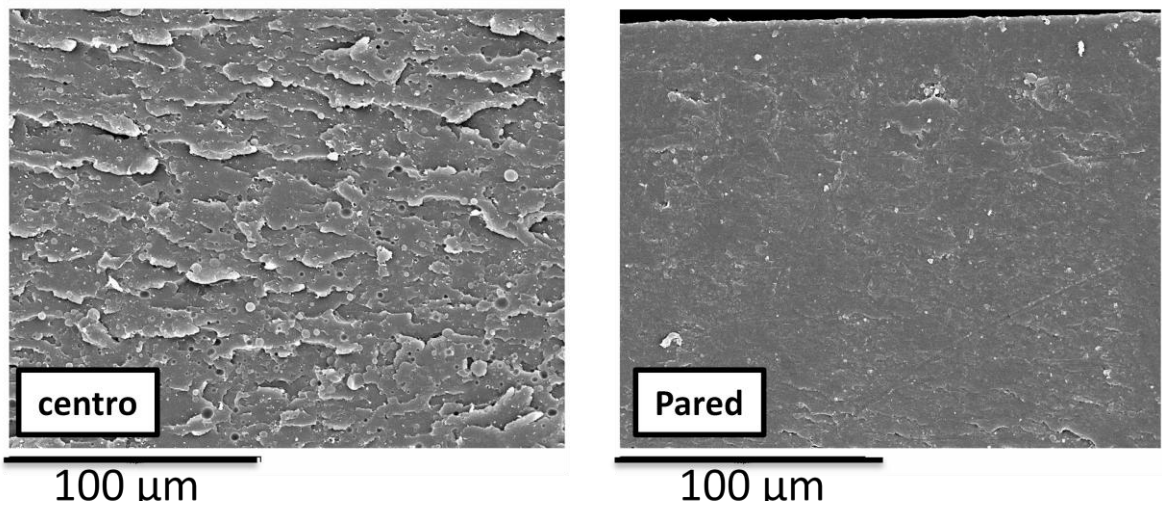


Figura 6.1.5: Superficies de fractura de la zona central y extremo de las placas de R-PET/LDPE/GMA

Si bien las micrografías muestran en general partículas esféricas, se puede apreciar en la zona central de las placas la existencia de filamentos de fase poliolefínica de sección ovalada como la que se muestra en la figura 6.1.5 y 6.1.6. Esta configuración morfológica es de esperar dado el alto grado de biaxilidad a la que está sometido el fluido en las cavidades del molde placa.

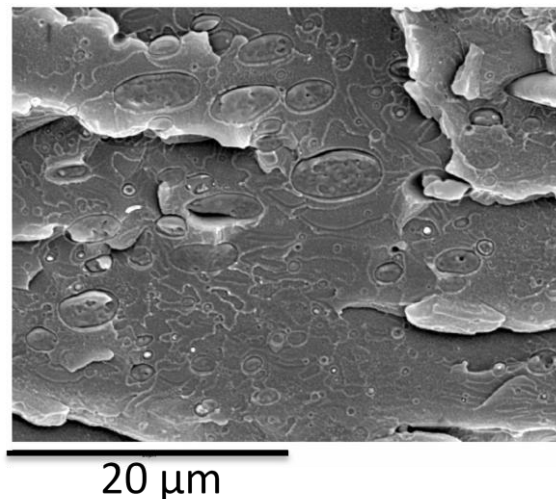


Figura 6.1.6: R-PET/LDPE/GMA- zona central placa, detalle



6.2. Propiedades térmicas

El estudio de las propiedades térmicas cubrió los aspectos siguientes:

- Evaluación del comportamiento de cristalización y fusión de los polietilenos sin y con copolimero, el efecto del tipo de procesamiento aplicado y/o la geometría obtenida sobre el R-PET y el efecto de la adición de una fase poliolefina, llevado a cabo por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Evaluación del aspecto térmico después un tratamiento térmico de las tres mezclas, llevado a cabo por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- Identificación de relajaciones térmicas como la transición vítrea y transiciones secundarias de las mezclas de R-PET con polioléfinas por medio de DMTA.

6.2.1. Efecto de la adición del copolimero (GMA) con el polietileno:

Antes de empezar el estudio de las mezclas con el R-PET, estudiaremos el comportamiento del copolimero con la grana de HDPE y LDPE. Por eso, realizaremos cuatro estudios de DSC, por un lado, estudiaremos la grana de LDPE/GMA y de LDPE, y por otro lado la grana de HDPE/GMA y de HDPE.

Tabla 6.2.1.1: propiedades características determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las mezclas de LDPE/GMA, LDPE y HDPE/GMA, HDPE estudiados sin tratamiento térmico.

tratamiento	transición	LDPE		HDPE	
		sin GMA	Con GMA	sin GMA	Con GMA
Segundo Calentamiento	T_m (°C)	108.6	113.2	133.8	139,9
	ΔH_m (J/g)	105.2	85,5	187	138,1
	$X_{c,m}$ (%)	36.5	30	65	48
Enfriamiento	T_c (°C)	92.8	94,5	116.6	117,4
	ΔH_c (J/g)	101.4	90,2	187	155,3



	$X_{c,c}$ (%)	35.2	31	65	54
--	---------------	------	----	----	----

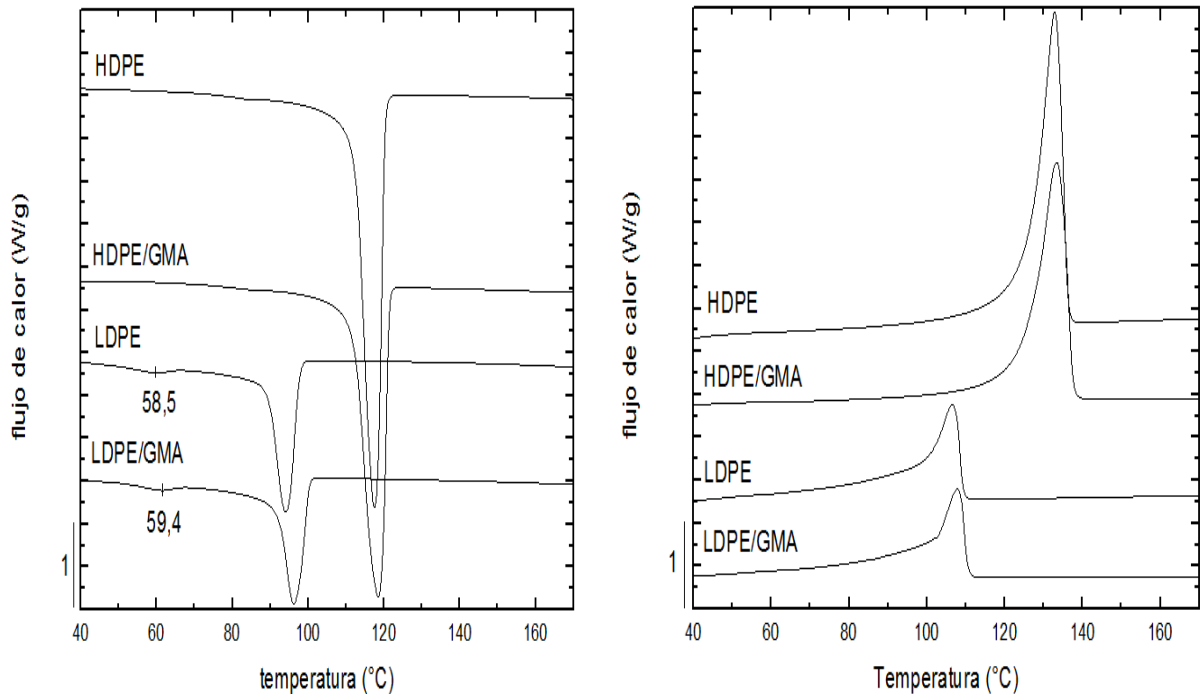


Figura 6.2.1.1: Termogramas de enfriamiento (izquierda) y de subsiguiente calentamiento (derecha) de mezclas de LDPE/GMA, LDPE y HDPE/GMA, HDPE, realizados a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los valores adyacentes a los termogramas indican la posición de los picos en $^{\circ}\text{C}$.

Durante el primer estudio, enfriamiento, podemos ver, gracias a la figura 6.2.1.1 de la derecha, que el copolímero influye sobre la temperatura de cristalización enfrió del LDPE. Con el copolímero, esta temperatura es mayor. Tenemos 94.5°C en vez de 92.8°C . Podemos ver la variación de la temperatura durante el enfriamiento, porque es en esta parte donde observamos un cambio en la velocidad de cristalización debido a la división de las cadenas. Por otro lado, parece que la presencia del copolímero no afecta al HDPE. Además, la entalpía de cristalización es menor cuando añadimos el copolímero.

Hemos podido observar la aparición de dos señales endotérmicas secundarias inferiores a la $T_{c,c}$, alrededor de 59.4°C y 58.5°C por las mezclas de LDPE y LDPE/GMA, que represente la cristalización enfrió de la fase la menos estable del material LDPE. Esta parte representa la cristalización de las cadenas cortas con más defectos.



Ahora, durante el segundo calentamiento, deducimos de la figura 6.2.1.1 de la izquierda, que el copolimero hace disminuir la temperatura de fusión de los dos polietilenos y que la entalpía de fusión es mayor sin copolimero.

Así pues, podemos concluir que el copolimero influye sobre el aspecto térmico de los dos polietilenos. La adicción de este copolimero reduce la entalpía de fusión y de cristalización, ya que reduce, de manera directamente, el grado de cristalinidad de los dos.

6.2.2. Efecto del tipo de procesamiento aplicado y/o geometría obtenida sobre el R-PET

Tabla 6.2.2.1: características de las propiedades determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las muestras de R-PET filmas, R-PET probetas y R-PET placas estudiadas sin tratamiento térmico.

Tratamiento	Transición	Parámetros	R-PET Filmas	R-PET probetas	R-PET placas
Primer calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	80,1	75,2	73,3
		T_{cc} (°C)	143,3	132,8	130,7
	enfriamiento	ΔH_c (J/g)	23,6	24,1	29,9
		$X_{c,cc}$ (%)	17	18	22
	Fusión	T_m (°C)	247,2	246,9	247,4
		ΔH_m (J/g)	32,2	40,5	39
		$X_{c,m}$ (%)	24	30	29
		X_c (%)	6	12	7



enfriamiento	Cristalización desde el fundido	T_c (°C)	194,1	194,5	195,3
		ΔH_c (J/g)	36,5	38,9	36,9
		$X_{c,c}$ (%)	27	29	27
segundo calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	78,7	77,8	78,7
	Fusión	T_m (°C)	247,3	246,9	247,2
		ΔH_m (J/g)	45,9	48	41,2
		$X_{c,m}$ (%)	34	35	30



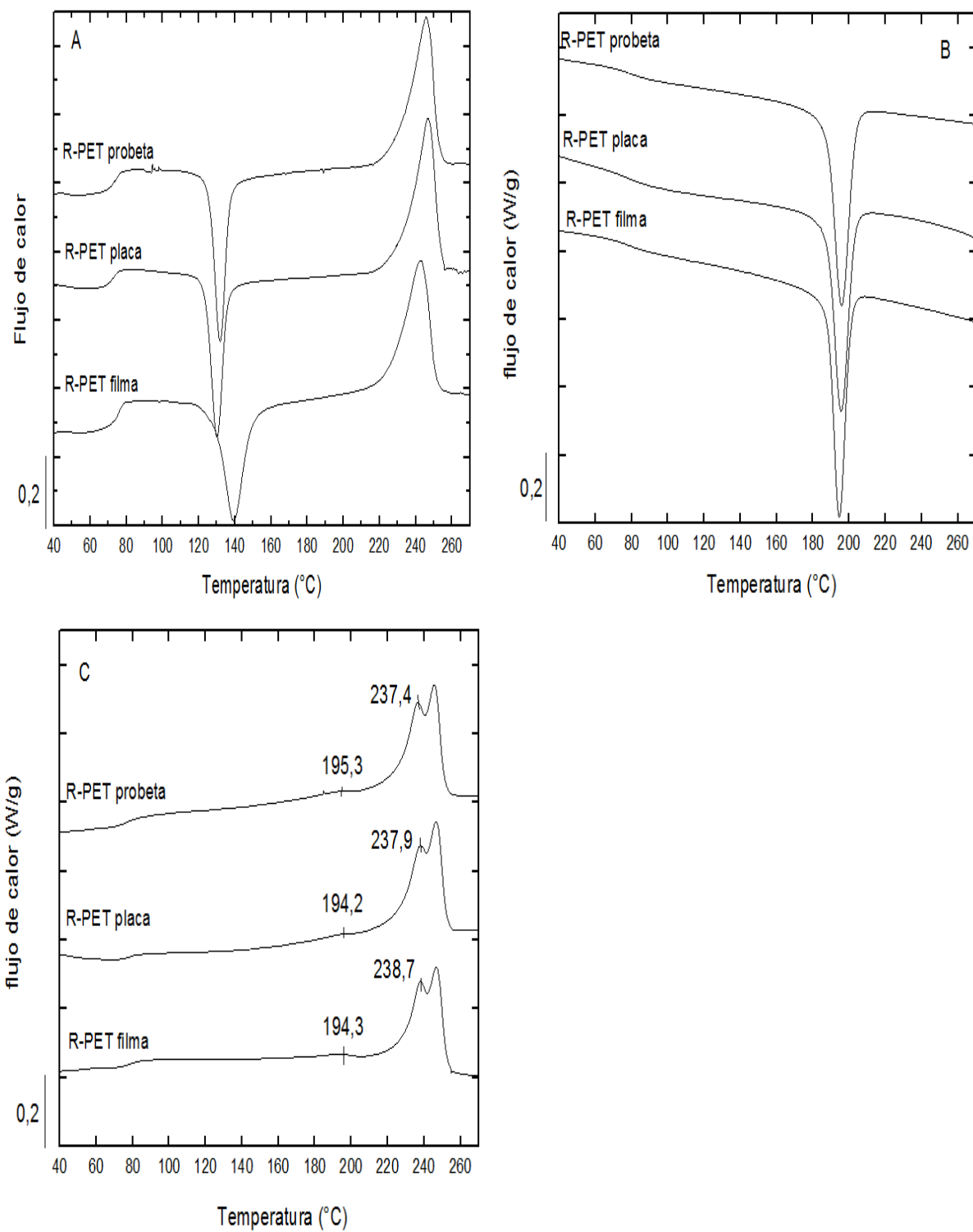


Figure 6.2.2.1: Termogramas de primer calentamiento (A), de enfriamiento (B) y de subsiguiente calentamiento (C) de mezclas de R-PET filmas, placas y filmas, realizados a una velocidad de 10°C/min. Los valores adyacentes a los termogramas indican la posición de los picos.



Antes de empezar a discutir los resultados, tenemos en esta parte dos procesos industriales diferentes. Las películas de R-PET han sido por un proceso de extrusión y por otro lado las placas y probetas de R-PET han sido por inyección después un proceso de extrusión para hacer una grana de R-PET.

Empezamos a hablar de la temperatura de transición vítrea. Gracias a la tabla 6.2.2.1, podemos ver que la transición vítrea de las placas y probetas es prácticamente igual. Pero por las películas, es un mayor. La temperatura de cristalización en frío durante el primer calentamiento, ahora cambia radicalmente para las películas de R-PET en comparación a la de las probetas o placas de este mismo material. Podemos explicar este proceso con las tensiones internas. Hay una mayor orientación de las cadenas en las películas debido a que durante la cristalización éstas disipan más energía. Es por eso que la temperatura es mayor.

Después de este fenómeno, la temperatura de fusión es igual en las tres mezclas. La variación que tenemos entre el grado de cristalinidad de las placas y de las probetas se debe a la espesor. En el caso de las probetas tenemos un espesor de 4 mm en vez de 2 mm por las placas, ya que durante el proceso de inyección las tensiones internas son mayores en las probetas.

Durante el enfriamiento y el segundo calentamiento, no hay diferencia en la tendencia del pico entre las tres. Al comparar los valores de $X_{c,c}$ del enfriamiento y $X_{c,m}$ del segundo calentamiento de las probetas y placas de R-PET, se aprecia que éste se cristaliza casi por completo durante el enfriamiento lento, suprimiendo la señal de cristalización en frío durante el segundo calentamiento. Con respecto a su fusión, destaca que tanto T_m como $X_{c,m}$ concuerdan con el rango de valores citados para este tipo de polímeros en la literatura [2]. Adicionalmente se puede observar la aparición de dos señales exotérmicas secundarias inferiores a la T_m principal y ubicadas a más o menos 194.5 °C y 247.3°C, fenómeno que ha sido ampliamente mencionado en la literatura [15] y que suele relacionarse con un proceso combinado de fusión parcial, recristalización y fusión final. Hay una variación en la distribución de los cristallitos tamaño.

En nuestro caso no hay efecto de nucleación porque no tenemos cambio en la temperatura de cristalización durante el enfriamiento. Además, la temperatura de fusión durante el segundo calentamiento es igual para las tres mezclas, ya que no hay un efecto de desarrollo de los cristales.



Para concluir este primer apartado, podemos decir que el procesamiento aplicado de extrusión o extrusión mas inyección no afecta al aspecto térmico de nuestro material. La geometría, en particular el espesor de la mezcla, podría influir sobre el grado de cristalinidad.

6.2.3. Efecto de la adición de LDPE y HDPE en el R-PET.

Tabla 6.2.2.1: características de las propiedades determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las muestras de R-PET/LDPE/GMA y R-PET/HDPE/GMA estudiados sin tratamiento térmico.

Tratamiento	Transición	valores	R-PET/ LDPE/GMA probetas		R-PET/ LDPE/GMA placas		R-PET/ HDPE/GMA probetas		R-PET/ HDPE/GMA placas	
			R-PET	LDPE	R-PET	LDPE	R-PET	HDPE	R-PET	HDPE
Primer calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	75,4	n.a	72,8	n.a	73,8	n.a	72,7	n.a
	Cristalización en frío	T_{cc} (°C)	123.8	n.a	122.5	n.a	118.8	n.a	121.1	n.a
		ΔH_c (J/g)	28,9	n.a	26,8	n.a	29,5	n.a	25,4	n.a
		$X_{c,cc}$ (%)	25,7	n.a	22	n.a	22	n.a	22	n.a
	Fusión	T_m (°C)	248	106.1	249,2	106.1	250,2	129.7	249,2	129.4



		ΔH_m (J/g)	36,2	16,3	37,5	6,8	42	1,6	34,8	19,5
		$X_{c,m}$ (%)	32	33	30	28	31	45	30	45
		X_c (%)	6	-	9	-	9	-	8	-
enfriamiento	Cristalización desde el fundido	T_c (°C)	195,1	-	196,1	-	208	-	196,6	-
		ΔH_c (J/g)	34,8	17,2	37,2	7,1	40,5	1,7	36	22
		$X_{c,c}$ (%)	31	35	30	29	30	51	31	51
Segundo calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	78	n.a	78	n.a	76	n.a	79	n.a
	Fusión	T_m (°C)	248,2	-	247,9	-	250,2	-	248,1	-
		ΔH_m (J/g)	40,6	17,2	37,6	7,1	41,4	1,9	35,6	23,4
		$X_{c,m}$ (%)	36	35	30	29	32	56	31	54



Mediante esta tabla, podemos ver que debemos prestar especial cuidado a los datos de T_{cc} de la fase de R-PET y de T_m de la fase de PE, porque cuando tomamos las temperaturas con los termogramas, observamos que hay una leve variación debida al hecho de la proximidad del pico de cristalización enfrió de la fase de R-PET y el pico de fusión de la fase de PE.

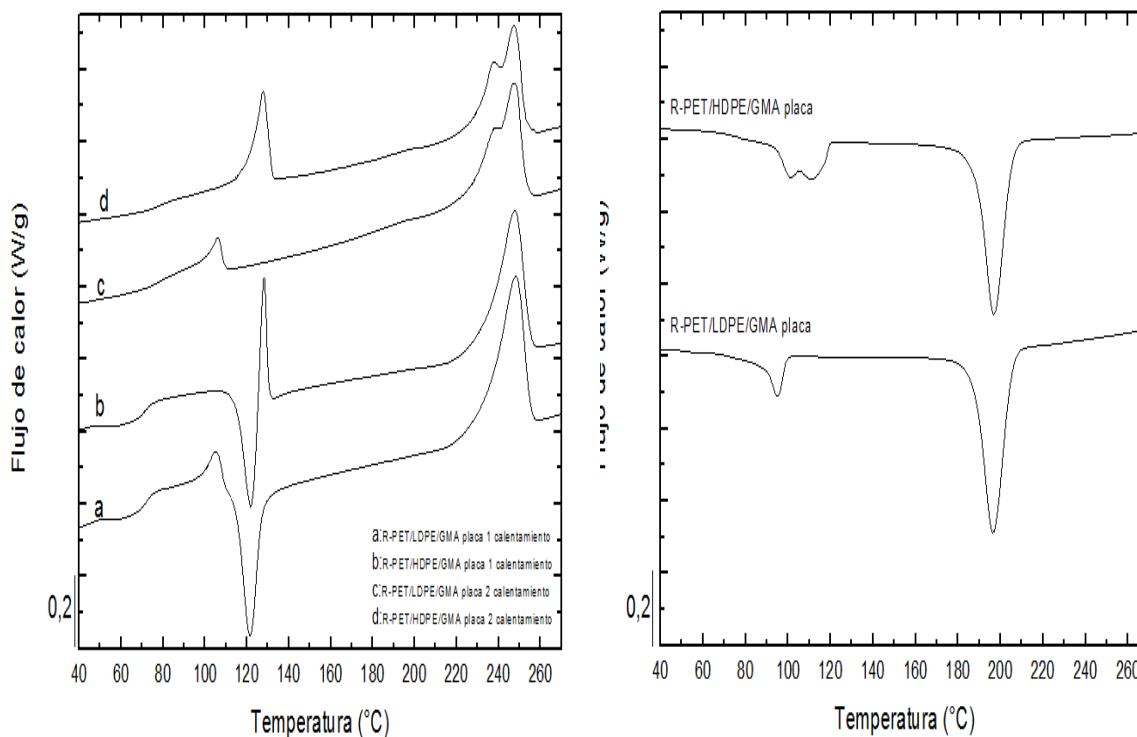


Figura 6.2.3.1: Termogramas de primer calentamiento y segundo calentamiento (izquierda), de enfriamiento (derecha) de mezclas de R R-PET/LDPE/GMA y R-PET/HDPE/GMA placas, realizados a una velocidad de 10°C/min.

En este apartado, vamos a ver que cuando añadimos una fase de HDPE/GMA o LDPE/GMA, se produce o no un cambio en el aspecto térmico de la fase de R-PET.

En primer lugar, podemos ver directamente que la temperatura de fusión durante el primero calentamiento y el segundo no varía con la presencia de una fase de poliolefinas con copolimero en comparación con los datos del R-PET solo. Siempre es igual, a más o menos 248°C.



La temperatura de transición vítrea también es igual. Así pues, la primera conclusión que podemos extraer es que la adicción de una fase poliolefina no afecta las temperaturas de fusión, de cristalización o de transición vítrea del R-PET.

Por otro lado, el R-PET sigue no mantener la máxima de facilidad a cristalizar que si no se hubiese mezclado con las poliolefinas. Éste aspecto es deducible mediante la entalpia de fusión de la fase de R-PET. En comparación con los datos de las mezclas de R-PET solo, podemos ver que las entalpias de fusión son menores con una fase de poliolefina, tanto por las probetas como por las placas. Y a ver, que no hay de diferencia entre las dos mezclas (HDPE y LDPE).

6.2.4. Efecto de la adicción de un tratamiento térmico sobre las mezclas

Tabla 6.2.4.1: características de las propiedades determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las muestras de R-PET/LDPE/GMA y R-PET/HDPE/GMA estudiados con tratamiento térmico.

Tratamiento	Transición	valores	R-PET/ LDPE/GMA probetas		R-PET/ LDPE/GMA placas		R-PET/ HDPE/GMA probetas		R-PET/ HDPE/GMA placas	
			R-PET	LDPE	R-PET	LDPE	R-PET	HDPE	R-PET	HDPE
Primer calentamiento	Vítrea	$T_{g,m}$ (°C)	74,6	n.a	80,4	n.a	72,4	n.a	78,7	n.a
	Cristalización en frío	T_{cc} (°C)	123.9	n.a	136.6	n.a	115.9	n.a	138	n.a
		ΔH_c (J/g)	-	n.a	-	n.a	-	n.a	-	n.a
$X_{c,cc}$ (%)		28,1	n.a	29,1	n.a	31,9	n.a	30,9	n.a	



Fusión	T_m (°C)	248,4	106.4	249,1	108. 5	250	129.8	250,5	130.6
	ΔH_m (J/g)	32,1	9,3	37	10,8	42,4	19,8	37	7,7
	$X_{c,m}$ (%)	26	30	31	31	36	55	29	49
	X_c (%)	3	-	7	-	9	-	5	-



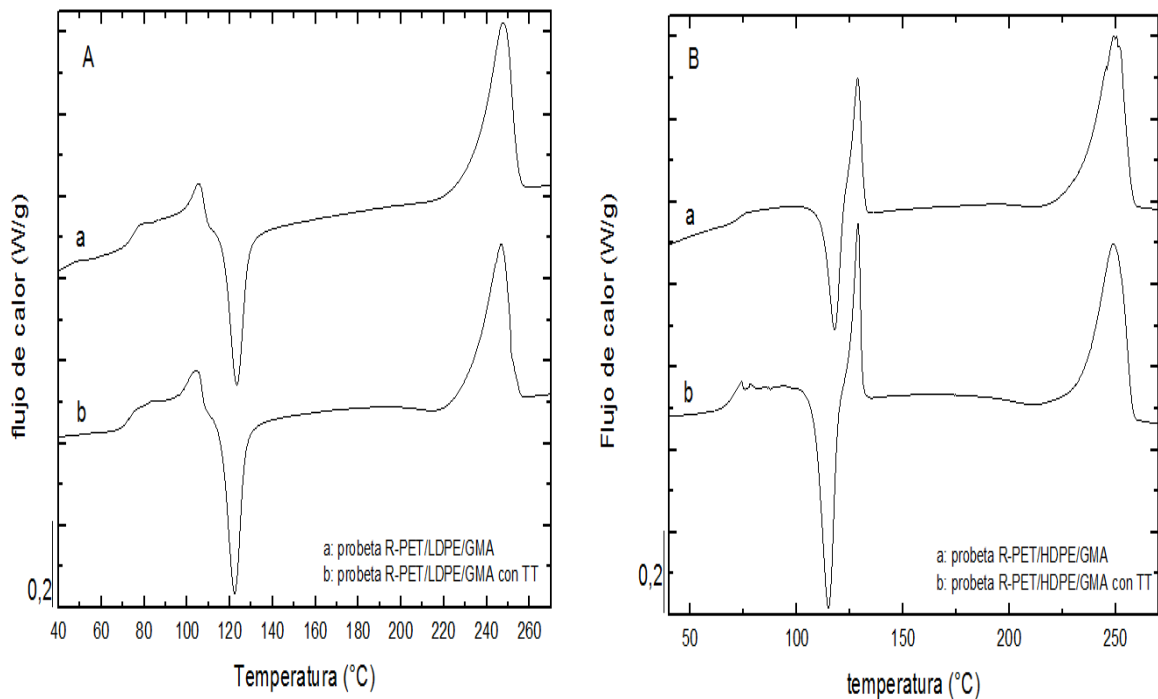


Figure 6.2.4.1: Termogramas de primer calentamiento de las probetas de R-PET/LDPE/GMA (A) y de las probetas de R-PET/HDPE/GMA (B), realizados a una velocidad de 10°C/min sin y con tratamiento térmico a 85°C durante 35 minutos.

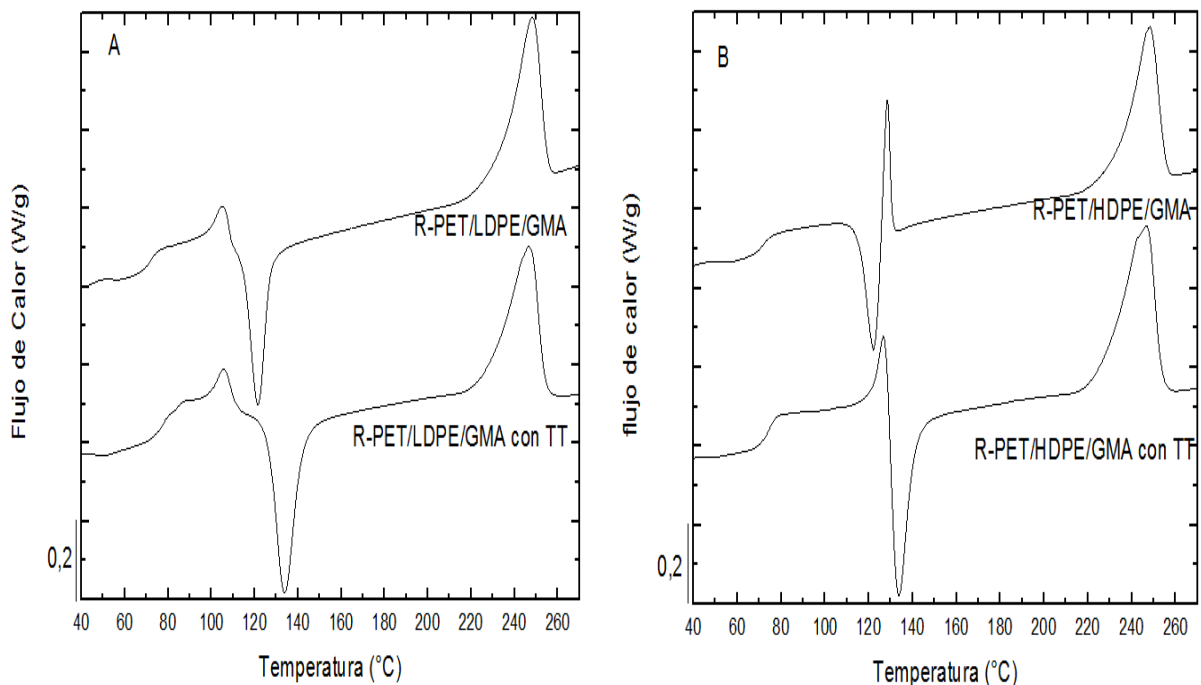


Figure 6.2.4.2: Termogramas de primer calentamiento de las placas de R-PET/LDPE/GMA (A) y de las placas de R-PET/HDPE/GMA (B), realizados a una velocidad de 10°C/min sin y con tratamiento térmico a 85°C durante 35 minutos.



En esta parte, hicimos un tratamiento térmico sobre las placas y probetas de las mezclas de R-PET, R-PET/HDPE/GMA, R-PET/LDPE/GMA. El tratamiento estaba de poner durante 35 minutos a una temperatura de 85°C nuestros tres materiales.

La primera observación que podemos hacer directamente sin analizar los datos es que durante este proceso, las placas y probetas se pandillas.

La segunda observación y análisis es que con un tratamiento térmico la temperatura de cristalización de la fase de R-PET es mayor por las placas de R-PET/HDPE/GMA como por las de R-PET/LDPE/GMA (figura 6.2.4.2). Pero por las probetas y placas de R-PET paso nada. Todos los datos son igual. Gracias a la figura 6.2.4.1, podemos ver que no tenemos de diferencia de temperatura de cristalización por las probetas de cada material.

Podemos explicar este fenómeno gracias a las tensiones internas. Con una placa tenemos muchos más tensiones internas que dentro una probeta porque las espesor de las placas es menor. Sin tratamiento térmico, hay muchas tensiones internas, hay más energía, más orientación debido al proceso de inyección que produce el pandillo durante el tratamiento. Durante este proceso las cadenas se relajan, disipan energía, pues necesitan más energía para cristalizar. La otra explicación sería que las partículas heterogéneas de HDPE y LDPE sirven de nucleante y por eso favoreceran la inmiscibilidad y separación de las fases. Pues una temperatura de cristalización mayor.

Para observar una diferencia por las probetas, podemos hacer un tratamiento térmico dos veces más largo porque tenemos un espesor 2 veces más larga.



6.2.5. Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA)

Del espectro obtenido en los ensayos de DMTA, no solo es posible obtener información sobre las transiciones térmicas del polímero, sino que también aporta detalles sobre su comportamiento mecánico en función de la temperatura dentro del rango de viscoelasticidad lineal. Dada la posibilidad de detectar la región de transición vítrea y el posible efecto que puede tener la adicción de una fase poliolefina. Además el efecto de un tratamiento térmico sobre las mezclas.

6.2.5.1. Las tres mezclas inyectadas sin tratamiento térmico

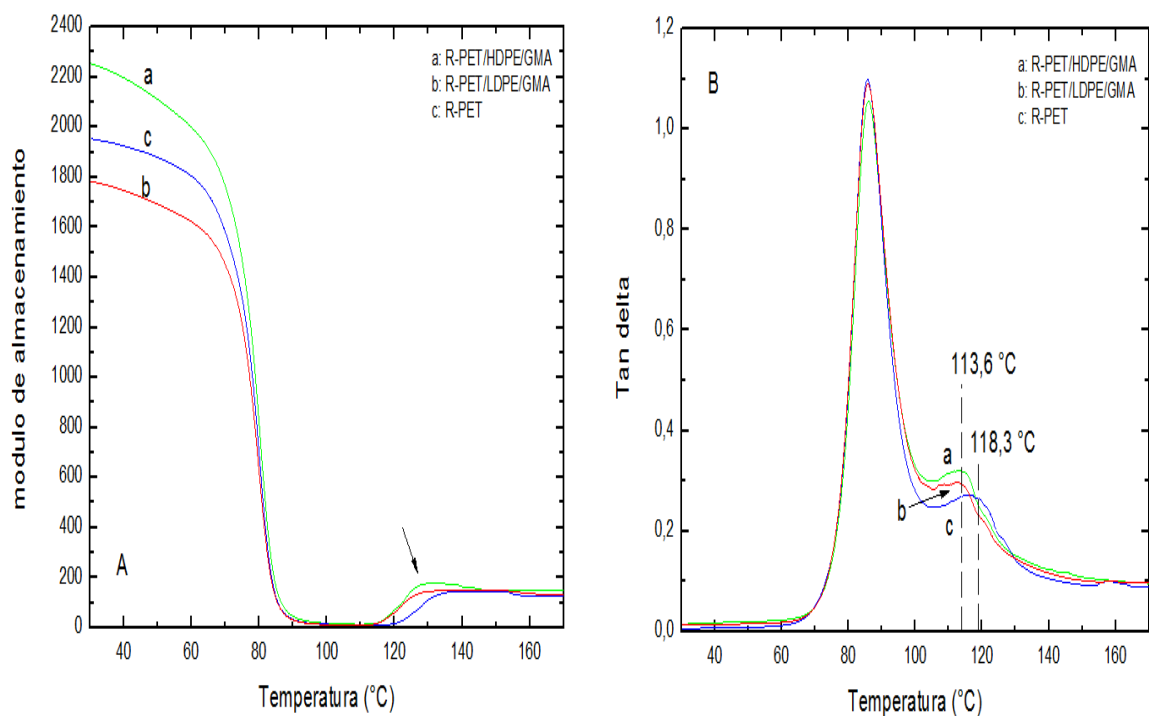


Figura 6.2.5.1: Variación del modulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (A) y la variación de tan delta en función de la temperatura (B) en muestras tomadas del centro de las placas inyectadas sin tratamiento térmico (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1Hz).

Alrededor de la temperatura ambiental (23°C), hay que tener en cuenta que estos valores de E' no pueden ser considerados como equivalentes a los determinados de forma “macro” (ensayos normalizados a tracción), ya que:

- El tipo de sollicitación mecánica es diferente. En la DMTA, tenemos un single cantiléver totalmente diferente de la tracción uniaxial.



- Las dimensiones de las probetas. Aquí, para realizar los ensayos, cortamos una parte del centro de las placas inyectadas. Los ensayos de tracción fueron realizados con probetas normalizadas de tracción con un espesor dos veces más grande que las placas.
- Los errores relativos involucrados: Los cálculos son muy dependientes de las dimensiones precisas de la muestra. Por ejemplo, un error de 1.5% en la determinación de la espesor, puede conducir a un error de 5.0% en el dato de E' . [16]
- Además en este parte, tenemos sólo un dato del módulo que corresponde a una única probeta. En el caso de los ensayos de tracción, hicimos diez ensayos sobre cada material para hacer un promedio del módulo elástico.

Gracias a la figura 6.2.5.1 **A** que representa la variación del módulo de almacenamiento versus la temperatura, encontramos una temperatura de transición vítrea igual más o menos a 80.2°C para las tres muestras.

También, podemos ver que la curva del R-PET/HDPE/GMA está encima de las dos otras al principio del estudio. Este resultado no es lógico, porque normalmente cuando añadimos una fase de poliolefinas, que son partículas mas dúctiles, el modulo es menor. Pero podemos explicar este fenómeno con el alto grado de orientación de las cadenas debido al débil espesor y a las tensiones internas en las placas.

Alrededor de los 130°C, tenemos un incremento de la señal (indicado por una flecha), que indica la cristalización enfriamiento de la fase del R-PET.

La figura 6.2.5.1 **B** represente la variación de $\tan \delta$ en función de la temperatura. $\tan \delta$ representa la proporción de energía disipada en procesos viscoelásticos.

En la zona vítrea, todas las mezclas tienen la misma temperatura de transición vítrea de más o menos 86°C. Podemos observar un segundo pico a 113.6°C en las mezclas de R-PET/HDPE/GMA, R-PET/LDPE/GMA y un segundo pico a 118.3°C en la mezcla de R-PET. Este segundo pico corresponde a la cristalización enfriamiento de la fase de R-PET. Además, la fase poliolefinica parece adelantar el efecto de cristalización enfriamiento.

Este resultado no coincide con la tendencia que observemos en los estudios de DSC. Pero con los estudios de DSC, debemos prestar especial cuidado a los datos de T_{cc} de la



fase de R-PET, porque cuando tomamos las temperaturas con los termogramas, observamos que hay una leve variación. Esta leve variación es debida al hecho de la entre el pico de cristalización enfrió de la fase de R-PET y el pico de fusión de la fase de PE.

6.2.5.2. Efecto de la adición de un tratamiento térmico sobre las mezclas

En esta parte aplicamos un tratamiento térmico a 85°C durante 35 minutos, seguido de un enfriamiento rápido en una caja de agua fría. Veremos si tenemos una diferencia en el módulo de almacenamiento cerca de 30°C, en la transición vítrea y sobre la temperatura de cristalización enfrió de la fase de R-PET.

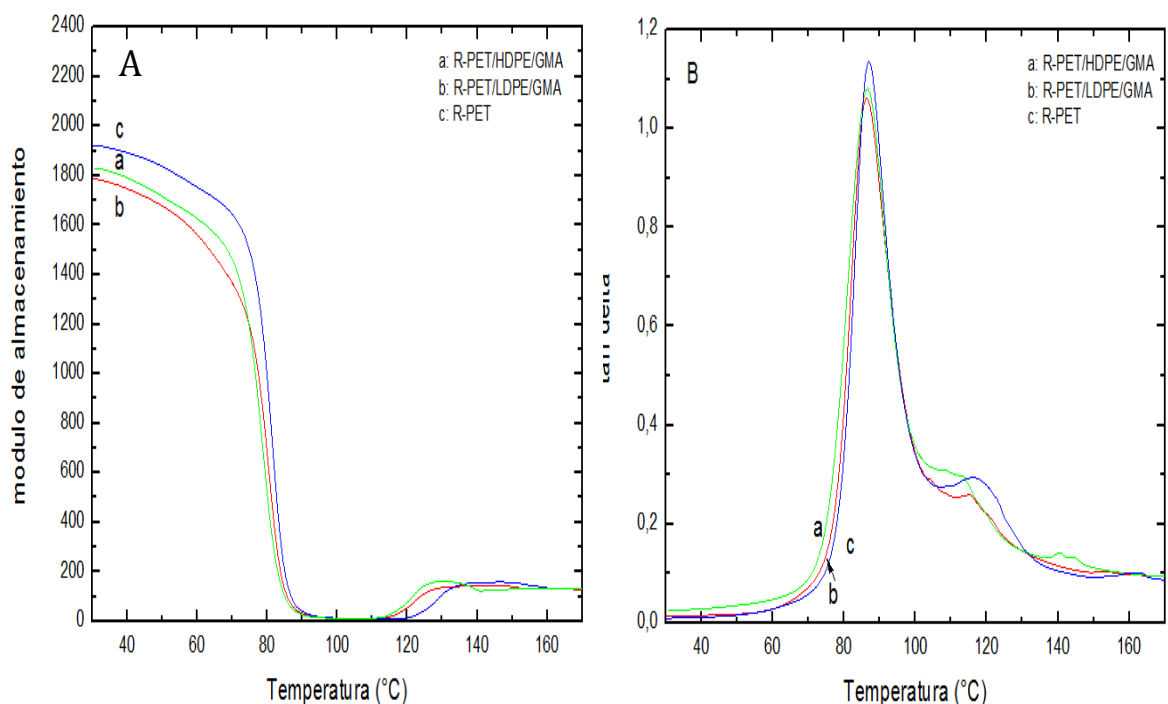


Figura 6.2.5.1: Variación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura (A) y la variación de tan delta en función de la temperatura (B) en muestras tomadas del centro de las placas inyectadas con tratamiento térmico (Velocidad de calentamiento: 2°C/min, frecuencia: 1Hz).



Tabla 6.2.5.1: características de las propiedades determinadas a partir de los termogramas obtenidos mediante las muestras de R-PET/LDPE/GMA y R-PET/HDPE/GMA y R-PET estudiados sin y con tratamiento térmico.

	R-PET	R-PET con TT	R-PET/ HDPE/GMA	R-PET/ HDPE/GMA TT	R-PET/ LDPE/GMA	R-PET/ LDPE/GMA TT
$T_{g_{\text{Tan}\delta}}$ (°C)	85,7	87	86,1	86,9	85,8	86,4
E' (30°C)	1949	1923	2250	1831	1781	1780
E' (60°C)	1799	1754	1995	1629	1625	1557
% de caída de E' (30°C)	1.3		22.9		0.1	
% de caída de E' (60°C)	2.6		18.3		4.4	
$T_{cc-\text{Tan}\delta}$ (°C)	118	117	114	114	114	114
$T_{cc-E'}$ (°C)	133	134	127	126	127	126

La temperatura de transición vítrea con y sin tratamiento térmico parece quedar igual. Estos resultados se van en la misma dirección que los resultados de DSC.

Pues, por un lado alrededor de 30°C, se normaliza la situación. Podemos ver que el modulo de almacenamiento (E') de las placas de R-PET/HDPE/GMA baja de más o menos 22.9% entre el estudio sin y con tratamiento térmico. Alrededor de 60°C, podemos ver otra vez una caída más importante del modulo E' con 18.3% de caída entre el estudio sin y con tratamiento térmico. Podemos explicar este fenómeno con la relajación de las tensiones residuales y la preorientación de las cadenas de polímero dentro estas placas.

Por otro lado este mismo modulo es casi igual por las dos otras mezclas a 30 y 60°C.

Ahora, hablamos de la temperatura de cristalización enfri de la fase de R-PET. En el estudio de DSC, decimos que cuando aplicamos un tratamiento térmico, la temperatura



de cristalización enfriamiento del R-PET aumenta. Pero debemos prestar especial cuidado a los datos de T_{cc} de la fase de R-PET, porque cuando tomamos las temperaturas con los termogramas, observamos que hay una leve variación debida al hecho de la proximidad del pico de cristalización enfriamiento de la fase de R-PET y el pico de fusión de la fase de PE. Aquí no se produce este fenómeno y podemos ver directamente la temperatura sin errores. Y llegamos a la conclusión gracias a la tabla 6.2.5.1 que cuando hacemos un tratamiento térmico, la temperatura de cristalización enfriamiento del R-PET no cambia.

6.3. Propiedades mecánicas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al evaluar las propiedades mecánicas tradicionales en muestras inyectadas.

En la siguiente tabla 6.3.1 se indican las propiedades mecánicas en tracción de las mezclas sin y con tratamiento térmico:

Tabla 6.3.1: propiedades en tracción de las probetas de R-PET, R-PET/PEBD/GMA, R-PET/PEAD/GMA sin o con tratamiento térmico (85°C) a una velocidad de 1mm/min a 23°C.

probetas	Modulo de Young (GPa)	ϵ_y (%)	σ_y (MPa)
R-PET	2.7 ±0.2	3.6 ±0.1	66.1 ±0.7
R-PET con TT	2.4 ±0.2	4.2 ±0.2	52 ±1
R-PET/PEBD/GMA	2.1 ±0.1	3.2 ± 0.2	48.7 ±0.7
R-PET/PEBD/GMA con TT	1.9 ±0.1	3.6 ±0.1	41.6 ±2
R-PET/PEAD/GMA	2.5 ±0.1	0.8 ±0.2	25 ±5
R-PET/PEAD/GMA con TT	2.3 ±0.1	0.9 ±0.2	21.4 ±4



Por las probetas de R-PET/HDPE/GMA con o sin tratamiento térmico la deformación y la tensión de cedencia corresponden directamente a las de fractura. Por estas probetas no tenemos de parte plástica.

Antes de empezar el estudio, podemos ver directamente que cuando hacemos un tratamiento térmico, el Modulo de Young y los estrés de cedencia son menor. Por otro lado, las deformaciones aumentan.

6.3.1. El Modulo de Young

El modulo de Young nos da una idea de la rigidez del material y refleja la relación entre la tensión y deformación en el rango elástico.

En esta parte, no podemos comparar el Modulo de Young de nuestro PET reciclado con un dato de la literatura porque no sabemos el número de veces de reprocesamiento de este R-PET. Y acuerda con la literatura, normalmente las propiedades mecánicas cambian con el número de reprocesamiento. [12].

Cuando realizamos un ensayo de tracción, en primer lugar empezara a deformarse la fase amorfa del material porque es la peor ordenada y ofrece una menor resistencia a la tensión aplicada. Cuando aplicamos un tratamiento térmico sobre las probetas, El modulo de Young baja de más o menos 300MPa para cada material. Se debe al hecho que durante el proceso térmico, hay una relajación estructural. La fase amorfa ampliase para dar la posibilidad a las cadenas de reorientarse sin tensiones. Después este tratamiento, ponemos directamente las probetas en el agua fría, para fijar este conformación.

Podemos ver, que el Modulo de Young las probetas de R-PET/LDPE/GMA es menor en comparación a las probetas de R-PET. La explicación a este fenómeno es que cuando añadimos una fase de un material más dúctil, con un modulo de Young menor, la mezcla de este dos materiales, da una mezcla con un modulo de Young menor.

Los módulos de Young de las probetas de PET/HDPE/GMA sin y con tratamiento térmico están casi igual a los datos del R-PET. Podemos explicar este fenómeno directamente con el copolimero que añadimos en nuestra mezcla. En la literatura, se dice que el copolimero puede se usar con el polietileno de barra densidad pero con el polietileno de alta densidad, hay un problema de compatibilización. [4]. Además en un estudio [12] anterior se dice también que para que este copolimero tiene un buen efecto con el HDPE.



Debemos usar un proceso de extrusión más largo. Pero en nuestro caso, estaban los mismos.

6.3.2. Cedencia

La deformación a la cedencia y a la estabilización entre las probetas de R-PET y R-PET/LDPE/GMA sin tratamiento térmico son casi igual. Solo las tensiones son diferentes. Se deba al hecho del cambio de Modulo de Young. Por las probetas de R-PET es mayor. Pues la fuerza a aplicar por obtener la cedencia o la estabilización es mayor.

Cuando añadimos una proporción de LDPE, las probetas son más dúctiles. Los estreses son inferiores a los estreses de una probeta de R-PET. Porque el LDPE es un material más dúctil que el R-PET. Y su presencia influencia el comportamiento en tracción.

Pero cuando hacemos un tratamiento térmico, hay un cambio de comportamiento. El desplazamiento a la cedencia y a la estabilización no son igual, pero al otro lado, tenemos siempre la ductilización de las probetas.

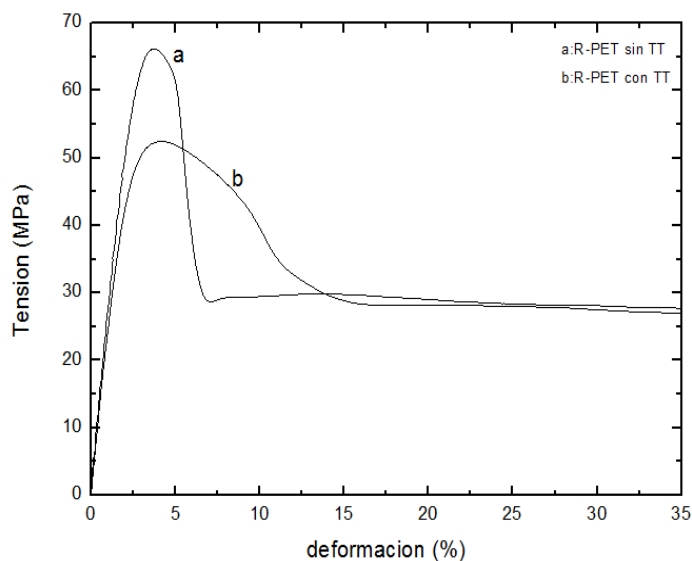


Figure 6.3.2.1: Curvas típicas de tracción de las probetas de R-PET sin o con tratamiento térmico y las fotos de las probetas de tracción sin (A) y (B) con tratamiento térmico después del ensayo a una velocidad de 1mm/min.



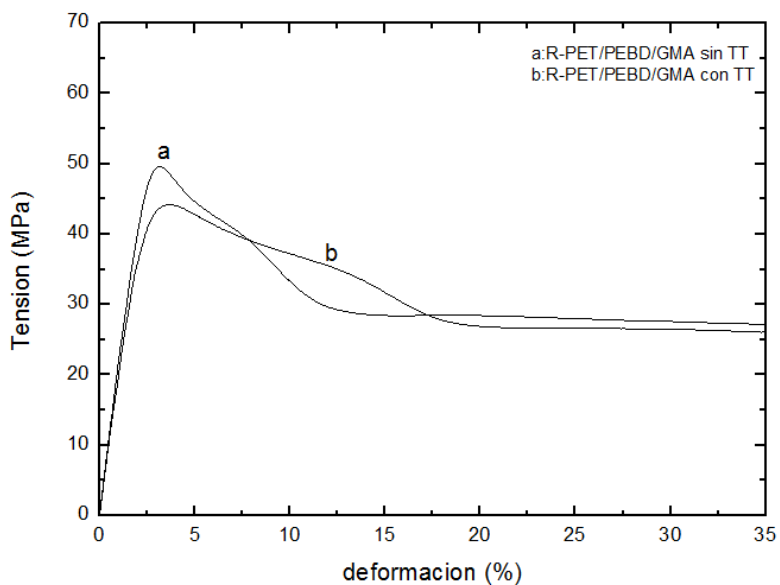


Figure 6.3.2.2: Curvas típicas de tracción de las probetas de R-PET/LDPE/GMA sin o con tratamiento térmico y las fotos de las probetas de tracción sin (A) y con (B) tratamiento térmico después el ensayos a una velocidad de 1mm/min.

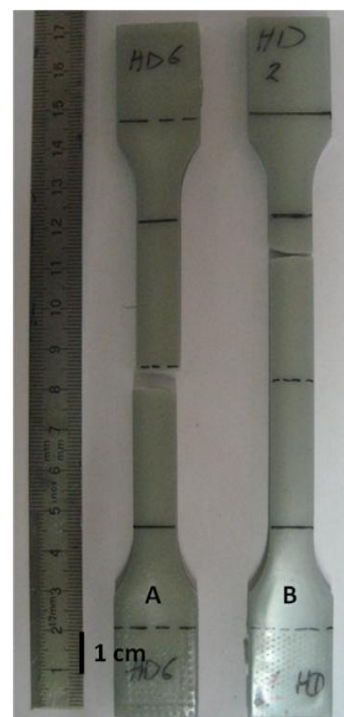
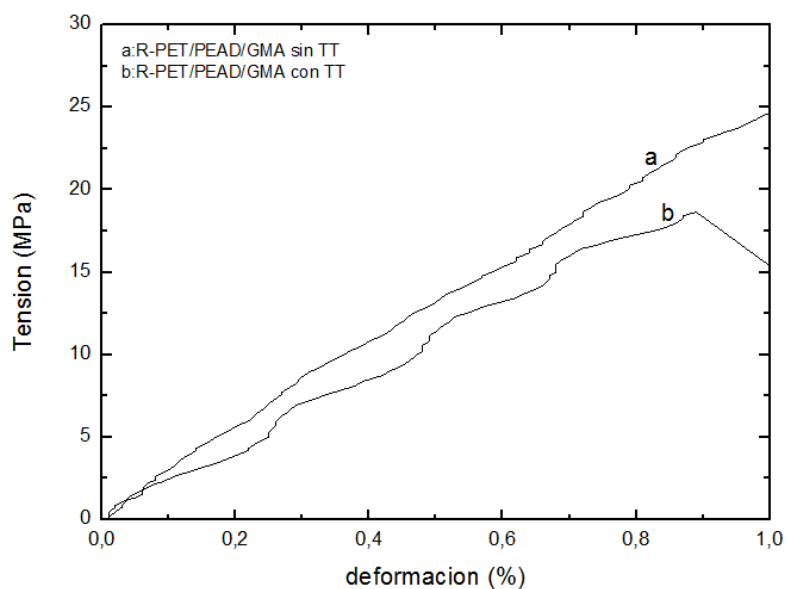


Figure 6.3.2.3: Curvas típicas de tracción de las probetas de R-PET/PEAD/GMA sin o con tratamiento térmico y las fotos de las probetas de tracción sin (A) y con (B) tratamiento térmico después el ensayos a una velocidad de 1mm/min.



Cada vez, podemos ver que la estabilización de la probeta con tratamiento térmico esta después la estabilización de la probeta sin tratamiento térmico. La probeta se ha ductilizado.

El ensanchamiento de las regiones de cedencia tras tratamiento térmico de debe al hecho de:

- La relajación de tensiones del R-PET
- La reorganización de los cristales del PEBD.

Gracias a la figura 2, podemos ver entre la deformación a la cedencia y la estabilización, el típico comportamiento de la doble cedencia del PEBD.

Por las probetas de R-PET/PEAD/GMA, tenemos un comportamiento totalmente frágil. No tenemos de parte plástica. Si hacemos o nos un tratamiento térmico, el resultado es lo mismo. La sola cosa que cambia es el estrés de ruptura porque en un caso tenemos un modulo de Young superior al otro.

Pues al final podemos concluir algo sobre el tratamiento térmico. Cuando hacemos este proceso a 85°C, el PEBD será más afectado que el PEAD, porque a 85°C el proceso de fusión de los cristales con más defectos de PEBD ha empezado. Mientras por otro lado, a 85°C, por el PEAD, hay nada. Porque su temperatura de fusión es mayor.



6.4. Análisis de la Fractura

En la presente sección se presentara un análisis de la fractura de los sistemas de mezclaspreparados, aplicado los conceptos y postulados de la Mecánica de la Fractura y con apoyada un estudio de la topología de la superficie de fractura (fotografía) por SEM.

Se presentan los resultados obtenidos al evaluar el proceso de fractura a bajas velocidades (1 mm/min) de sollicitación en geometría DDENT de las placas inyectadas, de acuerdo a los postulados de la Mecánica de la fractura Post Cendencia y aplicando la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (EWF)

6.4.1. Fractura a bajas velocidades de sollicitación: aplicación del trabajo esencial de fractura (EWF)

Tras alcanzar la completa cedencia del ligamento se inicia la propagación estable de grieta, condición necesaria que debe cumpliré para validar la aplicación de la técnica EWF [19]. El registro característico corresponde a la curva "1" de la figura 6.3.1.1.

Una evolución descriptiva de los cambios observados en la zona de proceso se presenta en la figura 6.3.1.1. Inicialmente se produce una dependencia lineal entre carga P y desplazamiento (l) que se asocia a una etapa de deformación elástica (1), seguida por una progresiva reducción de la pendiente instantánea hasta que se alcanza un máximo de carga (2), punto donde se detecta la formación de dos regiones difusas en los fondos de entalla, constituyendo el inicio la cendencia del ligamento.

Las regiones difusas crecen progresivamente en sentidos opuestos hasta encontrarse y se inicia el proceso de estricción en el interior de la zona de proceso (3). Este fenómeno, casi instantáneo, lleva asociado una caída de carga importante hasta alcanzar un mínimo relativo (4), momento en el cual las grietas empiezan a poparse de forma estable a través de la zona previamente deformada (5).

Y finalmente la ruptura del ligamento (6).



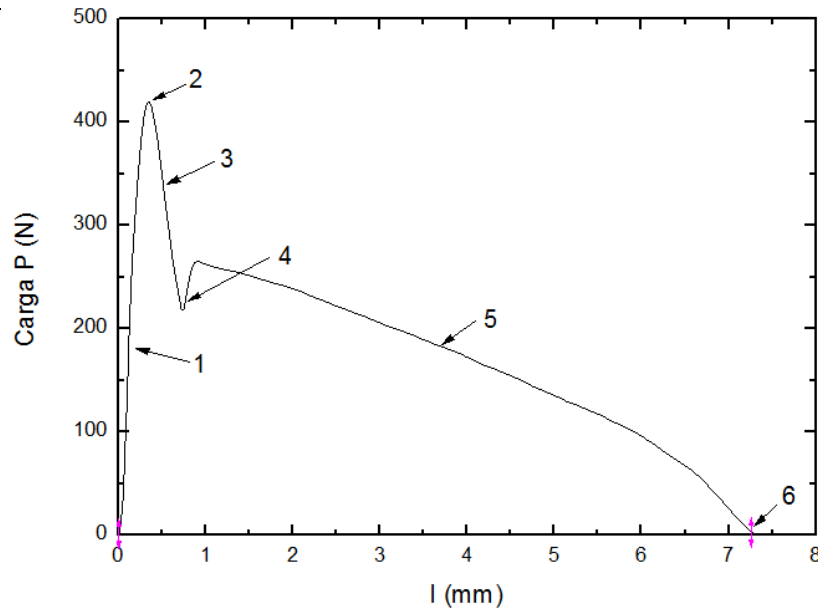


Figure 6.4.1.1: Curva típica de un ensayo de fractura para una placa de R-PET

Tabla 6.4.1.1: Parámetros de fractura obtenidos a partir de los ensayos de EWF para las tres mezclas a una velocidad de 1mm/min a 23°C

materiales	Valores obtenidos				
	βW_p (MJ/m ³)	W_e (KJ/m ²)	R^2 (W_f vs. L)	$\beta \times 10^2$	W_p (MJ/m ³)
R-PET(lamina)	11.3	39.7	0.9	7.3	154.4
R-PET (placa)	Frágil	Frágil	Frágil	Frágil	Frágil
R-PET (placa con TT)	11.6	38.8	1	12.3	94
PET/HDPE/GMA (placa con TT)	12.1	9.8	1	12.8	95
R-PET/LDPE/GMA (placa con TT)	10.6	18.4	1	9.9	107.2



6.4.2. Parámetros de fractura del polímero puro, R-PET lámina y placa sin y con tratamiento:

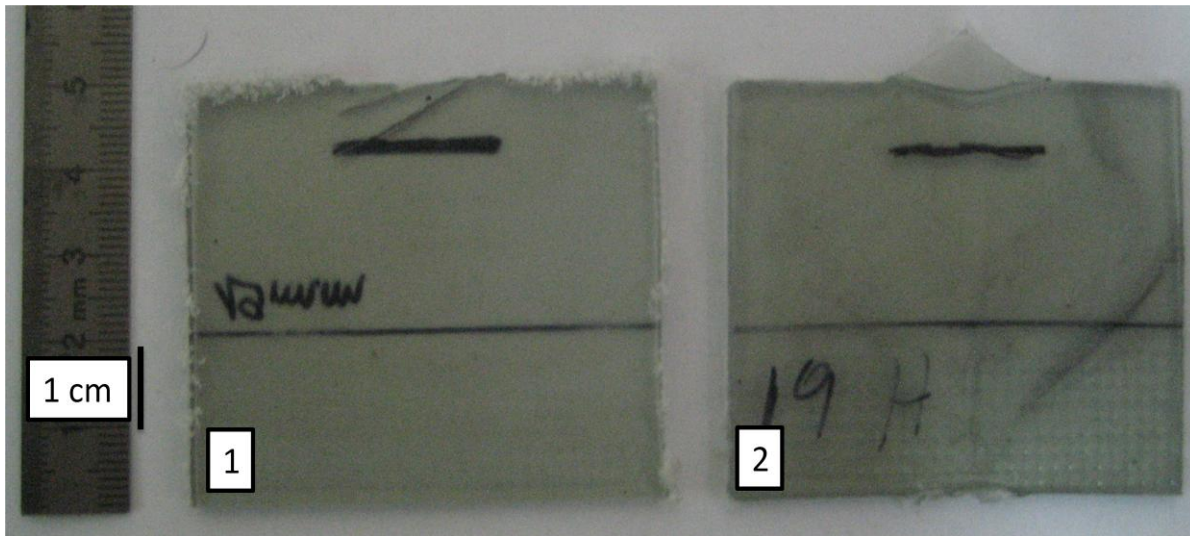


Figure 6.4.2.1: Placas de R-PET (1) sin tratamiento térmico y (2) con tratamiento térmico después un ensayo de fractura a 1 mm/min a 23°C.

La primera observación que podemos afirmar es que los datos del R-PET laminas y de las placas con tratamiento térmico son similares pero que son dos procesos de producción totalmente diferente. Por las placas de R-PET sin tratamiento térmico, estaba imposible de analizar los datos, porque el comportamiento fue totalmente frágil.

El comportamiento observado en we con la velocidad de sollicitación de 1mm/min puede ser asociado, además de con la naturaleza viscoelastica de la red de enredos moleculares, con la existencia de una microestructura semicristalina parcialmente orientada y su influencia sobre los procesos de cristalización inducida por deformación durante la estircción en la zona de proceso de fractura.

En cuanto al termino no esencial (βW_p), los valores obtenidos son típicos para muestras amorfas de PET [20]. Como consecuencia de que las muestras amorfas son capaces de efectuar un mayor “trabajo plástico” durante la fractura.

La disminución que presenta β entre las placas con tratamiento térmico y las láminas estaría indicando a un mayor grado de triaxialidad en las placas debido a su mayor espesor, limitando la disipación de energía en forma plástica.



Podemos concluir que los datos de fracturas se quedan igual por dos procesamientos diferentes. La sola cosa es que por las placas inyectadas, debemos hacer un tratamiento térmico por la relajación de las tensiones internas, sino tenemos un comportamiento totalmente frágil.

6.4.3. Parámetros de fractura de las mezclas:

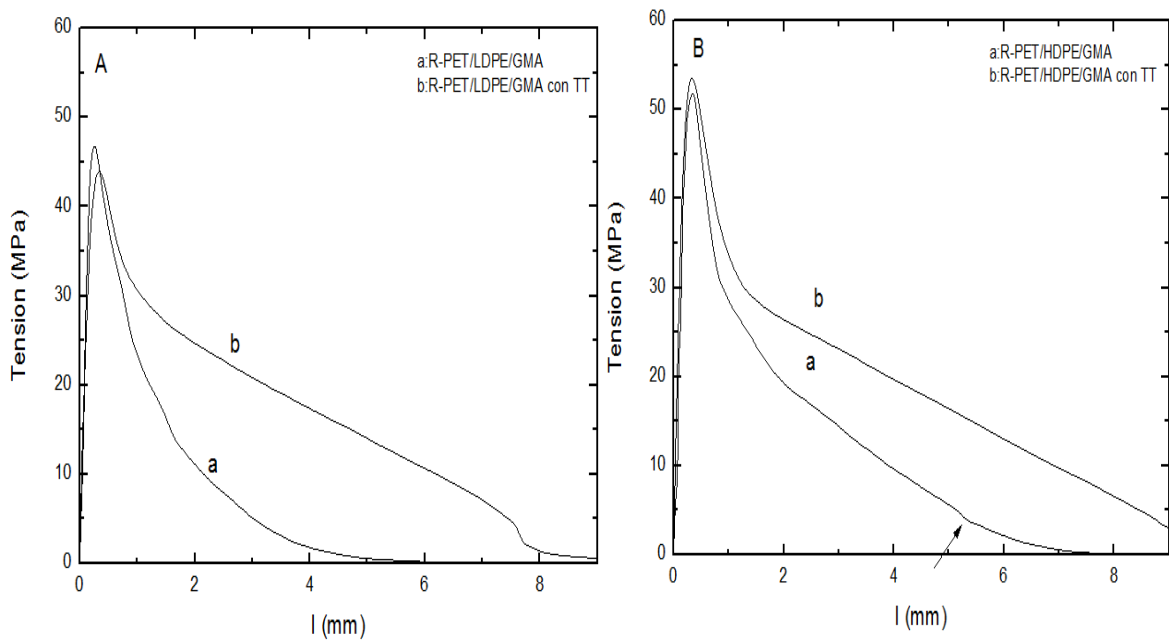


Figura 6.4.3.1: Curvas tensión-desplazamiento de los ensayos EWF para las placas de R-PET/LDPE/GMA (A) y de R-PET/HDPE/GMA (B) con y sin tratamiento térmico a 1mm/min con un longitud de ligamento de 12 mm.

Gracias a las figuras 6.4.3.1, podemos ver que:

- La tensión a la cedencia de las placas de R-PET/HDPE/GMA es mayor que por las placas de R-PET/LDPE/GMA.
- Sin tratamiento térmico las placas de R-PET/HDPE/GMA tienen una mayor resistencia a la fractura.
- Cuando aplicamos un tratamiento térmico sobre cada material, las placas tienen una mayor resistencia a la fractura.
- En la figura 6.4.3.1 B, la flecha indica que ahí el efecto de la piel empieza. Y que por los cálculos, no tomamos en cuenta la parte siguiente.



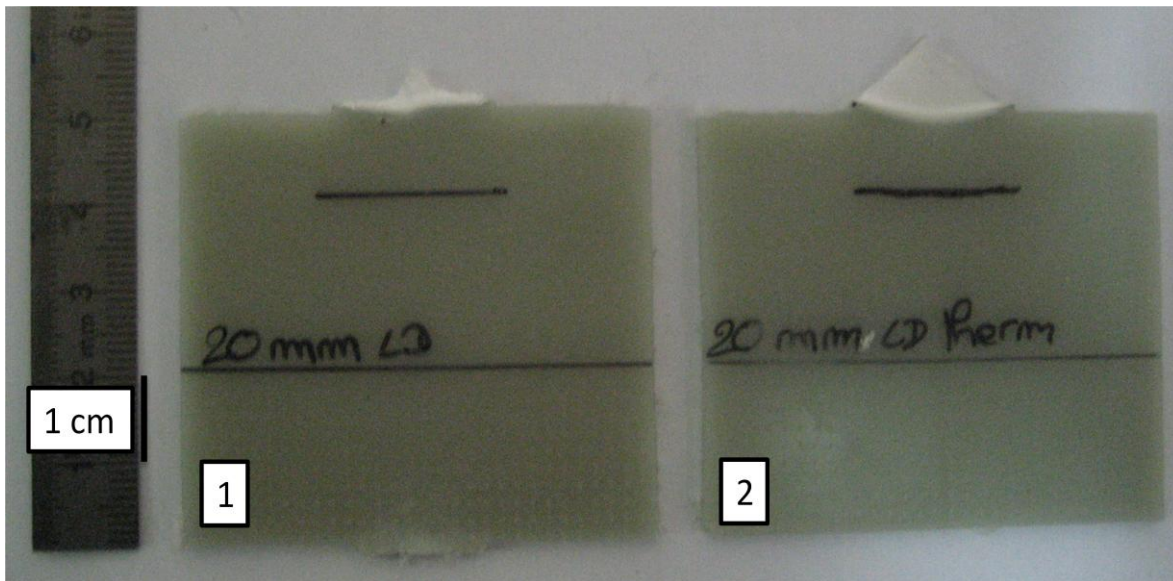


Figura 6.4.3.2: Placas de R-PET/LDPE/GMA (1) sin tratamiento térmico y (2) con tratamiento térmico después un ensayo de fractura a 1 mm/min a 23°C.

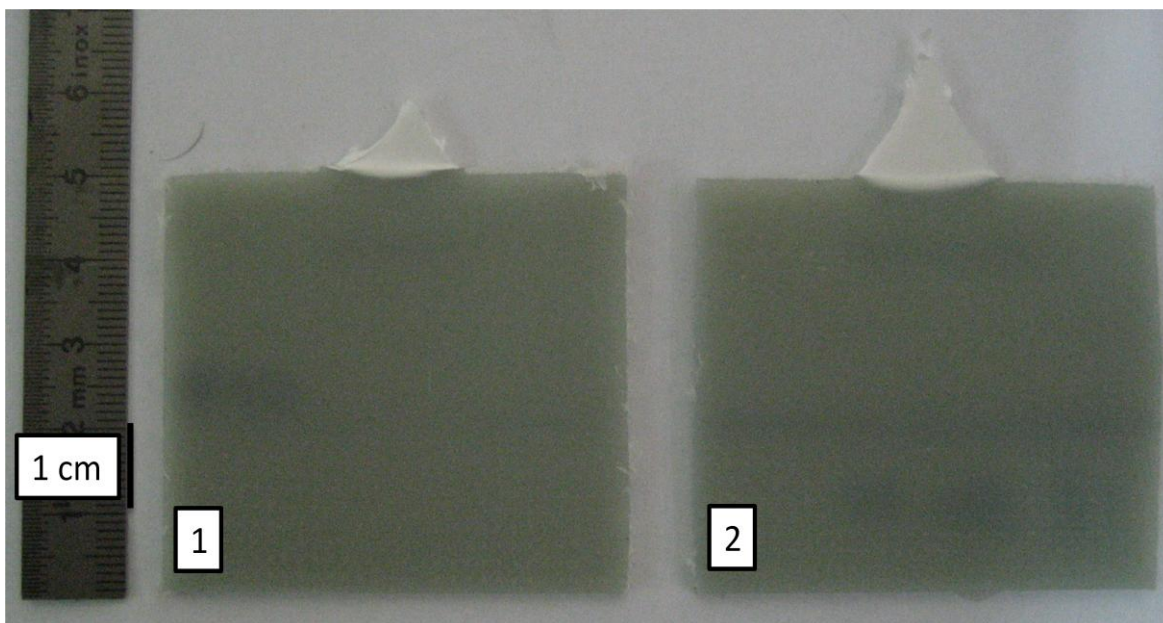


Figura 6.4.3.3: Placas de R-PET/HDPE/GMA (1) sin tratamiento térmico y (2) con tratamiento térmico después un ensayo de fractura a 1 mm/min a 23°C.



De acuerdo a los parámetros obtenidos y resumidos en la tabla 6.4.1.1 los sistemas de mezclas exhiben una disminución del trabajo esencial de fractura (w_e). El número de partículas de poliolefina es tan bajo que estas tendrían a actuar como impurezas rígidas concentradoras locales de tensiones, acelerando el proceso de propagación.

El factor β presenta una disminución con el contenido de la fase poliolefina sin tratamiento térmico. Pero cuando añadimos un tratamiento térmico, aumenta. Podemos concluir que las mezclas con tratamiento térmico son capaces de efectuar un mayor “trabajo plástico” durante la fractura. Además, este resultado es verificado con la figura 6.4.3.1. La cola representativa del trabajo plástico es mayor por las placas con tratamiento térmico.

En el caso de la fractura de las placas de R-PET/HDPE/GMA y R-PET/LDPE/GMA, tenemos una ruptura con una tendencia descrita, la fractura es de tipo fibrilar. Podemos ver esta fractura gracias a las fotografías de MEB en la parte 6.4.4.

6.4.4. Análisis fractográfico

En esta parte, se ha considerado que la caracterización morfológica de la sección central de estas, permite obtener información de utilidad para establecer deferencias entre las diferentes composiciones y su posible implicación en sus propiedades físicas, en particular, en su comportamiento mecánico.

Así, se procedió a estudiar las características morfológicas a través de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) por las placas inyectadas, en la zona donde se presentan los procesos de deformación durante la realización de los diferentes ensayos de fractura.



6.4.4.1. Placas de R-PET

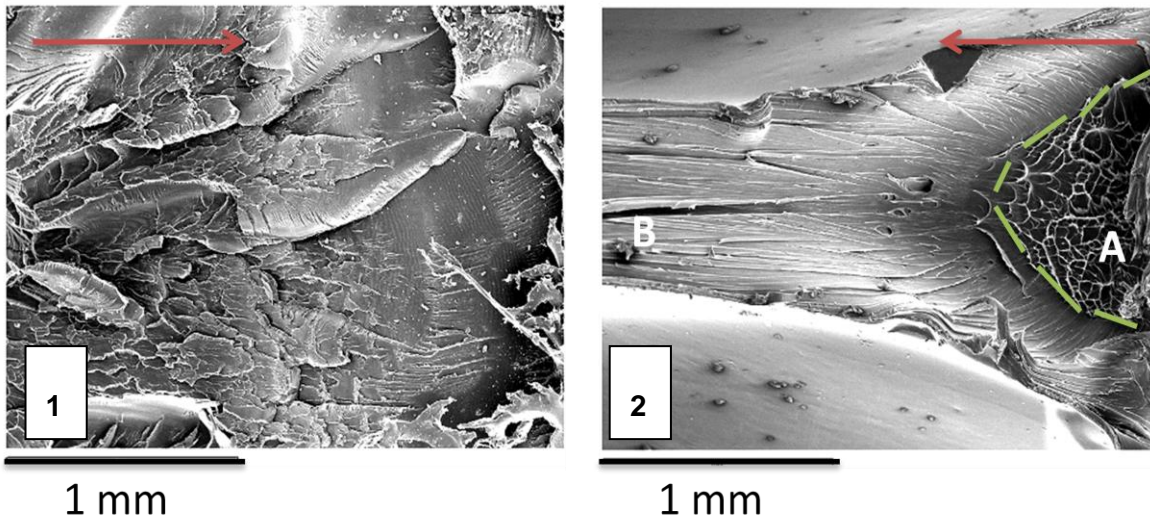


Figura 6.4.4.1.1: Fotografías de la superficies de Fractura de (1) R-PET sin tratamiento térmico y (2) R-PET con tratamiento térmico obtenidas por Micrografías SEM de sus respectivas zonas de fractura A y B. La flecha indica el sentido de la propagación de la grieta.

Para la muestra sin tratamiento térmico (Figura 6.4.4.1.1 (1)), se aprecia una superficie típica de fractura frágil con inicio controlado seguida de un propagación catastrófica en varios planos de propagación. Tras el tratamiento térmico (Figura 6.4.4.1.1 (2)) se aprecia igualmente una zona parabólica inicial de inicio de grieta (parte A), pero la misma llega a estabiliza generando una zona de flujo plástico (parte B) continuo y uniforme y un alto grado de contracción lateral.



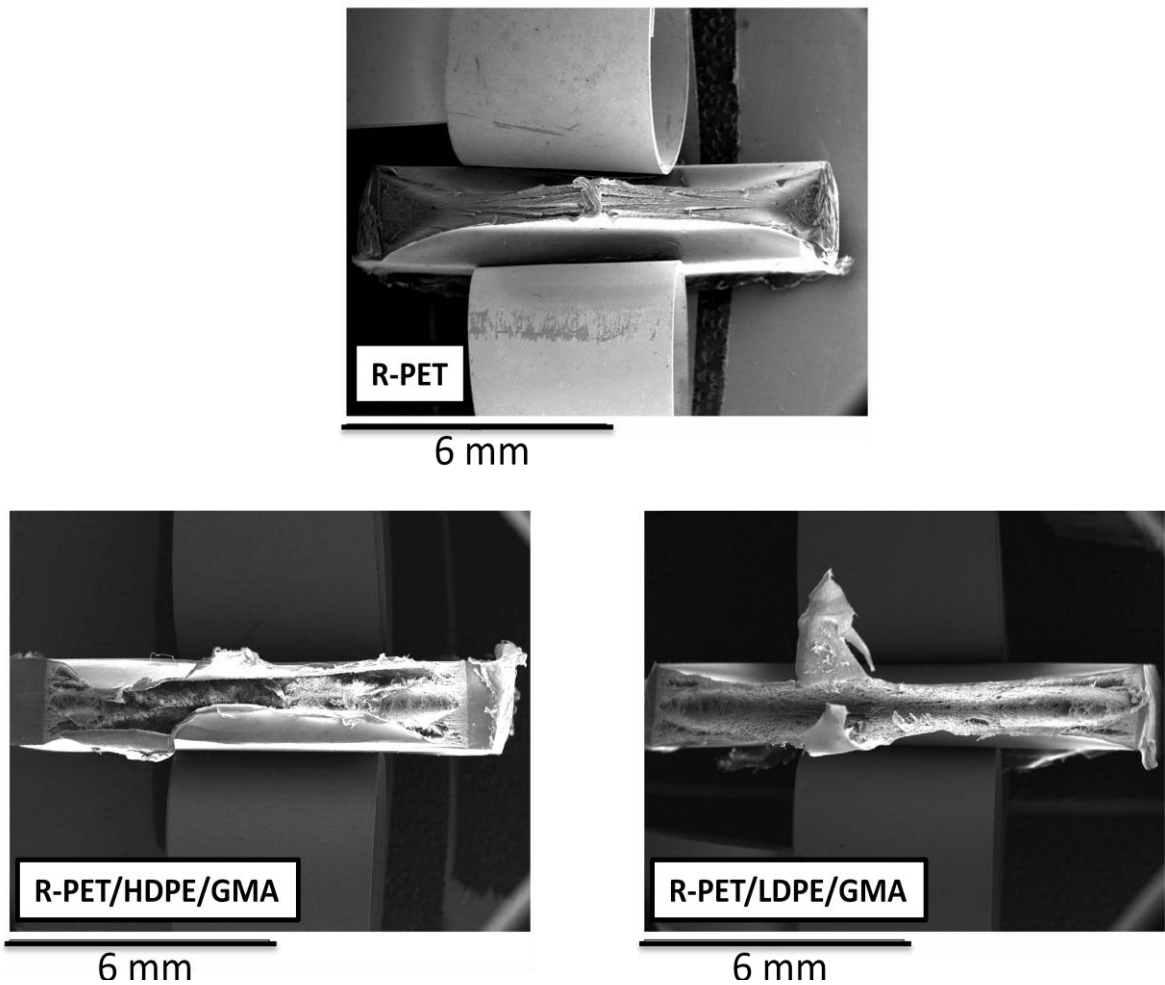


Figura 6.4.4.1.2: Aspecto global de las probetas DDENT tras el ensayo (L= 12 mm)

La figura 6.4.4.1.2 muestra la vista global de la zona de proceso tras el ensayo de las probetas DDENT. El primer aspecto que se puede apreciar es el menor grado de estricción o contracción lateral del ligamento alcanzado en las mezclas respecto al alcanzado en el R-PET, siendo mayor en el caso del R-PET/LDPE/GMA. Este hecho podría estar relacionado con el fenómeno de cavitación de partículas de fase dispersa en las mezclas. Este mecanismo contribuye a aliviar el estado triaxial local que se genera en la zona central durante la sollicitación. Dicha cavitación promueve una situación de tensión plana en la matriz (R-PET) en la región interarticular que favorece la aparición de cedencia por cizalladura de la misma.

Otro aspecto de interés es la formación de un “túnel” o “valle” en las mezclas, no observado en las muestras de R-PET. La parte A de la figura 6.4.4.1.5 muestra un valle en



una superficie de fractura y una cresta correspondiente a otra superficie. Esta parte central se llama “tensión plana pop-in” [17]. Este fenómeno se produce cuando una grieta alivia la condición de tensiones triaxial en el centro y, el interior de los túneles, mientras que los ligamentos externos están intactos. Después, se crean en los bordes una fractura en tensiones planas y unos labios de cizallar y, se crea el característico “sucking-in” en los bordes [18].

La figura 6.4.4.1.6 muestra en detalle la superficie de fractura generada en la zona central (valle o túnel) y en las laterales (picos) para la muestra R-PET/HDPE/GMA. Mientras que en el centro el grado de fibrilación y ruptura es alto, en las paredes predomina el flujo continuo de la matriz, con un menor grado de fibrilación. Esto estaría en concordancia con lo observado en el análisis morfológico, ya que en esta zona se observa una menor proporción de partículas de polietileno e inclusive con menor tamaño. Al presentar el R-PET un mejor comportamiento frente al desgarro plástico debido a su habilidad de cristalización durante la deformación esto puede ocasionaría el fenómeno de “piel” durante el ensayo.

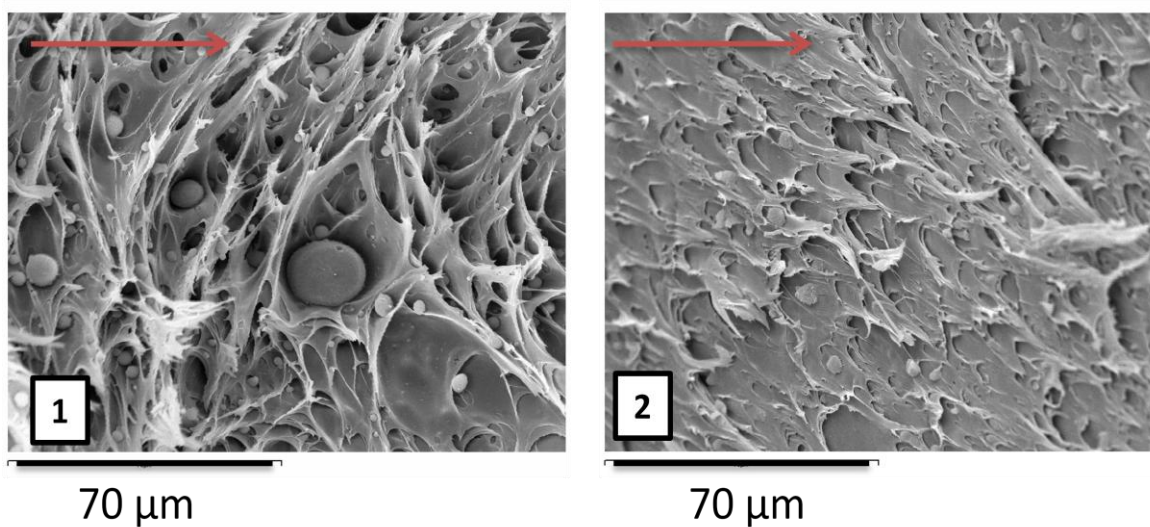


Figura 6.4.4.1.3: Fotografías de la (1) zona central de las placas de R-PET/HDPE/GMA y de la (2) parte lateral de las placas de R-PET/HDPE/GMA. La flecha indica el sentido de la propagación de la grieta.

Una observación a mayor magnificación de la zona lateral permite apreciar la existencia de partículas de polietileno con rugosidad superficial (Figura 6.4.4.1.4). Lo anterior pone de manifiesto cierto efecto adhesivo, el cual no llega a ser suficiente quizás por el tamaño de partícula. Una disminución en el tamaño de fase dispersa hace que el área



específica de interfase sea superior, por lo que el EGMA puede mostrar su acción “acoplante”. Dicha situación va disminuyendo conforme el tamaño de partícula se hace mayor (zona central).

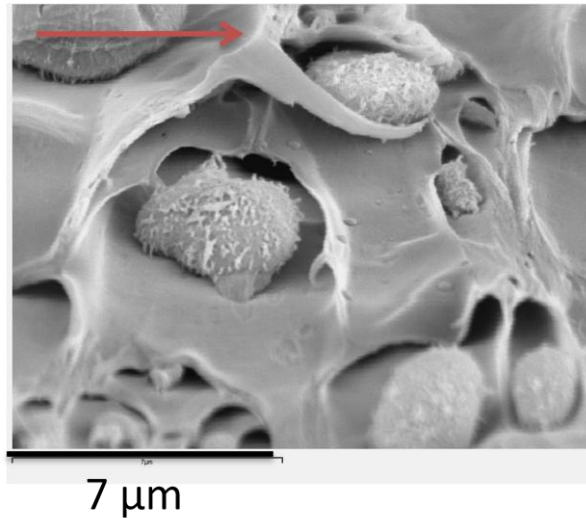


Figura 6.4.4.1.4: Fotografía de la zona lateral, detalle de una placa de R-PET/HDPE/GMA. La flecha indica el sentido de la propagación de la grieta.

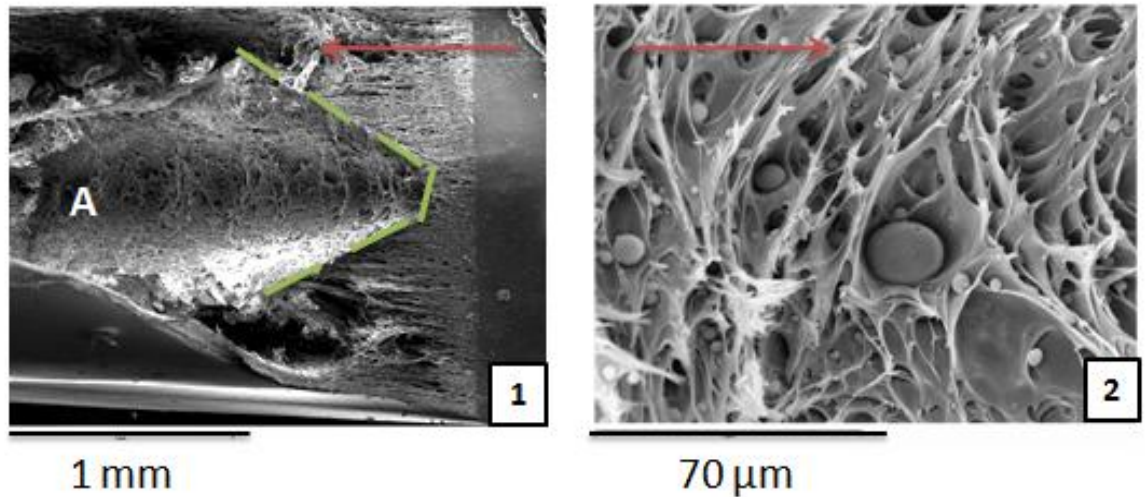


Figura 6.4.4.1.5: Fotografía de las Superficies de fractura de la zona del túnel por una placa de R-PET/LDPE/GMA. La flecha indica el sentido de la propagación de la grieta.



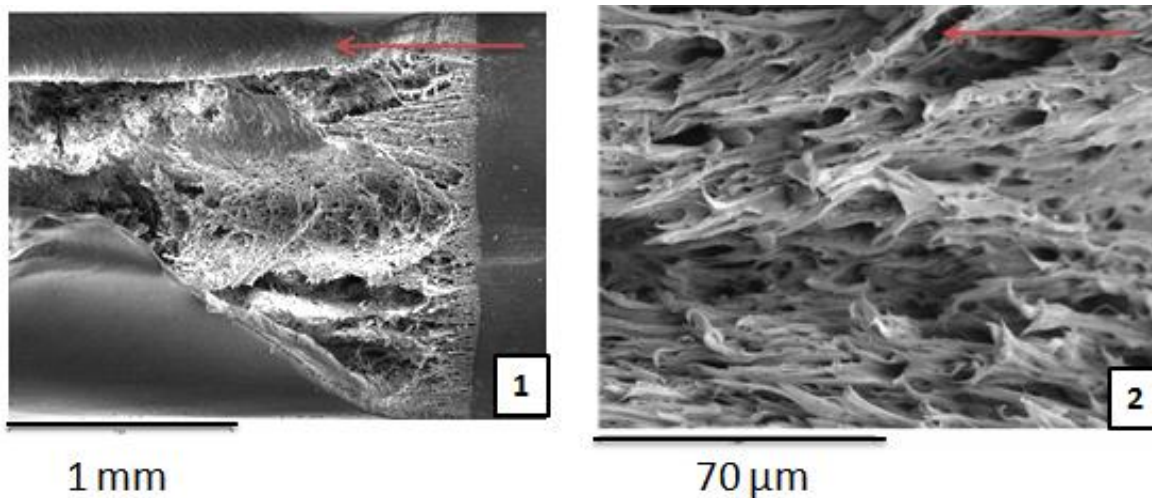


Figura 6.4.4.1.6: Fotografía de las Superficies de fractura de la zona del túnel por una placa de R-PET/HDPE/GMA. La flecha indica el sentido de la propagación de la grieta.

Las figuras 6.4.4.1.5 y 6.4.4.1.6 muestran detalles de la zona central del túnel generado en las mezclas. Ambas presentan indicios de una marcada cavitación de las partículas de fase dispersa, que como se ha dicho estaría favoreciendo los micromecanismos de deformación por cedencia por cizalladura de la matriz. Es notorio el menor tamaño de regiones cavitadas así el mayor grado de fibrilación de la matriz en el caso del R-PET/LDPE/GMA y que puede ser atribuido menor de tamaño de partícula generado.

Esta diferencia en los tamaños de las zonas cavitadas explicaría los valores obtenidos en los términos esencial y no esencial de fractura. El hecho de que el tamaño de partícula que cavita sea superior, e inclusive con mayor distancia entre estas, hace que el alivio de triaxialidad sea menos efectivo. El efecto de esta decohesión de mayor tamaño disminuye la energía necesaria para generar una superficie libre, con lo que la grieta que propaga vea favorecido su avance. De ahí que el término esencial (w_e) sea apreciablemente inferior en las mezclas R-PET/HDPE/GMA (con mayor tamaño de partícula) respecto a los otros sistemas.

De forma colateral, un mayor tamaño de partícula que cavita hace que la zona o región que tiende a disminuir la triaxialidad local se incremente, con lo que el tamaño de la zona de influencia de este fenómeno sea mayor. De ahí que el volumen de zona “dañada”



sea mayor, hecho que se evidencia al considerar los mayores valores de β obtenidos para la mezcla R-PET/HDPE/GMA comparado a los de R-PET/LDPE/GMA.

Al considerar dicho volumen (β) y determinar a partir del término no esencial (β_{wp}) el trabajo plástico disipado durante la propagación de la grieta en los planos adyacentes a la misma, se observa que las mezclas R-PET/LDPE/GMA es algo superior. Este hecho puede estar relacionado con el mayor grado de fibrilación observado (figura 6.4.4.1.5 y 6.4.4.1.6).

No obstante dichas observaciones, y considerando los resultados, respecto a R-PET el comportamiento a fractura, sobre todo en la etapa de propagación, las mezclas preparadas en este proyecto no ofrecen una mejora sustancial, siendo claro el deterioro en términos de inicio de propagación de grieta



7. PRESUPUESTO

El presupuesto de este proyecto se ha realizado tomando en cuenta que alguna empresa del sector industrial solicite hacer un estudio de estas mezclas de plástico a la universidad, y que dicha investigación es llevada a cabo por un ingeniero calificado.

Los costes del proyecto se dividen en bloques:

- **Taller de inyección:**

Utilización de máquina de inyección. Incluye el tiempo de montaje de molde, purga de material, uso de secador por aire caliente y atemperador de molde (se estiman como máximo 3 horas): **540€**

Hora adicional de uso: **150€**

	Tarifas del CCP (€)	horas	Costo total (€)
inyección	540	-	540
Hora adicional	150	12	1 800
TOTAL			2 340

- **Taller de extrusión:**

Extrusión de doble husillo

Hasta 2 horas efectivas de utilización: **270€/h**

Más de 3 horas efectivas: **210€/h**

Deshumidificador aire seco: **40€/h**

	Tarifas del CCP (€)	horas	Costo total (€)
Extrusión	210	17	3 570
Deshumidificador	40	17	680
TOTAL			4 250



- **Ensayos****Térmicos**Calorimetría diferencial de barridoMuestra inicial: **210€**Muestra adicional: **150€/muestra**

Cada serie de barrido incluye: encapsulación, primer calentamiento, enfriamiento, segundo calentamiento.

	Tarifas del CCP (€)	muestras	Costo total (€)
Muestra inicial	210	3	630
Muestra adicional	150	15	2 250
TOTAL			2 880

Análisis térmico mecánico-dinámico (DMTA)1 muestra inicial: **210€**Muestra adicional en la misma solicitud de servicio: **150/muestra**

	Tarifas del CCP (€)	muestras	Costo total (€)
Muestra inicial	210	3	630
Muestra adicional	150	3	450
TOTAL			1 080

MecánicosTracción y fracturaSerie inicial: **240€**

Serie adicional de una misma solicitud de servicio: **150€/serie**

	Tarifas del CCP (€)	Serie	Costo total (€)
Serie inicial	240	6	1 440
Serie adicional	150	24	3 600
TOTAL			5 040

Acondicionamiento de probetas

Mecanizado de probetas: **120€**

Honorarios del ingeniero calificado: **57€/h** durante 300 horas

El costo total para la realización de este proyecto, en caso de que fuera solicitado por alguna empresa al centro del plástico de Cataluña, asciende a **32 810 €**.

Son las tarifas del CCP, aprobado en Enero 2010 por M^a Lluisa MasPOCH i Ruldua, directora del CCP.



8. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

Durante la elaboración de este proyecto de investigación, se han tomado las medidas correspondientes para el cuidado del medio ambiente. Tomando en cuenta dos puntos importantes, en primer lugar, el impacto derivado durante la realización del proyecto y en segundo lugar, el impacto que conlleva en general el plástico en la naturaleza.

8.1. Impacto de la realización del proyecto.

Fueron tomadas en cuenta las medidas correspondientes durante la realización de este proyecto como: reciclaje de residuos, buen manejo de productos tóxicos, ahorro de energía durante los ensayos sin hacer un consumo excesivo de éstos.

8.2. Impacto medioambiental de los plásticos.

Los residuos son aquellos productos que ya no son utilizables por quien los generó y que usualmente se tiran a la basura. Algunos artículos de plásticos concluyen su vida de esa manera, aunque no todos. Porque muchos plásticos se utilizan cada vez más en productos de larga duración, por sus propiedades físico químicas. A diferencia de otros muchos materiales que llegan a los vertederos, los plásticos no se disuelven en el agua ni se pudren. Esto es, a la vez, una ventaja y un inconveniente. Una ventaja: porque, al no descomponerse, no liberan ningún producto nocivo; y un inconveniente: porque se acumulan sin desaparecer. Por eso, el depósito de los plásticos en vertedero no es una solución satisfactoria.

De estas elementales reflexiones, se ha llegado a la conclusión de que se debe utilizar el valor energético de los residuos de plástico o en el reciclaje.



Conclusions

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, para las condiciones de mezclado empeladas se puede establecer que la adición de fase poliolefínica en un 10% en peso usando un 10% en peso (en base a cantidad de poliolefina) de EGMA, no contribuye a una mejora significativa de las prestaciones del R-PET en piezas inyectadas.

Debido a las diferentes técnicas empleadas para establecer dicha conclusión, se considera relevante presentar conclusiones específicas de cada ámbito estudiado:

Aspectos Morfológicos

- Se confirman el carácter bifásico del sistema: partículas esféricas de poliolefina en una matriz continua de PET.
- Las piezas inyectadas desarrollan un gradiente morfológico caracterizado por una piel con un tamaño de partícula mucho más pequeño que el núcleo. Este gradiente es mucho más marcado conforme el espesor de la misma aumenta.
- En general, el tamaño de partícula en las mezclas con LDPE es menor a las de las mezclas con HDPE.
- También se detectan evidencias de baja adhesión entre las fases, siendo algo mejor para las mezclas con LDPE.

Comportamiento térmico

- Se puede considerar que en las condiciones de procesamiento empleadas para el moldeo por inyección la fase PET no genera grados apreciables de cristanilidad durante su solidificación.
- El uso de un 10% de EGMA en un 10% en peso respecto a la fase poliolefínica parece no ejercer su efecto miscibilizante ya que no se observan cambios sustanciales en la T_g ni T_m de la fase PET.
- La fase poliolefínica parece tener un efecto nucleante en la cristalización en frío del PET.

Comportamiento mecánico

- Las condiciones de procesamiento empleadas generan un alto grado de tensiones residuales ocasionando una gran fragilidad en los sistemas. Estas pueden ser aliviadas aplicando un tratamiento térmico relativamente corto.



- Con todo y el tratamiento térmico de alivio de tensiones residuales aplicados, las mezclas con HDPE mostraron un comportamiento altamente frágil como consecuencia del marcado gradiente morfológico que se genera.
- La adición de LDPE al R-PET ocasiona una disminución en el módulo de elasticidad y tensión a la cedencia.

Comportamiento a fractura: Trabajo esencial de fractura

- La adición de cualquiera de las fases poliolefinicas estudiadas disminuye de forma apreciable el término esencial (w_e) sin cambios apreciables en el término no esencial (w_{np}) respecto al obtenido para el R-PET sin modificar
- El análisis fractográfico revela que las partículas de LDPE o HDPE actúan como partículas concentradoras de tensiones que favorecen la propagación de grieta debido a su baja adhesión.
- Esa misma baja adhesión es responsable de la fibrilación de la matriz, mecanismo que contribuye a la disipación de energía en planos adyacentes al plano de propagación de grieta que contribuyen a su estabilización.

Recomendaciones

Dado los resultados “poco atractivos” que ofrece este estudio, se plantean como vía a considerar dos aspectos importantes:

- Aumento del contenido de fase poliolefinica hasta un 20 – 25 % en peso respecto al R-PET. Es probable que en estas condiciones el tamaño de partícula de fase dispersa que se genere no actúe como partículas concentradoras de tensiones.
- Aumento del contenido relativo de EGMA hasta un 25 % respecto a la fase poliolefinica. Esto podría promover una mejora en el grado de adhesión entre las fases.

Por último, y debido al gradiente morfológico que se genera durante el moldeo por inyección se sugiere extender al estudio a sistemas no inyectados, por ejemplo láminas obtenidas por extrusión-calandra.



Agraïments

En primer lugar quiero agradecer a mi tutor Dr. Orlando Santana por darme la oportunidad de presentar este trabajo y ampliar mis conocimientos en el mundo de los plasticos. A la directora del Centre Catala del Plastic, Dr. M^a Lluisa MasPOCH i Ruldua, por ofrecerme todas las instalaciones y equipamiento disponible para llevar a cabo este estudio.

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

Y por último, a todo el personal responsable y técnico de las distintas áreas del CCP, a toda la gente que contribuyó de alguna manera durante la realización de este proyecto.



Bibliografía

Referències bibliogràfiques

1. Confederación Española de Empresarios de Plásticos y Centro Español de Plásticos, “*Los plásticos: materiales de nuestro tiempo*”, 1991.
2. J.A. Brydson, “*Plastics Materials*”, editorial Butterworth, cuarta edición 1982.
3. Hellerich, Harsch, Haenle, “*Guía de materiales plásticos, propiedades, ensayos y parámetros*” editorial Hansen, Barcelona, 1992.
4. www.arkemagroup.com
5. Enrique Otero Huerta, “*Corrosión y degradación de materiales*”, Ciencias Químicas, 2001
6. Johan José Sanchez Mora, “*Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén Tereftalato) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A*”, Tesis Ph.D. Barcelona: UPC, 2003
7. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, “*Aplicación del trabajo esencial de fractura a copolímero de etileno y α -olefina de diversos porcentajes de cristalinidad y comportamientos mecánicos*”, Vol 22, N°2, 2002, 66-72
8. Johan José Sanchez Mora, “*Comportamiento Térmico y Mecánico del PET modificado con resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A*”, Thesis Ph.D, Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña, 2003
9. N.Torres, J.J.Robin, B.Boutevin, “*Study of Compatibilization of HDPE-PET Blends by adding Grafted or Statistical Copolymers*”, 2000
10. Silvia Illescas Fernandez, « *curso DMTA: Principios y Aplicaciones* », Centre Català del Plastic, Mayo 2008.
11. 11. A. Pawlak, J. Morawiec, F. Pazzagli, “*Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) and High-Density Polyethylene by Compatibilized*



- Blending.*" Journal of Applied Polymer Science, Vol 86, aceptado el 7 de Febrero del 2002.
12. M. Silva Spinace, M. De Paoli, "*Characterization of Poly(ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles*", Journal of Applied Polymer Science, Vol 80, aceptado el 16 de Junio del 2000.
13. Antonio F. Avila, Marcos V. Duarte, "*A Mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites*", Journal of Polymer Degradation and Stability, aceptado el 16 de Diciembre del 2002.
14. Miroslaw Pluta, Zbigniew Bartczak, "*Phase structure and Viscoelastic Properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates*", Poland, Italy, accepted February 2005.
15. Woo EM y Ko TY, '*A Differential Scanning Calorimetry Study on Poly(Ethylene Terephthalate) Isothermally Crystallized at Stepwise Temperatures: Multiple Melting Behaviour ReInvestigated*', Polymer 1971
16. Ahmad Ismail Al-Jabareen, "*Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blends Prepared by Reactive Extrusion: Thermal and Mechanical Characterization*", Doctoral Thesis, Universidad Politécnica de Cataluña, 2009, p-169
17. A.F.Yee, J.Mater.Sci, 757 (1977)
18. M.-P.LEE, A.Hiltner, E.BAER, "*Fractography of InjectionMolded Polycarbonate Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer Blends*", Departement of Macromolecular Science and Center for applied Polymer Research Case Western Reserve University Cleveland, Ohio , 1992
19. Mai Y-W y Cotterell B, "*On the Essential Work of Ductile Fracture in Polimers*", Int.J. Fract 1986, p 105-25
20. Santana OO, MasPOCH ML1 y Martinez AB, "*Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends: Miscibility and Interfacial Adhesion*", Polym Bull, 1998 p721-28

