

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y MECÁNICA DE MEZCLAS PET-reciclado / POLIOLEFINAS



**Libro de proyecto por :
Magali Real**

**Director : Orlando
Santana**





Índice

1) INTRODUCCIÓN: motivación y objetivos.....	p4
2) ASPECTOS TEORICOS	
a) Reciclaje del PET.....	p5
b) Mezcla de polímeros.....	p7
c) Ensayos dinámicas mecánicos.....	p8
d) Mecánica de la fractura.....	p10
3) MATERIALES	
a) PET.....	p12
b) PE.....	p13
4) METODOS EXPERIMENTALES	
a) Obtención de la mezcla.....	p15
b) Obtención de films.....	p17
c) Obtención de probetas	
i) Probetas de tracción.....	p19
ii) Probetas de EWF.....	p20
d) Caracterización térmica	
i) Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	p21
ii) Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA).....	p22
e) Caracterización geológica.....	p23
f) Caracterización mecánica	
i) Ensayo de tracción.....	p24
ii) El Trabajo Esencial de Fractura.....	p25
5) RESULTADOS Y DISCUSIONES	
a) Reología	
i) Selección de poliolefina.....	p26
ii) Mezclas.....	p28
b) Análisis térmico: DSC	
i) Diferentes granzas.....	p29
ii) LDPE y HDPE.....	p30



iii)	Mezclas con los dos polietilenos.....	p31
c)	Análisis térmico: DMTA	
i)	Comportamiento térmico.....	p33
ii)	Anisotropía.....	p36
iii)	Sensibilidad a la velocidad de deformación.....	p38
d)	Caracterización mecánica clásica (tracción)	
i)	Curvas típicas.....	p39
ii)	Rango elástico.....	p40
iii)	Cedencia.....	p41
e)	Trabajo esencial de fractura (EWF)	
i)	Curvas de EWF (fuerza vs desplazamiento).....	p42
ii)	Energía de fractura.....	p45
iii)	Tensión máxima.....	p46
6)	Conclusión.....	p47
7)	Referencias.....	p48



1. INTRODUCCIÓN: motivación y objetivos

Los compuestos con matriz polimérica son utilizados en las aplicaciones de la ingeniería porque tienen una baja densidad y buenas propiedades mecánicas. Pero no son utilizados a una gran escala porque son muy caros. La grande variedad de las matrices termoplásticas, que permite que experimentemos combinaciones con diversos tipos de de la resinas, se pueden considerar como alternativa. Estas matrices pueden ayudar a reducir coste y, al mismo tiempo, a aumentar las características específicas del material. Las resinas con termoplásticos reciclados puede ser una solución para reducir los costes.

El muy utilizado polietileno terephthalato (PET) es caro comparado con las poliolefinas. Por eso reciclarle parece muy importante para que los precios sean reducidos y también para el aspecto medioambiental. En efecto, hoy en día, el reciclaje de los materiales es primordial para evitar la acumulación de residuos y sobre todo la polución. Pero el PET-reciclado tiene propiedades mediocres y mezclarle con otros polímeros como los poliolefinas podría mejorar estas propiedades con una sinergia de las propiedades de los materiales.

La ambición de este proyecto es el estudio de la mezcla de PET-reciclado con diferentes polietilenos para poder mejorar las propiedades del PET-reciclado. Este trabajo corresponde a une primera fase de estudio sobre la viabilidad del uso de formulaciones de PET-reciclado en nuevas aplicaciones estructurales. Se ha optado por la preparación de mezclas PET-reciclado con poliolefinas (polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE)). Se ha seleccionado los grados comerciales de poliolefinas a partir de las curvas reológicas obtenidas por geometría dinámica (RDA). Se han preparado mezclas PET-r/poliolefina en la proporción nominal de 75/25 en peso. Las mezclas han sido preparadas por extrusión doble-husillo, para posteriormente fabricar laminas de 0,7mm de espesor (nominal) mediante extrusión calandrado. Se evalúan las propiedades térmicas (DSC), reológicas (RDA), termo-mecánicas dinámicas (DMTA), mecánicas (ensayos de tracción) y comportamiento a fractura a través de la técnica de trabajo esencial de fractura (EWF).



Todas las mezclas serán hechas sin el uso de compatibilizante. Los resultados obtenidos serán interpretados y podrán servir de base para estudios futuros de estos materiales.

2. ASPECTOS TEORICOS

a. Reciclaje del PET

Los plásticos forman una importante parte de la basura y entre estos, el PET es uno de los que más sobresale. En la mayoría de los casos se trata de reciclar botellas PET que se reciben en granel, en pacas o fardos. El primer paso para su recuperación es la selección manual de las botellas en una banda transportadora. Este paso es muy importante, porque si el PET se contamina con otro plástico como el PVC, su valor comercial disminuirá mucho. Inclusive, dependiendo de su nivel de contaminación, puede quedar inservible.

Otro motivo por lo que es muy recomendable este primer paso es porque en esta etapa es relativamente fácil separar las botellas de PVC de las botellas PET. Una vez molidas, la separación es casi imposible, debido a los pesos específicos similares de estos dos materiales.

El siguiente paso es llevar al material a un equipo rascador de etiquetas donde dentro de un baño de agua se remueven las etiquetas y, además, se perforan las botellas. De esta manera entra agua a su interior y se aplastan con facilidad. Este equipo, que es utilizado con mucha frecuencia, tiene en su interior barras y segmentos de cintas helicoidales soldadas sobre una flecha, gracias a cuales es posible eliminar aproximadamente el 80% de las tapas y etiquetas de las botellas. La operación utiliza solamente agua a temperatura del ambiente, sin detergentes y sin aditivos químicos, logrando un material recuperado con suficiente limpieza para la mayoría de las aplicaciones.



Para lograr un alto grado de limpieza en el material recuperado, el agua se puede calentar y añadirle diferentes tipos de aditivos. El agua caliente ocasiona un ligero cambio en la coloración de las botellas de PVC por lo tanto facilita la identificación de aquellas botellas que no han sido separadas durante el proceso de selección manual.

Ocasionalmente, en lugar de este equipo rascador de etiquetas se puede utilizar un equipo turbo lavador, llamado también lavador por fricción. Este equipo es muy similar a los turbo mezcladores utilizados para producir compuestos de PVC o a los sistemas de aglomerado para películas de Polietileno. El equipo consta de un tanque cilíndrico vertical, con hélice en su fondo. Este equipo puede desgarrar y lavar directamente las botellas o lavar la molienda de las botellas.

Es muy eficiente, ya que debido la fricción el agua se calienta, aunque tiene la desventaja de que su consumo eléctrico es muy alto.

Posteriormente, las botellas pasan a otra banda transportadora permitiendo su inspección y la eventual selección de algunas botellas de PVC. Esta banda alimenta a un molino que tritura las botellas bajo el agua, produciendo hojuelas grandes, las cuales alimentan a uno o dos equipos de lavado y flotado para separar las tapas y las etiquetas. De esta manera las hojuelas de PET quedan muy limpias.

El siguiente paso es secar las hojuelas y en seguida conducir las a otro molino triturador que las reduce de tamaño para que sean apropiadas para extrusión o inyección.

Finalmente las hojuelas se transportan neumáticamente por un turboventilador a un silo de almacenaje que permite llenar cajas, contenedores o supersacos. Este ventilador además de transportar el material también elimina la humedad remanente que puede tener el material reciclado.



Gracias a que estos equipos normalmente son modulares permiten adaptarlos a diferentes condiciones y a diferentes cantidades de producciones según requerimientos.

Aunque estos equipos utilizan grandes cantidades de agua, debido a que esta circula a contra flujo del proceso es muy eficiente y el agua utilizada se puede tratar para su reutilización en el mismo proceso o para otras finalidades.

En ciertos casos las hojuelas, ya limpias, se pueden filtrar y pelletizar en un equipo de extrusión precristalizándolas.

b. Mezcla de polímeros

En ocasiones, deseamos un material que tenga algunas propiedades de un polímero y otras propiedades de otro. En lugar de ir al laboratorio y tratar de sintetizar un nuevo polímero con todas las propiedades que deseamos, tratamos de mezclar dos polímeros para formar una mezcla (o "blenda") que con suerte, tendrá algunas propiedades de ambos.

Aunque parezca sencillo, la mezcla de dos clases diferentes de polímeros puede ser un tema realmente delicado. Es decir, es muy raro que dos clases diferentes de polímeros se mezclen. Hay una razón de por qué no lo hacen. Tiene que ver con la culpable de siempre, la entropía. *Entropía* es el nombre que los científicos le damos al desorden. Esta perra se llama Entropía. La segunda ley de la termodinámica dice que cuando las cosas cambian, lo hacen de un estado ordenado a otro desordenado. Lograr que las cosas cambien en un sentido ordenado es muy difícil.

Por lo general, las mezclas se hacen de dos formas. La primera consiste en disolver dos polímeros en el mismo solvente y luego esperar que el solvente se evapore. Cuando ésto ocurra, usted se encontrará con una mezcla en el fondo de su beaker, asumiendo que ambos son miscibles.



Si bien este método funciona bien en el laboratorio, resultaría costoso si usted intentara hacerlo a nivel industrial. Los solventes no son económicos y si usted va a evaporar cientos de miles de litros de ellos, deberá pagar mucho dinero. Sin mencionar, obviamente, los efectos que causaría en el medio ambiente el hecho de liberar solventes tóxicos al aire.

Por lo tanto, para hacer mezclas en grandes cantidades, usted calienta los dos polímeros juntos hasta llegar por encima de las temperaturas de transición vítrea de ambos. En este punto se encontrarán fundidos y viscosos y usted podrá mezclarlos como si estuviera haciendo una torta. Esto se hace a menudo en unos aparatos llamados extrusores. Cuando el material se enfría, se obtiene una buena mezcla y una vez más, asumimos que los dos polímeros son miscibles.

Las mezclas de polímeros permiten la obtención rápida y económica de nuevos materiales con mejores características que los materiales individuales. El mayor problema de las mezclas poliméricas es la inmiscibilidad intrínseca debida a su poca compatibilidad termodinámica. Se busca entonces mejorar la miscibilidad, intensificando las interacciones entre los polímeros para lograr el reforzamiento de las propiedades. Para esto utilizamos compatibilizante. Cambian el fin de la cadena de un polímero para obtener un grupo funcional que va a hacer reaccionar este polímero con otro que estaba inmiscible al principio.

c. Ensayos dinámicas mecánicos

Voy a empezar con el DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). El DMTA es el nombre dado a un instrumento que deforma mecánicamente una muestra en estado sólido y mide la repuesta de la muestra. La deformación puede ser aplicada sinusoidalmente, de manera constante o con etapas, o con un tipo fijado de deformación. La repuesta a la deformación puede ser supervisada en función de temperatura o de tiempo. Obtenemos curvas de este tipo:



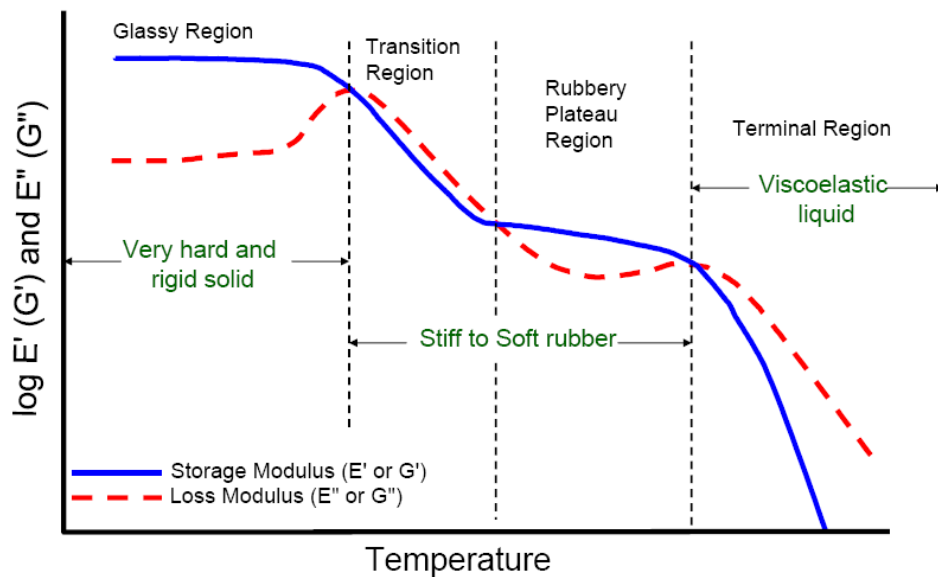


Figura 1 Curvas de DMTA

Las variaciones del módulo complejo de Young (componentes de conservación y pérdida) y del factor de amortización permiten determinar las distintas transiciones que sufre un polímero en función de la temperatura como, por ejemplo, la transición vítrea. Así pues, en un análisis termomecánico, se aplica una tensión dinámica a una muestra que permite caracterizar los fenómenos de relajación asociados a transiciones del tipo transición vítrea (relajación primaria) o sin manifestación térmica (relajaciones secundarias). Según la gama de temperaturas en cuestión, de la que depende la viscosidad del polímero, y las dimensiones de la muestra, se utilizan distintos métodos de tensión: flexión tres puntos, dificultad longitudinal, torsión, cizallamiento entre mesetas paralelas ($T > T_g$), simple o doble ajuste. El registro de los componentes elástico y inelástico, respectivamente en fase y en cuadratura con relación a la dificultad, en función de la temperatura (frecuencia fija) o la frecuencia (temperatura fija), da acceso a los módulos mecánicos de conservación en cizallamiento (G') y en alargamiento (E'), a los módulos de pérdida correspondientes (G'' , E''), así como al ángulo de pérdida $\tan \delta = G''/G'$ (o E''/E'). Las frecuencias de tensión accesibles son del orden de 10^{-2} a 10^2 Hz. Los métodos de relajación mecánica se manifiestan por un pico en el ángulo de pérdida, para una temperatura T_{max} si se trabaja en frecuencia fija (pulsación ω) y temperatura variable.



Ahora puedo hablar del reómetro RDA (Rheometric Dynamic Analyzer). El principio es lo mismo que para el DMTA. La única diferencia es que los ensayos son hechos con un material en el estado líquido. Obtenemos curvas de la viscosidad en función de la frecuencia. Se ha determinado una regla empírica denominada Cox-Merz para correlacionar las propiedades reológicas dinámicas y las obtenidas bajo condiciones estables de esfuerzo y velocidad de corte. De acuerdo a esta regla, la viscosidad compleja es casi igual a la viscosidad determinada por un esfuerzo de corte estable cuando la velocidad de corte y la frecuencia son iguales. Por eso las curvas de viscosidad en función de la frecuencia equivalen a curvas de la viscosidad en función de la deformación: $\eta = f(\omega) \Leftrightarrow \eta = f(\dot{\gamma})$.

d. Mecánica de la fractura

El concepto de EWF primero fue propuesto y desarrollado por Cotterell, el AMI y sus compañeros de trabajo, basados en los conceptos de Broberg's. Según su teoría, para una fractura dúctil, la zona plástica completamente desarrollada que rodea el ligamento entre las grietas se puede considerar para ser compuesto de dos zonas separables, de la zona interna del proceso de la fractura (FPZ) y de la zona externa de la deformación plástica (PDZ). Físicamente, en los funcionamientos reales de la grieta de FPZ y dos nuevas superficies se crean, mientras que en la deformación plástica de PDZ solamente esté implicado.

La energía de fractura total puede entonces ser separada: $W_f = W_e + W_p$, donde W_f está el total superficial trabajo de fractura; W_e y W_p son las energías disipadas en el FPZ y PDZ, nombrados como el trabajo esencial y no esencial de la fractura, respectivamente. W_e es proporcional a la superficie quebrada L , donde L está la longitud del ligamento mientras que W_p es proporcional al volumen del PDZ. Experimentalmente, fue encontrado que para los materiales muy dúctiles la altura del PDZ externo es proporcional a la longitud del ligamento de los especímenes. El volumen del PDZ se puede de tal modo expresar como $\beta L^2 B$ donde β está el factor el de forma de la zona plástica: $W_f = w_e BL + \beta w_p BL^2$



Y por eso $w_f = (W_f/BL) = w_e + \beta w_p L$, donde w_f es el trabajo total específico de la fractura; w_e es el trabajo esencial específico de la fractura, la energía pasada en el FPZ para crear una nueva superficie de la unidad; w_p es el trabajo plástico específico de la fracture, la energía pasada en el PDZ para deformar un material del volumen de unidad; βw_p es el trabajo no esencial específico de la fractura.

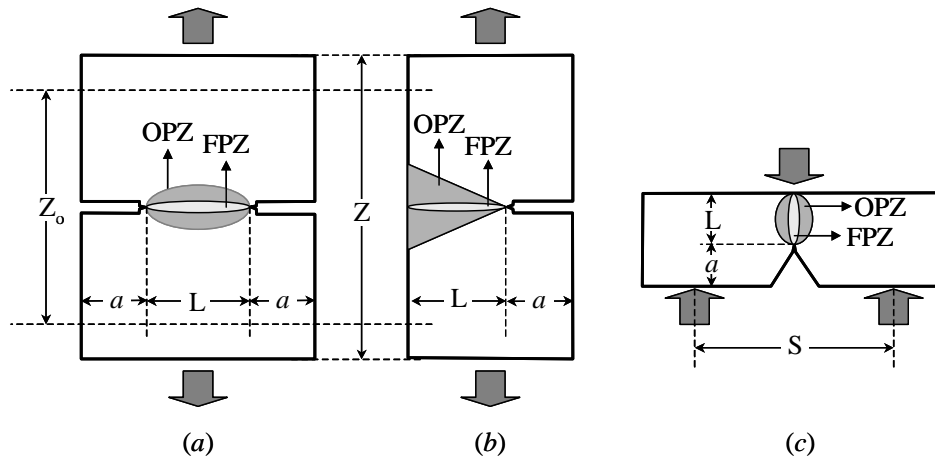


Figura 2 Demostración de los diagramas esquemáticos (a) la tensión hecha muescas en profundamente de dos filos (DDENT), (b) tensión hecha muescas en solo borde (SENT), y (c) especímenes hechos muescas en solo un borde de la curva (SENB).

Los tratamientos de los datos en las ecuaciones se basan virtualmente en algunas asunciones:

- w_e y w_p son ambos independiente de la longitud del ligamento
- β es también independiente de la longitud del ligamento, indicando que el volumen de la zona plástica es controlado por longitud del ligamento con una proporción cuadrada.

Y por eso el ligamento se debe rendir completamente antes del inicio de la propagación de grieta, la fractura debe ocurrir bajo mismo estado de la tensión y todas las curvas de la carga en función del desplazamiento deben ser similares geométricamente.



β puede ser calculado en función de la forma de la zona plástica:

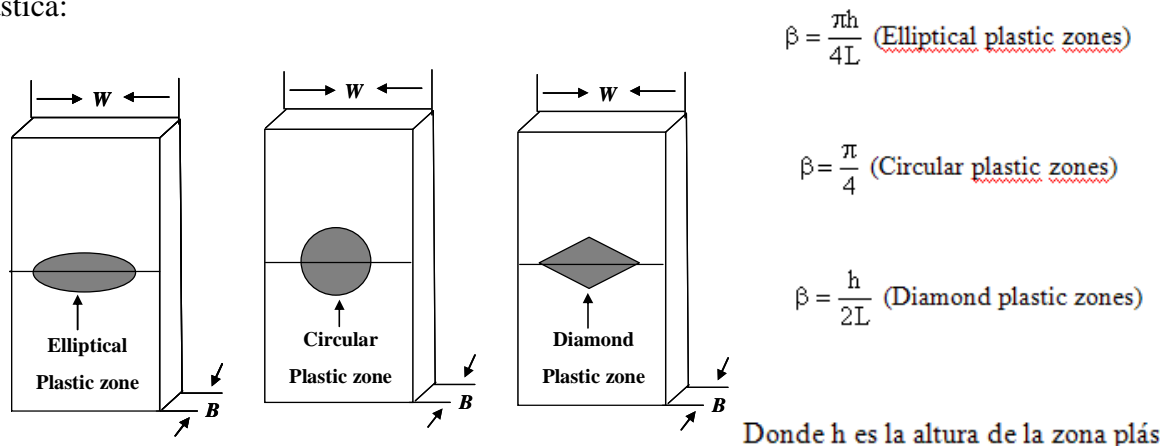


Figura 3 Formas geométricas de la zona plástica

Para evaluar el estado de la tensión a lo largo del ligamento durante fractura, el máximo de la tensión de la sección neta σ_m (= la carga máxima dividida por el área del ligamento, F_{max}/L) se considera a menudo. Según el criterio de Hill, la tensión debe satisfacer la relación siguiente: $0.9 < \sigma_{max}/\sigma_m < 1.1$.

3. MATERIALES

a. PET

El Polietileno tereftalato (PET) es un tipo de plástico muy usado en envases de bebidas y textiles. Químicamente el PET es un polímero que se obtiene mediante una reacción de policondensación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Pertenece al grupo de materiales sintéticos denominados poliésteres.

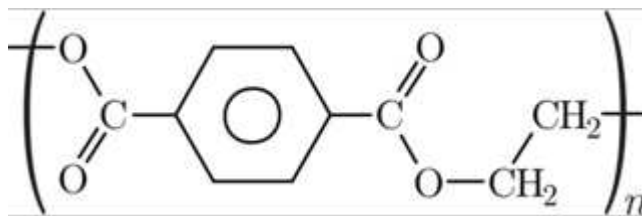


Figura 4 unidad repetitiva del PET

Es un polímero termoplástico lineal, con un alto grado de cristalinidad. Como todos los termoplásticos puede ser procesado



mediante Extrusión, inyección, inyección y soplado Soplado de preforma y termoconformado. Para evitar el crecimiento excesivo de las esferulitas y lamelas de cristales, este material debe ser rápidamente enfriado, 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 («scattering» en inglés) con la trayectoria de la longitud de onda de la luz visible, de acuerdo con la teoría cuántica.

El PET tiene una alta transparencia, aunque admite cargas de colorantes y una alta resistencia química y térmica. Puede ser reciclable pero el PET-reciclado tiene propiedades mediocres comparadas con las del PET original.

Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas han sido las razones por las que el material haya alcanzado un desarrollo relevante en la producción de fibras textiles y en la producción de una gran diversidad de envases, especialmente en la producción de botellas, bandejas, flejes y láminas.

b. PE

Los polietilenos (PE) son resinas que se encuentran englobadas dentro del grupo de las poliolefinas: polímeros que se obtienen por reactividad de las posiciones alílicas de los monómeros de partida, los cuales presentan insaturaciones en forma de dobles enlaces. Se obtiene a partir de la reacción química de grupos etileno (monómero), que se unen entre sí formando cadenas que tienen la estructura $[\text{CH}_2]$ por unidad repetitiva. La simplicidad estructural, junto con la ausencia de impedimentos estéricos y la gran flexibilidad de las cadenas resultantes, posibilita la cristalización de parte del material (en un porcentaje que varía entre 20% y 80%) de forma generalmente rápida si se compara con la velocidad de cristalización de otros polímeros semicristalinos. Su rápida cristalización provoca que los niveles de cristalinidad conseguidos dependan casi exclusivamente del tipo de PE considerado y



no la velocidad con que se haya suscitado la cristalización (velocidad de enfriamiento).

Los polietilenos más usados en la producción de películas son los LDPE (polietileno de baja densidad), los HDPE (polietilenos de alta densidad) y los LLDPE (polietileno lineal de baja densidad).

La síntesis del LDPE se lleva a cabo vía radicales libres sin ningún control sobre las imperfecciones generadas. El resultado es un polímero altamente ramificado con cadenas de longitudes muy variables, pudiendo llegar estas a ser muy largas. La capacidad de cristalización del LDPE está bastante restringida (porcentaje de cristalinidad entre 30% y 45%). La densidad de este tipo de polietileno varía entre 0,910 y 0,925 g/cm³.

El HDPE contiene principalmente cadenas poliméricas lineales con algunas ramificaciones (en forma de copolimerización con una α -olefina) que ayudan al procesamiento del material. Por eso tiene mayor capacidad de cristalización que el LDPE (porcentaje de cristalinidad entre 50% y 80%). Los espesores lamelares conseguidos para una misma historia térmica son mayores en el HDPE. Significa que su temperatura de fusión es más alta que para el LDPE. La densidad varía entre 0,950 y 0,965 g/cm³.

El LLDPE es un estado intermedio entre el LDPE y el HDPE. La síntesis se lleva a cabo copolimerizando una cantidad importante de α -olefina y utilizando un catalizador que controla el nivel de incorporación de la misma a la cadena polimérica. Este catalizador puede ser de tipo Ziegler-Natta (que presenta múltiples puntos reactivos), metallocénico (con un único punto reactivo), o a base de óxidos de Cromo (menos utilizado). El porcentaje de cristalinidad es cerca de 50% y los LLDPE tienen una densidad entre 0,915 y 0,930 g/cm³.



4. METODOS EXPERIMENTALES

a. Obtención de la mezcla

Para hacer la mezcla, el primer paso era de calibrar la máquina. Hemos utilizado una extrusora doble husillo. El PET era añadido con un Piován, después de un secado de 4 horas a 140°C (para que no haya agua porque el PET absorba mucho la humedad). Teníamos que calibrarla para obtener mezclas en la proporción 75% PET / 25% PE. Hemos hecho curvas de calibración, es decir curvas del peso de material caído cada minuta en función de la velocidad de la máquina. Obtenemos:

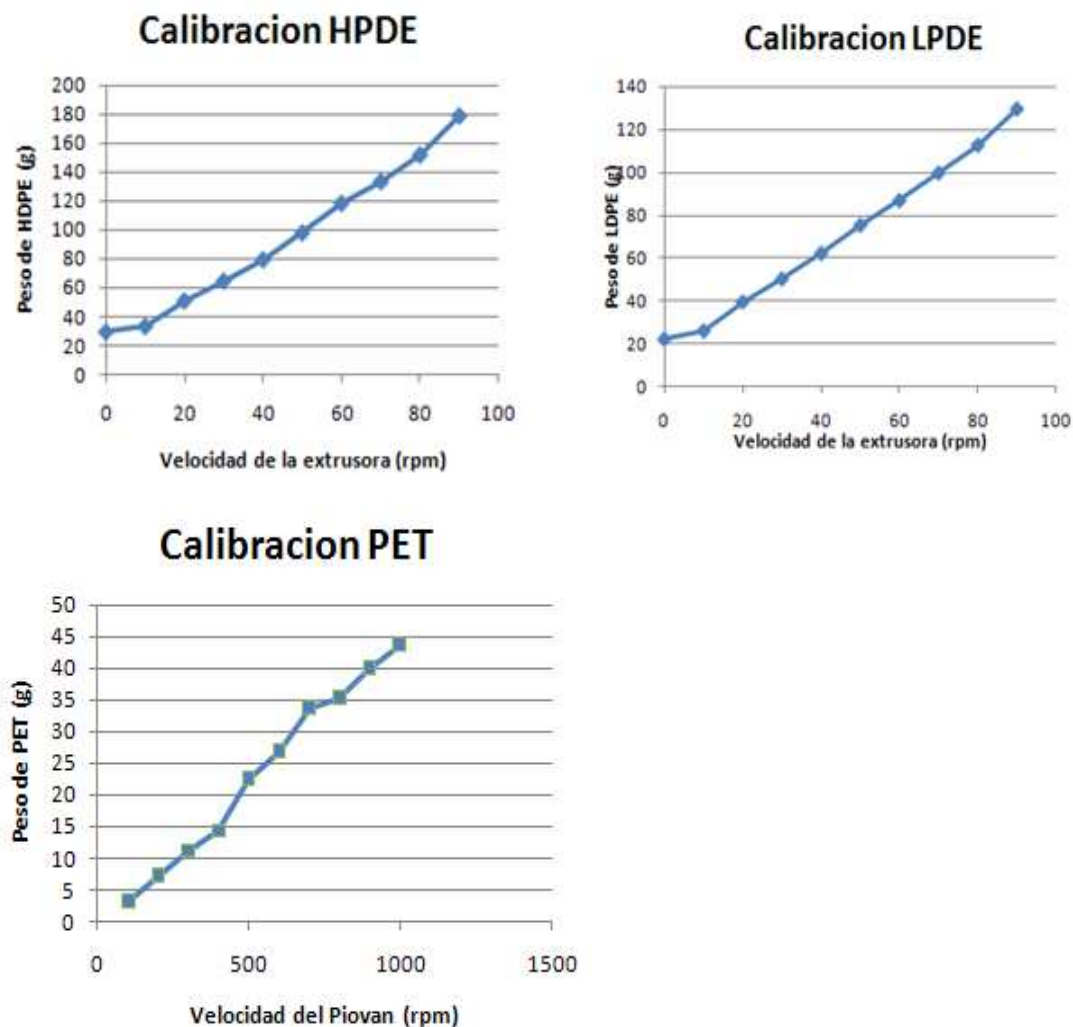


Figura 5 Curvas de calibración

Con las ecuaciones de las curvas podemos conocer la proporción de cada material al final de la extrusora. Los resultados nos dicen que aunque la velocidad del



Piovan sea máxima y la velocidad de la extrusora sea mínima, solo podemos obtener las proporciones siguientes: 40%HDPE-60%PET-reciclado y 32%LDPE-68% PET-reciclado. Por eso tenemos que hacer una primera extrusión con la velocidad del Piovan máxima y la velocidad de la extrusora mínima y otra extrusión para añadir PET-r y hacer un film.

La primera extrusión con extrusora doble husillo ha sido hecha con las características siguientes de funcionamiento:

Cuadro 1 Condiciones de extrusión doble husillo

Canal numero	Temperatura
1	180 °C
2	230 °C
3	240 °C
4	250 °C
5	260 °C
6	270 °C
7	270°C
8	20 °C
9 (velocidad)	120 rpm

También la temperatura del Piovan era 140°C y la velocidad era 1000 rpm. Las mezclas salen de la maquina en forma de hilo que hemos cortados después para obtener granza.

Con la misma maquina y las mismas condiciones de funcionamiento, hemos también hecho un film de PET-reciclado (extrusora doble husillo calandrado). En salida los rodillos estaban a 70°C y torneaban con una velocidad de 50 rpm.



Después de la extrusión, hemos hecho medidas de densidad para conocer exactamente las proporciones de cada material en las mezclas. Hemos utilizado una balanza isostática. El líquido de referencia era el metanol. Hemos pesado 5 medidas con cada mezcla y cada material solo. Después hemos hecho una media de los valores de densidad obtenidos y hemos calculado las proporciones de las mezclas con las formulas:

$$\vartheta_{PET} = \frac{d - d_{PE}}{d_{PET} - d_{PE}} \quad \text{y} \quad \vartheta_{PE} = 1 - \vartheta_{PET}$$

Hemos encontrado que las proporciones eran 64%PET-36%HDPE y 72%PET-28%LDPE. Como 28% es muy cerca de 25% no teníamos que añadir PET para hacer el film de PET-r/LDPE contrariamente a la otra mezcla.

b. Obtención de films

Como lo he dicho antes, hemos hecho una segunda extrusión para hacer los films. Aquí hemos utilizado una extrusora mono husillo calandrado para obtener films de 0,7mm de espesor. Las características del funcionamiento de la maquina eran las siguientes:

Cuadro 2 Condiciones de extrusión mono husillo calandrado

Canal numero	Temperatura
1	190 °C
2	230 °C
3	240 °C
4	250 °C
5	260 °C
6	270 °C



7	270°C
8	20 °C
9 (velocidad)	150 rpm

Son casi las mismas que antes excepto por la velocidad de la maquina. Teníamos que aumentar la a 150 rpm (en lugar de 120 rpm) porque el material se acumulaba en la entrada de la extrusora. También hemos cambiado la temperatura del Piovan porque 140°C era demasiado grande para el polietileno: el material se fundía un poco y tapaba la salida del Piovan y el material no salía. Lo hemos puesto a 120°C y hemos secado el material durante 6 horas en vez de 4. La temperatura de los rodillos ha sido también reducida a 40°C en vez de 70°C porque el material se clavaba sobre los rodillos.



Figura 7 Extrusora doble husillo



Figura 6 Extrusora mono husillo calandrada



c. Obtención de probetas

i. Probetas de tracción

Con los films de los mezclas y con el film de PET hemos hecho probetas de tracción. Hemos utilizado una prensa que corta directamente los films para hacer probetas con el tamaño deseado. Obtenemos probetas de este tipo:

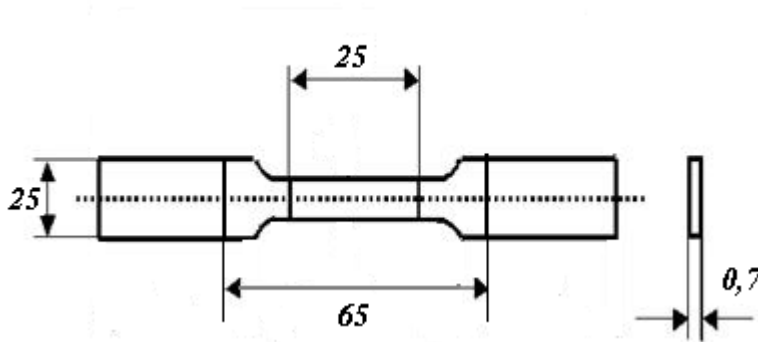


Figura 8 Dimensiones de las probetas de tracción

Los valores apuntados sobre el esquema son dados en milímetros. Cada probeta tiene marcas: unas a $25/2=12,5\text{mm}$ del centro y unas a $65/2=32,5\text{mm}$ del centro. Con las más cercas del centro un papel negro y blanco ha sido añadido para poder calibrar el extensómetro.

Hemos hecho 20 probetas en la dirección del material (al centro del film), 20 probetas en la dirección transversal y 10 probetas en la dirección del material pero cercas de los bordes del film (para ver si hay una diferencia con relación a la posición de la probeta sobre el film).

El espesor de todas las probetas ha sido medido en tres puntos. El valor de espesor entrado en el programa informático de la maquina de tracción siempre estaba el valor más pequeño.



ii. Probetas de EWF

He también hecho probetas para el trabajo esencial de fractura (EWF). Para hacerlas he cortado los films con tijeras según el tamaño siguiente:

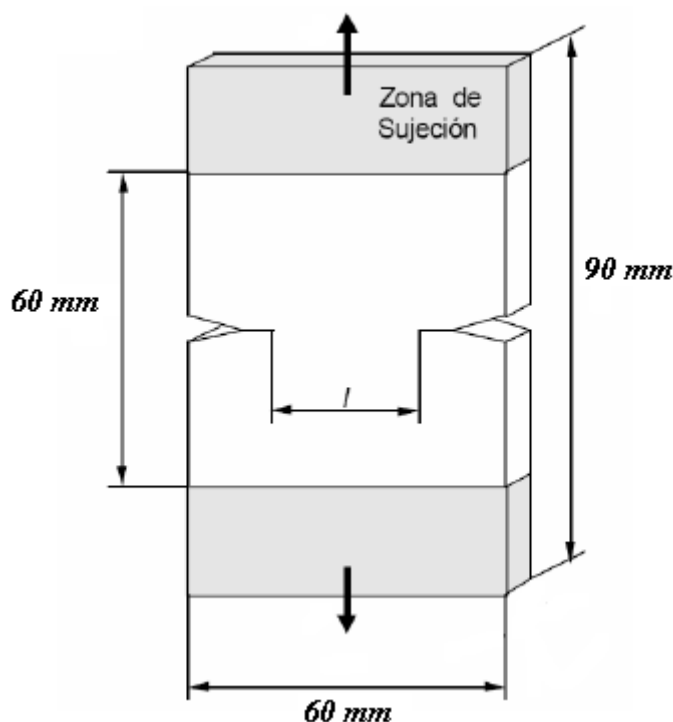


Figura 9 Probeta de trabajo esencial de fractura

La longitud l sobre el esquema varía entre 5mm y 20mm (una probeta cada milímetro). Hemos hecho probetas en las dos direcciones (dirección del material y dirección transversal) y para cada material (PET-reciclado solo y las dos mezclas). Por eso teníamos 16 probetas para cada material y en las dos direcciones.



d. Caracterización térmica

i. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Hemos hecho muchas experiencias con la DSC con todos nuestros materiales.



Figura 10 Differential Scanning Calorimetry

Antes de cada ensayo teníamos que verificar que la maquina no contenía agua. Alimentábamos la maquina en nitrógeno porque utilizábamos altas temperaturas. Antes de poner la muestra teníamos que hacer la línea base, referencia utilizada para los ensayos. La línea base se hacia entre 30°C y 275°C. Después pesábamos entre 9 mg y 10 mg de material para hacer las muestras.

Cada vez el programo utilizado era lo mismo: primer calentamiento de 30°C a 270°C, 3 minutos a 270°C, enfriamiento de 270°C a 30°C, 1 minuta a 30°C et por fin un segundo calentamiento de 30°C a 270°C. Hacíamos dos calentamientos porque los resultados dados para el primer calentamiento no son muy precisos a causa de la historia térmica de cada material.



ii. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

Hemos hecho dos tipos de ensayos con el DMTA.



Figura 11 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

El primer era ensayos en flexión tres puntos. Lo hemos utilizado para el PET-reciclado solo y para las mezclas para poder observar las temperaturas de transición vítrea y los módulos elásticos, y también en las dos direcciones para poder estudiar la anisotropía de cada material.

El segundo tipo de ensayo era ensayos con variación de frecuencia. Lo hemos hecho con las frecuencias siguientes: 1, 6, 13, 19, 26, 33, 40, 46, 53, 60, 67, 74, 82, 90, 100 Hz. Estos ensayos han sido hechos para ver la sensibilidad a la velocidad de deformación de los materiales.



e. Caracterización reológica

Para caracterizar reológicamente nuestros materiales, hemos utilizado un reómetro RDA.



Figura 12 Rheometric Dynamic Analyzer (RDA)

Como por la DSC, teníamos que alimentar el reómetro en nitrógeno porque utilizábamos altas temperaturas. Antes de los ensayos, teníamos que utilizar el método de viscoelasticidad lineal para saber donde estaba la zona elástica lineal de cada material. En el programa informático teníamos que tomar la función strain sweep step. Es decir que hacíamos variar la deformación del material. El porcentaje de deformación varía entre 0,01% y 20%. La frecuencia era de 10Hz. Hemos hecho estos ensayos a una temperatura de 260°C para cada material (PET-reciclado y polietilenos). Obtenemos curvas como en la figura 13. Elegimos el porcentaje de deformación donde la curva deviene lineal. Por ejemplo aquí es 3%.



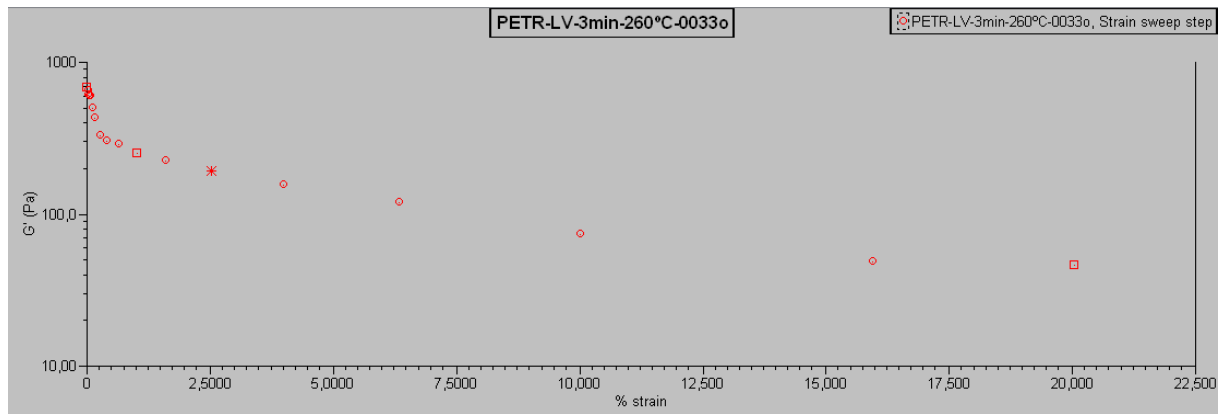


Figura 13 Método viscoelasticidad lineal

Después de hacer esto, podemos empezar los verdaderos ensayos. Para eso hacemos variar la frecuencia entre 0,1 y 100 Hz para los polietilenos et entre 0,01 y 100 Hz par el PET-reciclado. El porcentaje de deformación es pues 3%. Hacemos también una precarga de 0,1 rad/s para que no haya carga inducida entre las dos conteras. La temperatura se queda a 260°C para los ensayos.

f. Caracterización mecánica

i. Ensayo de tracción

Hemos hecho múltiples ensayos de tracción. Antes de empezar los ensayos teníamos que preparar y calibrar la maquina y el extensómetro.

Hemos utilizado dos diferentes programas de tracción. Un primero con una velocidad de 1 mm/min servía a calcular el modulo elástico de cada probeta. Hacíamos 5 ensayos de cada material en cada dirección con este método.

El segundo programa era lo mismo pero con una velocidad de 10 mm/min. Servía a calcular las otras propiedades mecánicas como la tensión máxima, la fuerza máxima, la deformación con una tensión máxima...





Figure 14 Maquina de tracción

Para cada ensayo, hemos utilizado una precarga de 0,1 N en tracción para que la fuerza empieza bien a 0 para el ensayo (las mordazas creían un efecto de compresión sobre las probetas).

ii. El Trabajo Esencial de Fractura

Los últimos ensayos que hemos hecho eran para el trabajo esencial de fractura. Hemos utilizado una maquina de tracción (sin extensómetro). Primero hemos puesto las probetas dentro de la maquina y hacíamos una precarga de 0,1N (como para los ensayos de tracción) para que las probetas sean bien posicionadas. Después hemos cortado el ultimo milímetro de la probeta para obtener la longitud l (ver probetas de EWF) con una cuchilla de afeitar para que sea más preciso.

A continuación hemos empezado el ensayo con una fuerza de tracción y una velocidad de 2 mm/min. Si el método se puede aplicarse, observamos una grieta que se propaga hasta la ruptura del material.



5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

a. Reología

i. Selección de poliolefina

La primera etapa era elegir dos polietilenos para mezclarlos con el PET-reciclado. Para hacer esto hemos utilizado un reómetro para obtener las viscosidades de los polietilenos y del PET-reciclado. Lo que hemos obtenido es el siguiente:

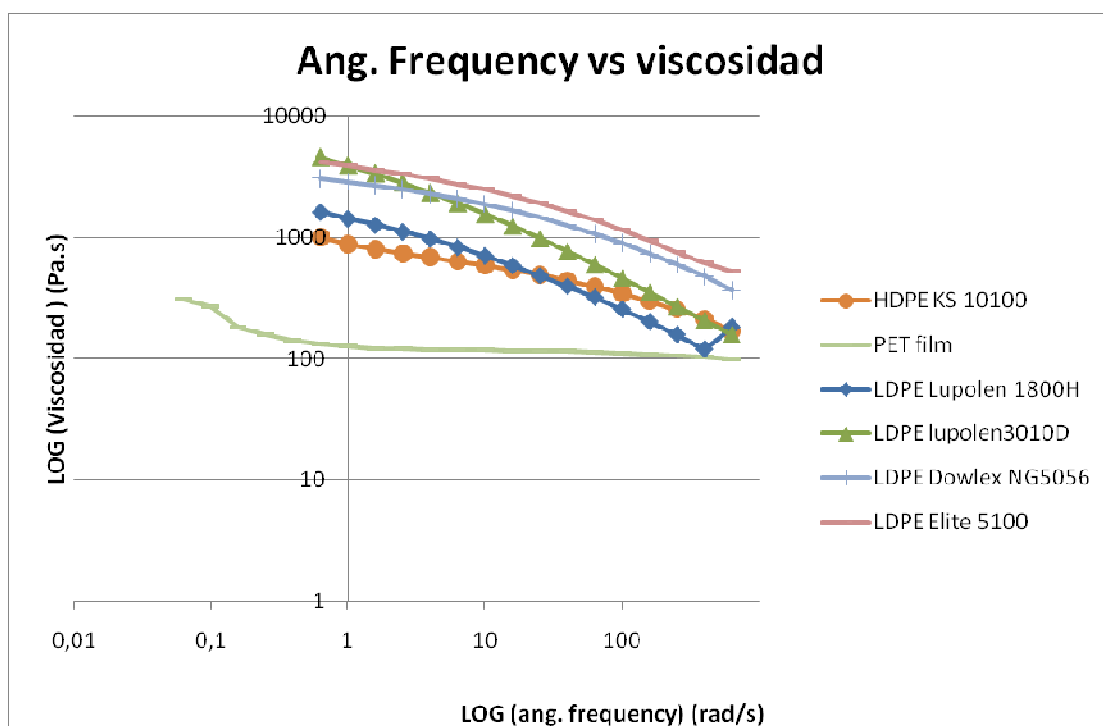


Figura 15 Viscosidad vs frecuencia angular a 260°C

En el gráfico, la abscisa representa la frecuencia angular pero aplicando la regla de Cox-Merz, la frecuencia corresponde a la deformación ($\eta(\omega) \Rightarrow \eta(d\gamma/dt)$). Por eso podemos utilizar estas curvas como si la abscisa fuera la deformación.

Para los polietilenos, las curvas han sido obtenidas a una temperatura de 260°C. Pero por el PET-reciclado la temperatura era de 270°C. Se puede ver que el film de PET-reciclado está en el rango Newtoniano (curva derecha) mientras que los polietilenos están en el rango pseudoplástico. Al principio de la curva del PET se ve



que la viscosidad es más grande. Eso puede ser explicado por la aparición de una segunda fase durante el proceso de reciclaje.

Para seleccionar los polietilenos, elegimos los tal que a 100 s^{-1} las viscosidades fueron los más parecidas del PET-reciclado. Se puede observar que hay tres polietilenos que pueden ser elegidos: el LDPE Lupolen 1800H, el LDPE Lupolen 3010D y el único polietileno de alta densidad el HDPE KS 10100. Pero para comparar mejor este resultados tenemos que comparar con las curvas de este tres polietilenos pero a 270°C (como el PET-reciclado).

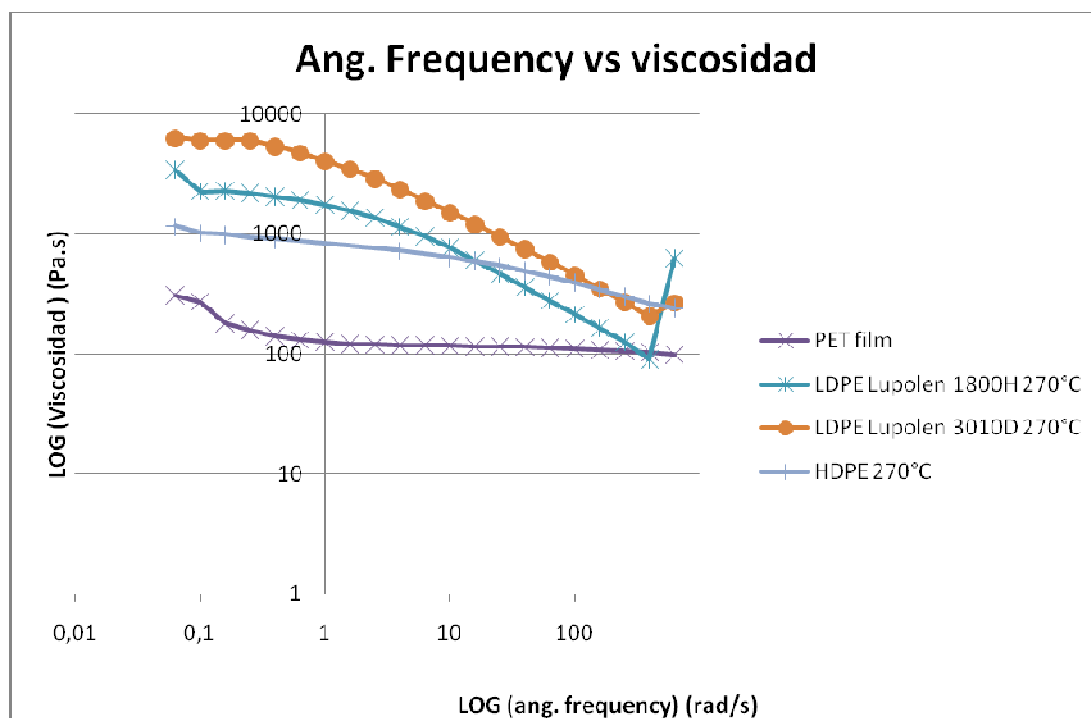


Figura 16 Viscosidad vs frecuencia angular a 270°C

Se ve que a 100 s^{-1} , los dos polietilenos cuya la viscosidad es la más parecida del PET-reciclado son el LDPE Lupolen 1800H y el HDPE KS10100. Por eso les hemos elegido. Será llamados después LDPE y HDPE.



ii. Mezclas

Aunque las mezclas hayan sido hechas a 270°C en la extrusora, hemos hecho los ensayos con el reómetro a 260°C. Se obtuvo:

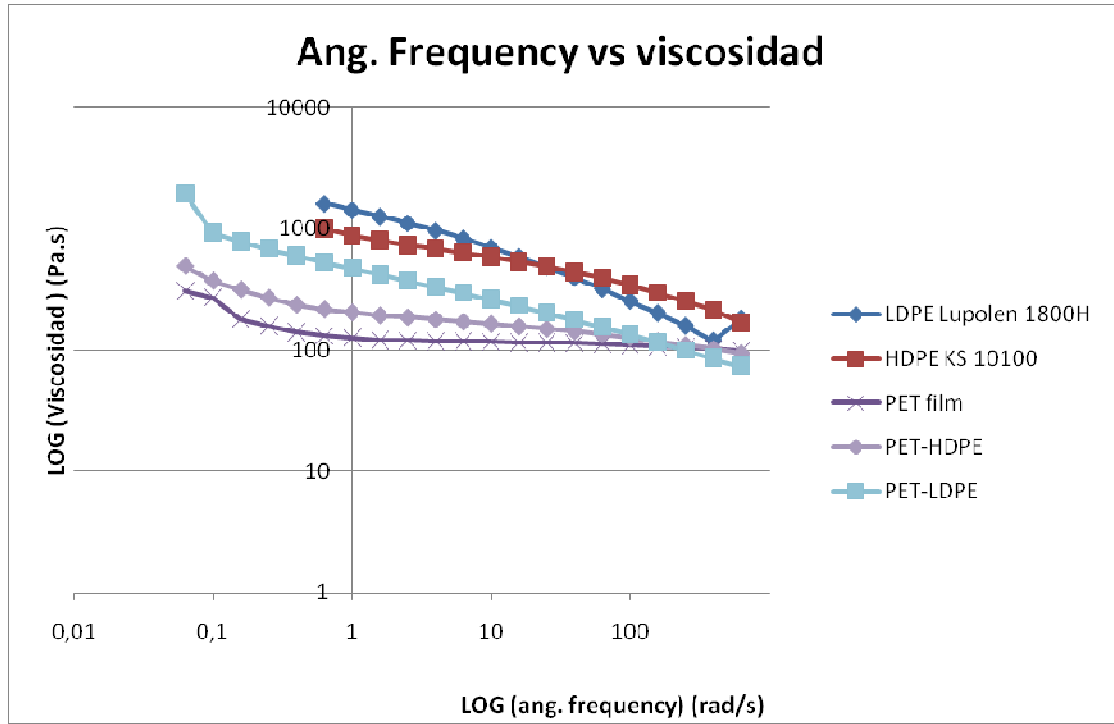


Figure 17 frecuencia angular vs viscosidad por las mezclas

Se puede ver que debido al rango Newtonian del PET-reciclado, las curvas de las mezclas son paralelas a las del polietileno correspondiente. Se ve también que por la mezcla con el polietileno de alta densidad, la curva es muy parecida a la del PET mientras que con el polietileno de baja densidad es más parecida a la del LDPE (rango pseudoplastico).

Lo que podemos decir es que mezclar el PET-reciclado con polietileno aumenta la viscosidad del sistema entre los dos polimeros puros. Por lo tanto mezclar el PET-reciclado con poliolefina facilita el proceso porque la viscosidad del PET es muy baja.



b. Análisis térmico : DSC

i. Diferentes granzas

El primer trabajo era de comparar las temperaturas de fusión, de cristalización y de transición vítrea entre las diferentes granzas del PET-reciclado. Tenemos tres diferentes partículas: azul, verde y blanco. Vamos a observar lo que obtenemos para el segundo calentamiento (cuyos los valores son más precisas que para el primer calentamiento) y para el primer enfriamiento:

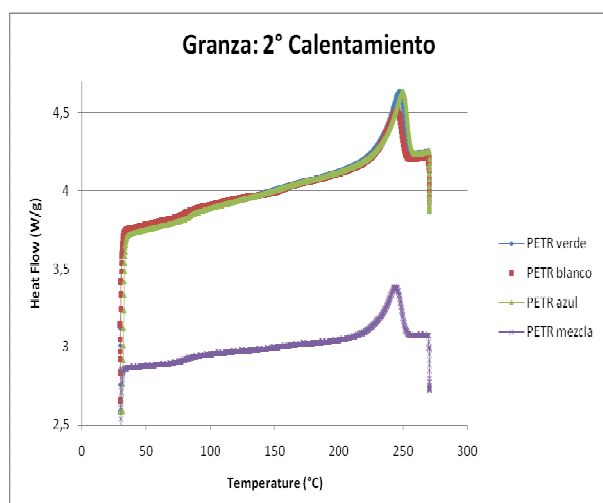


Figura 19 Curvas de los diferentes tipos de granza durante el segundo calentamiento

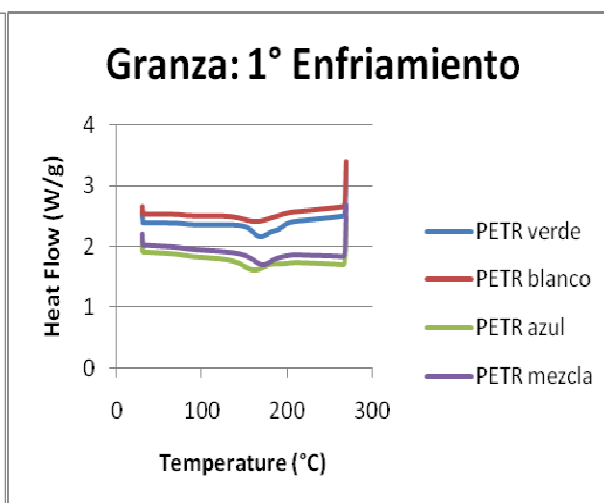


Figura 18 Curvas de los diferentes tipos de granza durante el primer enfriamiento

En estos gráficos, no se puede ver muy bien las diferencias de temperaturas entre las diferentes granzas. Para comparar los valores podemos ver el cuadro siguiente:

	Cal 1 Tg(°C)	Cal 1 Tm(°C)	Enf 1 Tg(°C)	Enf 1 Tc(°C)	Cal 2 Tg(°C)	Cal 2 Tm(°C)
PET blanco	108,96 8	246,984	76,678	165,524	80,734	245,168
PET verde	93,175	248,301	78,115	169,844	83,269	246,653
PET azul	92,007	244,971	76,782	161,632	80,824	242,974
PET mezcla	121,14 0	244,802	77,269	171,780	81,134	244,135

Cuadro 3 Resultados de la DSC para los diferentes tipos de granza



Se puede decir que las temperaturas de cristalización y de fusión para las partículas verdes son más grandes que para los otros tipos de granza. Hay dos explicaciones posible: el PETR verde podría tener algún agente nucleante o podría tener un menos contenido de có-meros.

Se ve también que la temperatura de cristalización de la mezcla es mucho más alta para la mezcla de granza. Significa que el PET ha sufrido una degradación durante el proceso: la cristalización toma más tiempo.

ii. LDPE y HDPE

Vamos a ver las curvas de los dos polietilenos durante el segundo calentamiento y el enfriamiento. Tenemos:

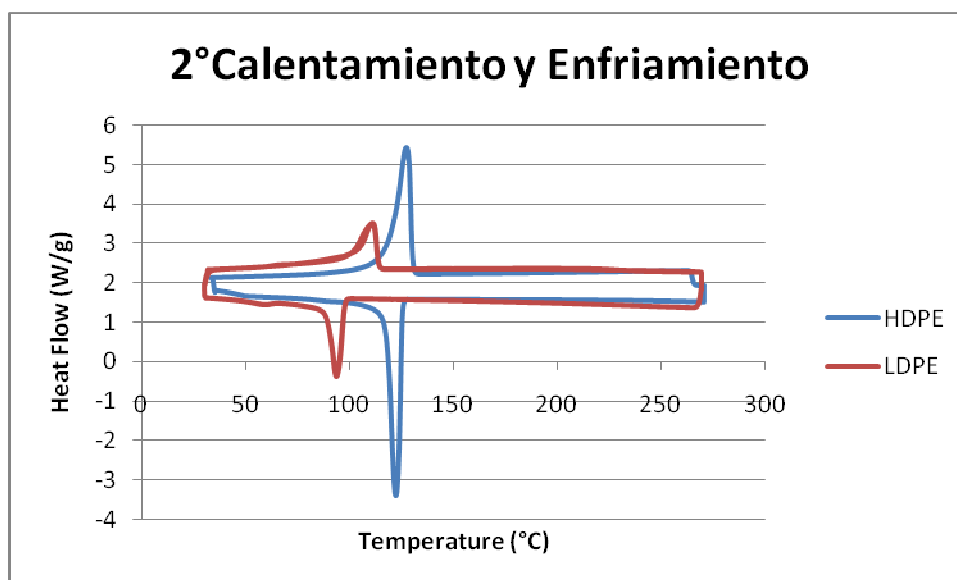


Figure 20 Curvas de los dos polietilenos durante el segundo calentamiento y el enfriamiento

Se ve que tienen diferentes valores de temperaturas de fusión y de cristalización. La temperatura de transición vítrea no se puede observar en la DSC. Quizás la veremos con el DMTA. Obtenemos:

Cuadro 4 Temperatura de fusión y de cristalización de los dos polietilenos

Material	Temperatura de fusión	Temperatura de cristalización
HDPE	133,730	115,572
LDPE	110,703	93,707



Con estos valores podremos ver si aparecen en las curvas de las mezclas.

iii. Mezclas con los dos polietilenos

Primero podemos observar el primer calentamiento:

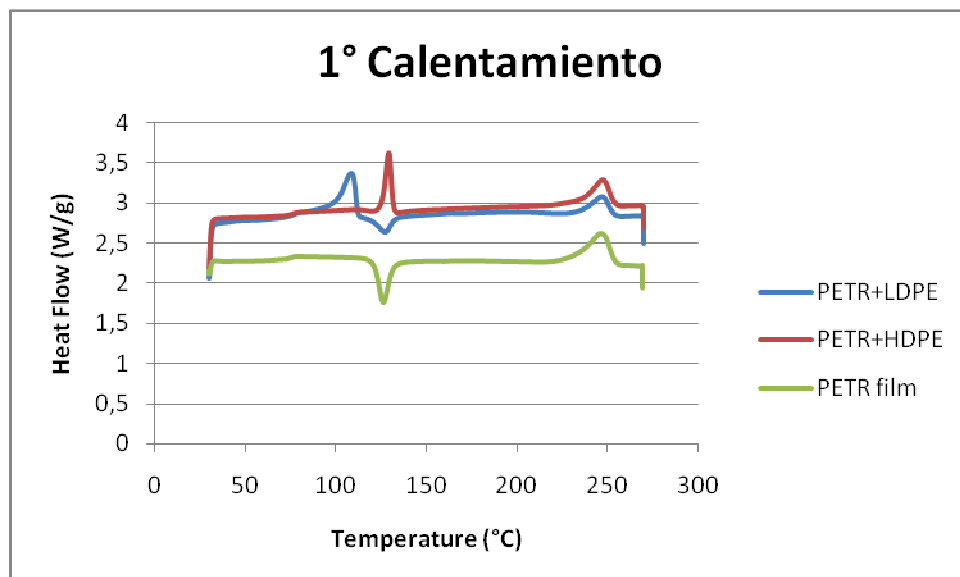


Figura 21 Curvas del primer calentamiento

Se ve que el PET-reciclado en film tiene una temperatura de cristalización enfrió. Se solapan las señales de fusión del polietileno en los dos casos con este temperatura por eso no podemos obtener la temperatura de fusión de los PE en el primer calentamiento.

En el segundo calentamiento y el enfriamiento, he aquí lo que se obtiene:

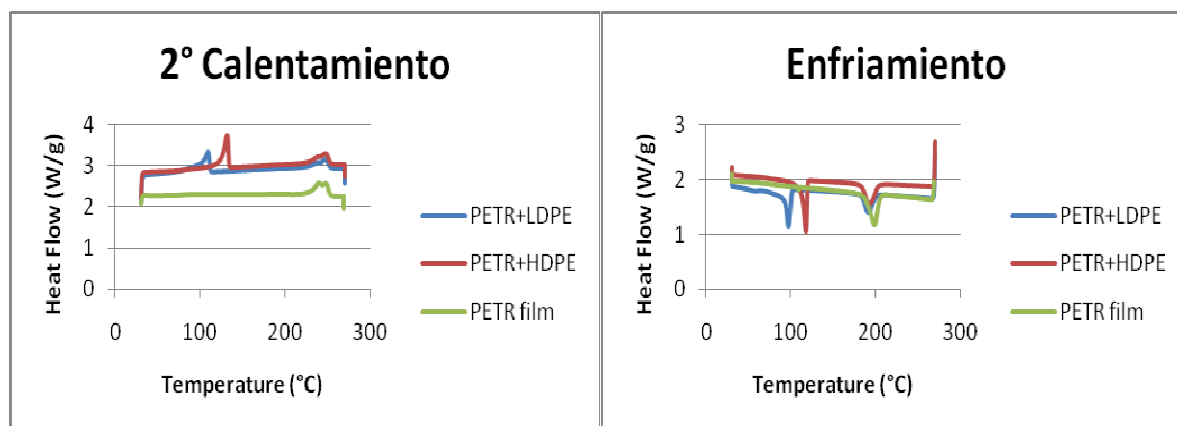


Figura 23 Curvas del segundo calentamiento

Figure 22 Curvas del enfriamiento



En cada curva de las mezclas, tenemos dos temperaturas de fusión (Tm) y dos temperaturas de cristalización (Tc) (dos materiales). Tenemos los resultados siguientes:

Cuadro 5 Temperaturas de fusión y de cristalización en las mezclas

Material	Tm1 (°C)	Tm2 (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)
PETR		246,804	198,672	
PETR-HDPE	131,074	246,187	191,760	117,191
PETR-LDPE	108,601	246,521	190,598	96,551

Observamos que hay una disminución de la temperatura de fusión (2°C a 3°C) y una aumentación de la temperatura de cristalización (2°C a 3°C) de los polietilenos en las mezclas. Los polietilenos pues fueron deteriorados por el método de mezcla que se realizó a 270°C.

Hay también una degradación del PET-reciclado porque la temperatura de cristalización es mucho más grande comparado con la de la granza (20°C más).

En este caso podemos calcular el porcentaje de cristalización con los valores de la entalpia sobre cada pico.

$$\text{Tenemos: } X_c = \frac{\Delta H_{\text{calculado}}}{\Delta H_{100\% \text{ cristalino}}} \text{ y } \Delta H_{\text{calculado}} = \frac{\Delta H_{\text{pico de fusión}} * m_{\text{material}}}{m_{\text{mezcla}}}$$

Obtenemos el cuadro siguiente:

Cuadro 6 Porcentajes de cristalización de los materiales

	PETR-HDPE	PETR-LDPE	PET 1° calentamiento	PET 2° calentamiento	HDPE	LDPE
X _{c,PET} (%)	13,05	14,5	6,68	34,09		
X _{c,PE} (%)	5,35	4,08			64,49	36,32



Podemos ver que el PET-reciclado y los dos polietilenos son mucho menos cristalinos en las mezclas que cuando están solo. Por eso podemos decir que mezclar disminuye la cristalinidad de los materiales.

c. Análisis térmico : DMTA

i. Comportamiento térmico

Vamos a ver el comportamiento térmico del modulo de almacenamiento y la tangente δ .

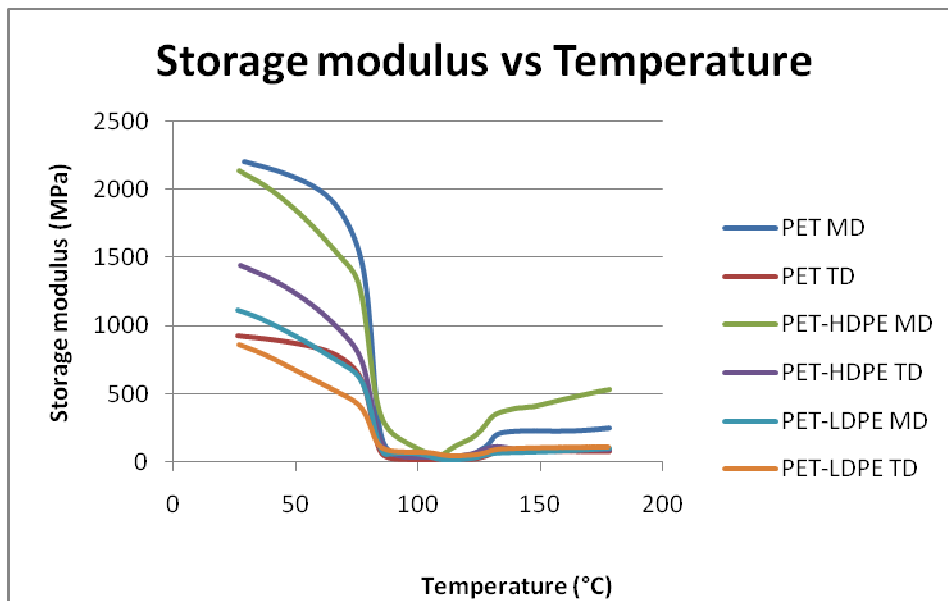


Figura 24 Modulo de almacenamiento vs Temperatura

En la figura 25, podemos ver el modulo elástico: es el modulo de almacenamiento a temperatura ambiente (25°C). Se da cuenta de la diferencia de los módulos entre las dos direcciones. Pero vamos a estudiar la anisotropía en la próxima parte. Se ve también que el modulo está menos grande en el caso del PETR-LDPE. En efecto, el polietileno de baja densidad es más elástico y más maleable.

Dos curvas son muy representativas de lo que pasa: la del PET-HDPE y la del PETR/LDPE en la dirección del material.

Podemos ver la curva del PETR-HDPE en la figura 27. Hay cuatro partes interesantes. La parte A representa la temperatura de transición vítrea del PET-reciclado ($T \sim 75^\circ\text{C}$). En la parte B, la cristalización enfrió empieza (el modulo aumenta). Hay la fusión del polietileno en la parte C: la curva disminuye un poco. Finalmente en la última parte (D), la cristalización enfrió continua: la curva aumenta, el HDPE está totalmente fundido.



En la curva del PETR-LDPE (figure 26), podemos también ver la Tg del PET-reciclado en A. La diferencia es que la fusión del polietileno (B) aparece antes del principio de la cristalización enfrió(C). Es normal porque la temperatura de fusión del polietileno de baja densidad es más baja que la del polietileno de alta densidad.

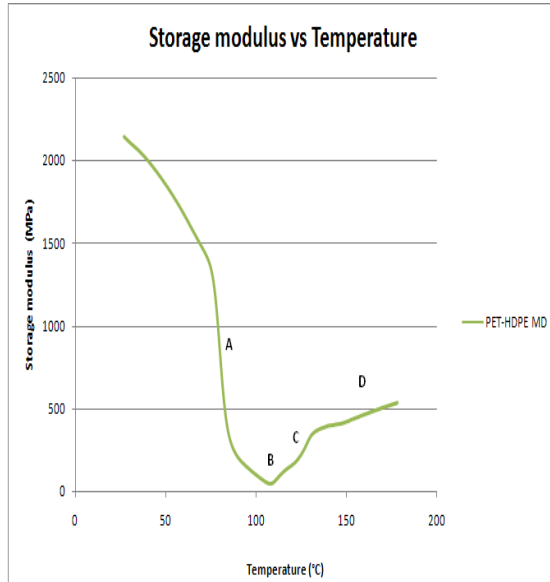


Figura 25 Modulo de almacenamiento vs Temperatura para el PET-HDPE

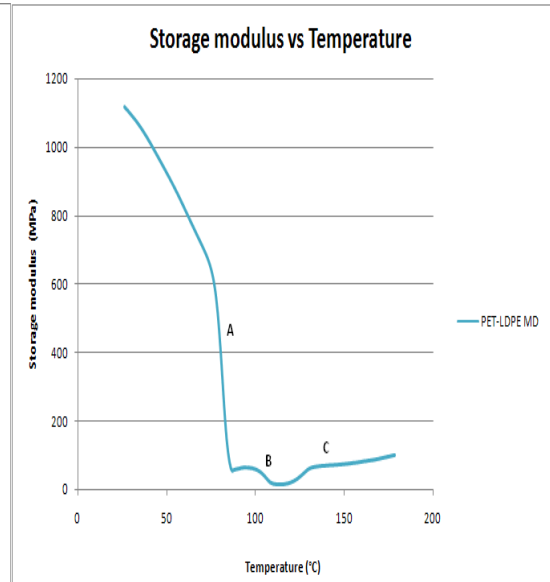


Figura 26 Modulo de almacenamiento vs Temperatura para el PET-LDPE

En la figura 28, podemos observar la variación de tangente δ en función de la temperatura. Nos da las pérdidas energéticas. La única cosa que podemos decir es las pérdidas son las más grandes para el PET-reciclado/LDPE. Al contrario las pérdidas son más escasas para PET-reciclado/HDPE, en efecto el polietileno de alta densidad es más cristalino.

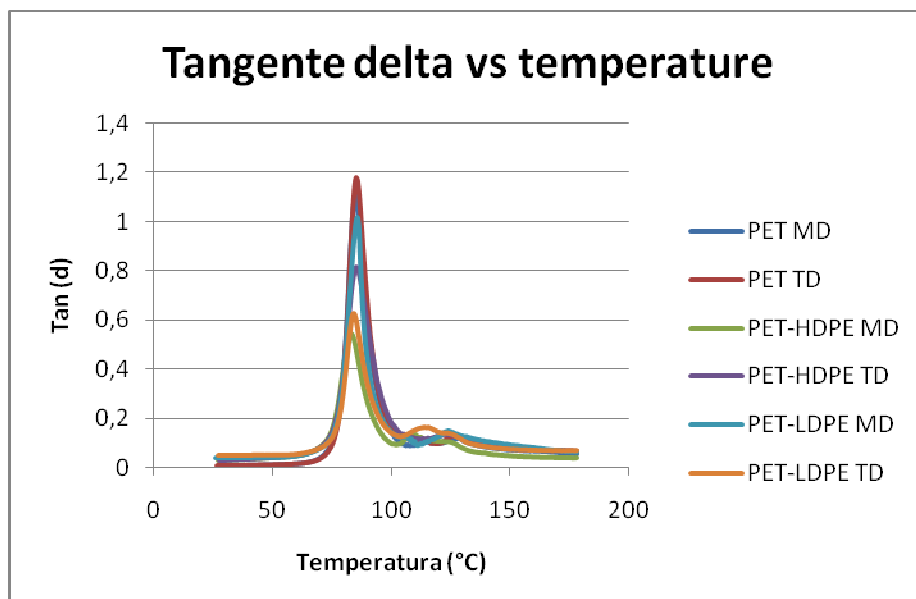


Figura 27 Tangente delta vs Temperatura



Tenemos también el modulo de perdida en función de la temperatura (figura 29), que solo muestra una segunda caracterización de la cristalización enfrió alrededor de 130° (127°C).

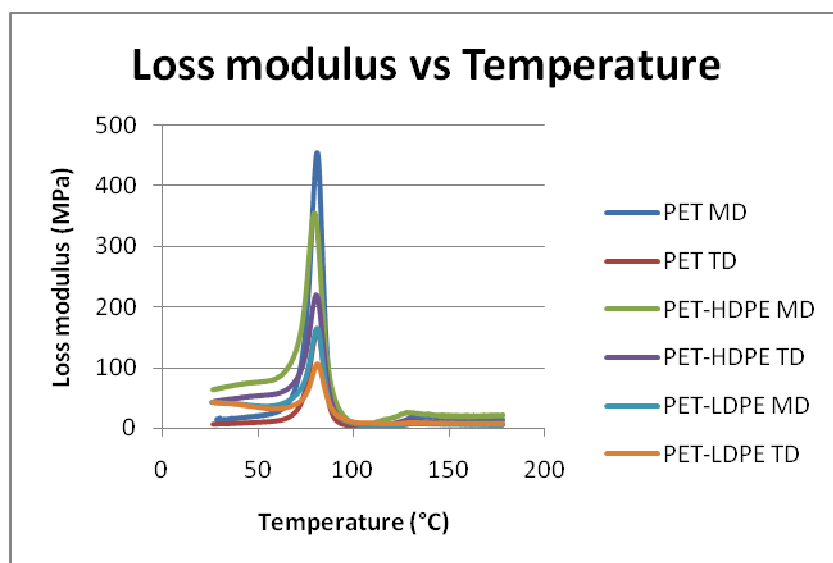


Figura 28 Modulo de perdida vs temperatura

Podemos ahora estudiar los valores de la temperatura de transición vítrea dadas por los valores de la temperatura para el pico observado sobre las curvas del modulo de perdida et de la tangente δ en función de la temperatura.

Cuadro 7 Valores de Tg de cada material en las dos direcciones

	Tg (Tangente δ) (°C)	Tg (Modulo de perdida) (°C)
PETR MD	84,76	81,14
PETR TD	84,56	81,53
PETR-LDPE MD	85,97	81,74
PETR-LDPE TD	83,96	81,94
PETR-HDPE MD	83,15	79,72
PETR-HDPE TD	85,17	81,13

Se ve que la temperatura de transición vítrea del PET no se modifica en ningún caso.



ii. Anisotropía

Vamos a estudiar la anisotropía de nuestros materiales. Podemos ver las curvas de los tres materiales en cada dirección en las figuras 30 y 31.

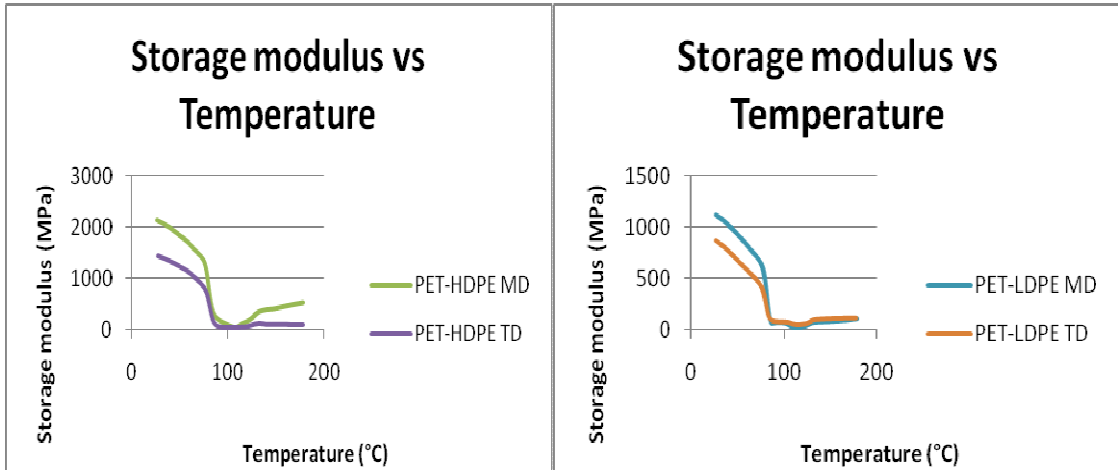


Figure 29 Modulo de almacenamiento vs Temperatura para el PET-HDPE (izquierda) y PET-LDPE (derecha) en MD y TD

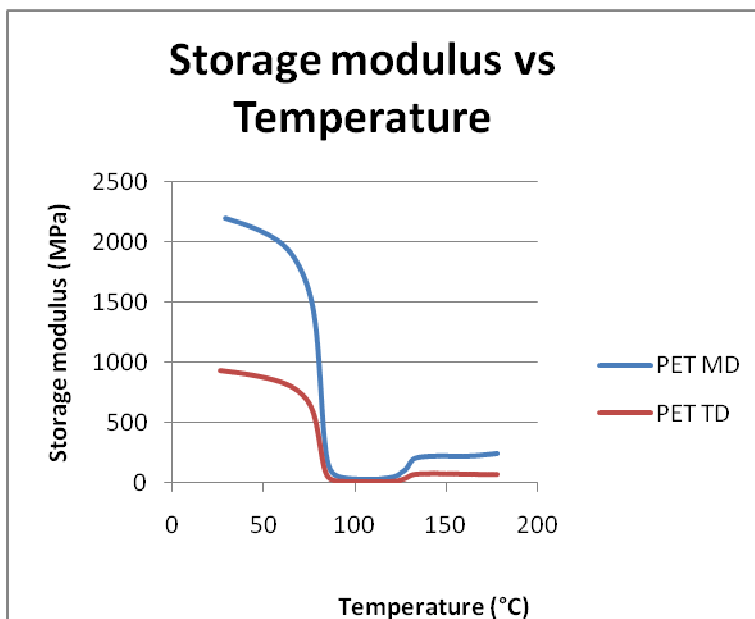


Figura 30 Modulo de almacenamiento vs Temperatura para el PET-reciclado en los dos direcciones

Se ve que los módulos de almacenamiento de cada dirección son diferentes. La anisotropía varía con la temperatura. Para las mezclas se ve que está mínima cuando la temperatura está a la temperatura de fusión del polietileno.



Podemos también ver que el modulo, durante la cristalización enfrió, aumenta más en la dirección del material que en la dirección transversal. Significa que el material cristaliza en una dirección preferencial (MD).

Hemos elegido hacer un cálculo del coeficiente de grado de anisotropía a diferentes temperaturas: temperatura ambiente (~25°C), 83°C (aproximación de las dos curvas), 100°C (más o menos la temperatura de fusión del polietileno) y 140°C (durante la cristalización enfrió).

Para calcular este coeficiente, utilizamos los valores dados por las curvas y calculamos

$\frac{E_{MD}}{E_{TD}}$ para cada temperatura que queremos. Los resultados son presentados en el cuadro 8.

Obtenemos:

Cuadro 8 Coeficiente de grado de anisotropía de los tres materiales a diferentes temperaturas

Temperatura	PETR	PETR-HDPE	PETR-LDPE
25°C	2,3687	1,4834	1,2889
83°C	2,5345	1,8147	1,1557
100°C	2,6600	2,9905	0,7930
140°C	2,7764	4,3345	0,6970

Normalmente para un material isotropía el coeficiente debería ser 1,11. En nuestro caso, los materiales nunca son isotropías. Aquí la anisotropía es más grande para el PET-reciclado para temperaturas bajas pero cuando la temperatura aumenta, es el PET-HDPE que se revela ser el más anisótropo. También para altas temperaturas (superior a 83°C), se ve que el PET-LDPE es muy cerca de la isotropía.



iii. Sensibilidad a la velocidad de deformación

Hemos utilizado el DMTA en flexión tres puntos pero para diferentes frecuencias (de 1Hz a 100Hz). Para obtener la sensibilidad a la velocidad de deformación, tenemos que convertir estas frecuencias en velocidad de deformación. Tenemos: $\dot{\epsilon} = 4 * frecuencia * \epsilon_{max}$ y con $\epsilon_{max} = 0,01$.

Después hemos trazado el modulo de almacenamiento en función del logaritmo de $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}(1Hz) = \dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$.

La cuesta m de esta curva dividida por la ordenada al origen Eref nos da la sensibilidad con la deformación.

Sobre la figura 32, podemos ver estas curvas. Se ve que son lineales solo hasta que la abscisa alcanza 3. Por eso vamos a cortar estas curvas (eliminar todos los puntos que están después de 3) y calcular la cuesta de todos los curvas.

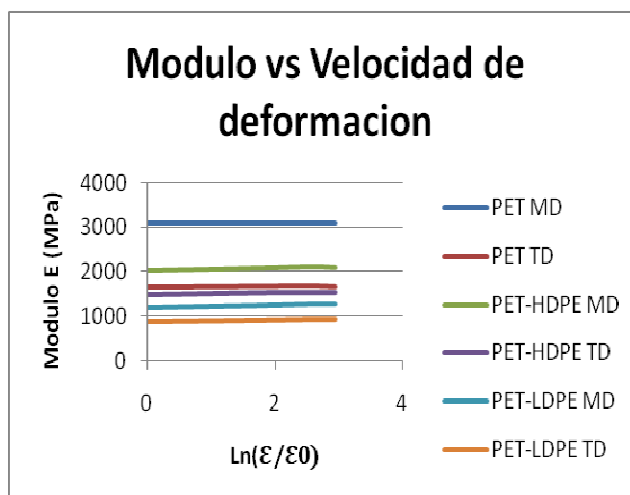


Figure 31 Modulo de almacenamiento vs velocidad de deformación

Obtenemos:

Material	m	Eref (MPa)	Sensibilidad a la deformación S ($\times 10^{-3}$)
PETR MD	4,83	3085	1,5656
PETR TD	2,962	1667	1,7768
PETR-HDPE MD	26,84	2041	13,1504
PETR-HDPE TD	16,53	1482	11,1538
PETR-LDPE MD	28,26	1207	23,4134
PETR-LDPE TD	26,09	866,8	30,0992

Podemos observar que el PET-reciclado deviene más sensible a la velocidad de deformación cuando está mezclado con polietileno. El más sensible es el PET-reciclado mezclado con polietileno de baja densidad. La dirección no influye mucho sobre la sensibilidad.



d. Caracterización mecánica clásica (tracción)

i. Curvas típicas

Hemos hecho ensayos de tracción con nuestros tres materiales y en cada dirección. Los primeros ensayos eran para calcular el modulo elástico (5 ensayos con una velocidad de 1mm/min) y los otros para obtener los valores de fuerza y deformación máxima (estudio de cedencia) (10 ensayos con una velocidad de 5mm/min).

Podemos ver las curvas típicas de tracción que hemos obtenido:

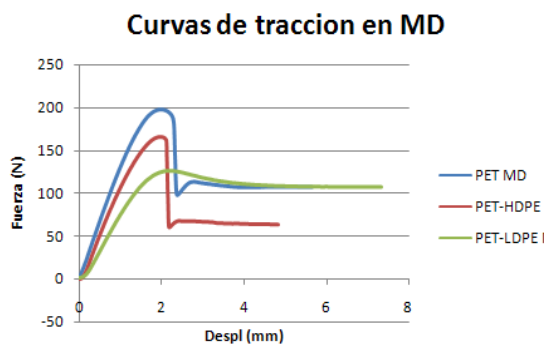


Figura 32 Fuerza vs desplazamiento de los materiales en la dirección del material

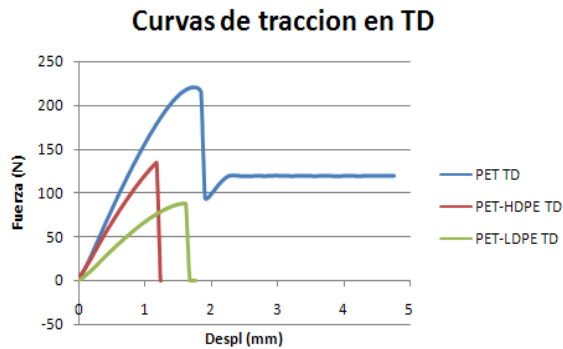


Figura 33 Fuerza vs desplazamiento de los materiales en la dirección transversal

Se ve que el PET-reciclado tiene cada vez una fuerza más grande que las mezclas. Podemos también decir que en la dirección transversal, las mezclas tienen una ruptura frágil, no se deforman mucho y por eso no podemos ver la cedencia.



ii. Rango elástico

Hemos empezado por calcular los módulos elásticos de cada material en cada dirección. Pero para cada curva teníamos que ajustar la cuesta para que el programa informático calcula el modulo con más precisión:

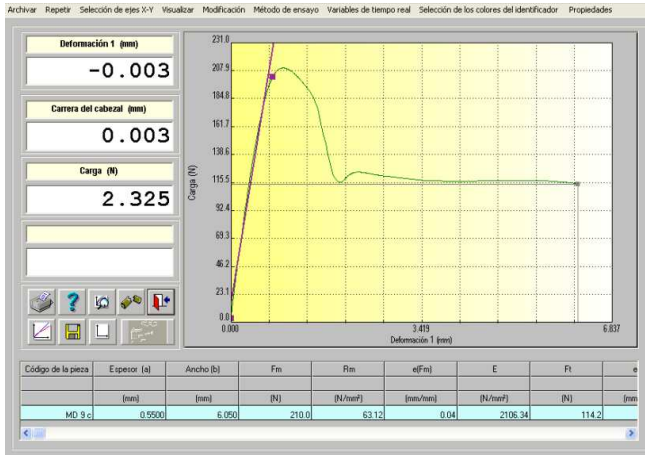


Figura 34 Corrección del calculo del modulo elástico

Después de este corrección, hemos pues calculado el modulo (cuesta) para cada curva y hemos hecho una media para obtener un valor medio del modulo para cada material en cada dirección. Obtenemos el grafico siguiente:

Se ve que el modulo no depende mucho de la dirección, la anisotropía es escasa. Al contrario, depende de la zona donde la probeta ha sido hecha (al centro del film o cerca de los bordes). El material es más duro en el centro del film.

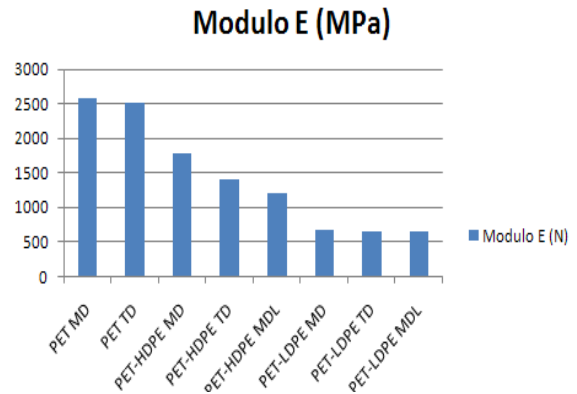


Figura 35 módulos elásticos de cada material en cada dirección

Para comparar los materiales, podemos decir que el modulo elástico es mucho más grande para el PET-reciclado que para los mezclas. Es seguramente se debe al hecho de que no hay compatibilizante en las mezclas y por eso obtenemos resultados mediocres que solo pueden ser utilizados como base de datos para estudios futuros.



iii. Cédencia

Para estudiar la cédencia, hemos calculado los valores de la tensión máxima σ_y y de la deformación máxima ϵ_y en cada caso. Hemos hecho la media de todos estos valores y para la tensión máxima hemos también calculado el error relativo. Obtenemos:

Cuadro 9 Tensión y deformación máxima el los tres materiales en cada dirección

Material	σ_y (N/mm ²)	Error relativo (%)	ϵ_y
PETR MD	62,66166667	2,994111369	0,046666667
PETR TD	60,18833333	1,967383616	0,036666667
PETR-HDPE MD	43,371	1,044762	0,04
PETR-HDPE TD	36,496	3,57097373	0,022
PETR-LDPE MD	28,432	1,13446934	0,046
PETR-LDPE TD	20,101	3,5482379	0,031

Observamos que los errores relativos son escasos (menos de 4%), podemos pues utilizar estos resultados. Como para el modulo elástico, la tensión máxima es mucho más grande para el PET-reciclado solo (ausencia de compatibilizante). Además, la deformación máxima no nos da mucha información porque los valores son muy cercanos. Solo podemos decir que los materiales se deforman más en la dirección del material que en la dirección transversal.



e. Trabajo esencial de fractura (EWF)

i. Curvas de EWF (fuerza vs desplazamiento)

Queríamos utilizar este método para nuestros tres materiales en las dos direcciones: dirección del material (MD) y dirección transversal (TD). Primero podemos ver los resultados del PET-reciclado solo. Abajo se encuentran una curva típica de cada dirección.

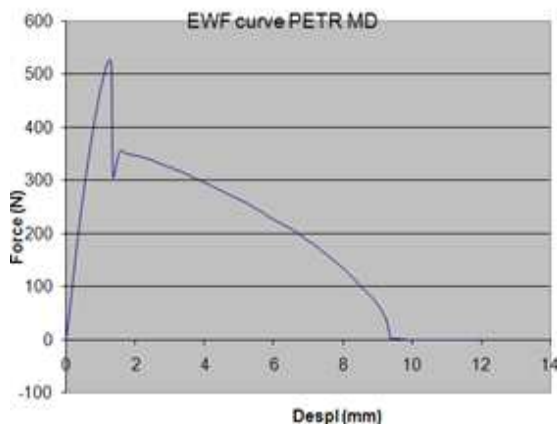


Figura 37 Curva típica de EWF para el PETR MD

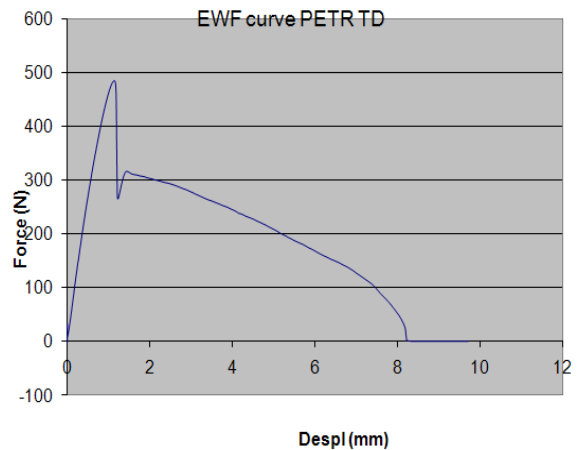


Figure 36 Curva típica de EWF para el PETR TD

Las curvas parecen las mismas porque es el mismo sistema de ruptura. Primero la grieta no aparece (figura 39a). Después se propaga poco a poco de manera uniforme (figura 39b) hasta la ruptura final (figura 39c).

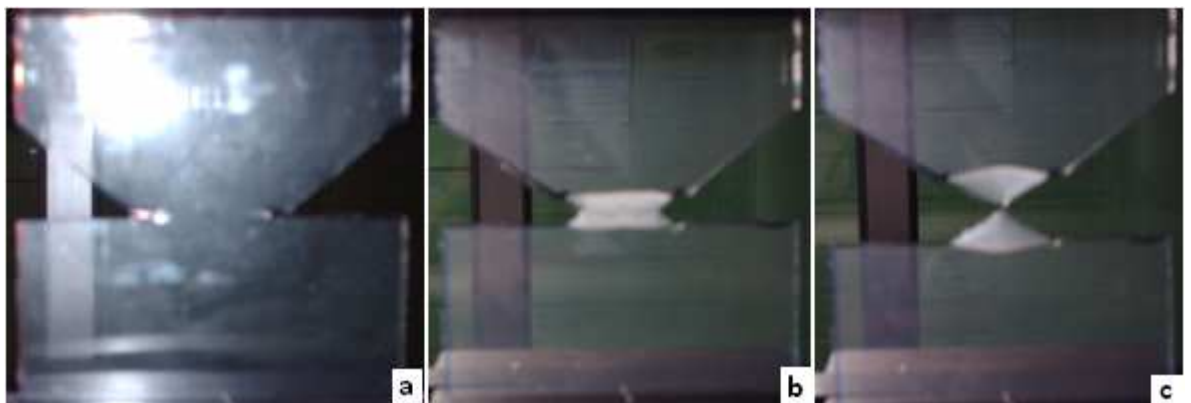


Figura 38 Propagación de grieta para el PET-reciclado al principio (a), en el medio (b) y al final (c)

Se ve que el método de EWF puede ser aplicable en este caso.



Vamos ahora a ver qué pasaba para las mezclas en primer lugar en la dirección del material y en segundo lugar en la dirección transversal.

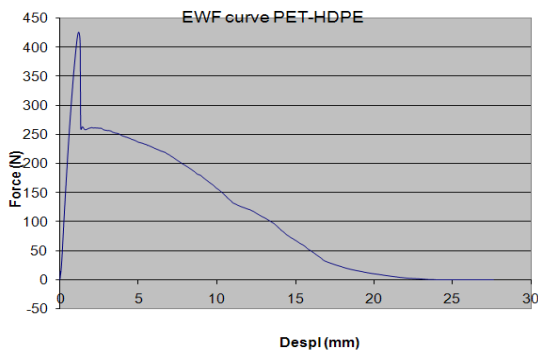


Figura 40 Curva típica de EWF para el PETR-HDPE MD

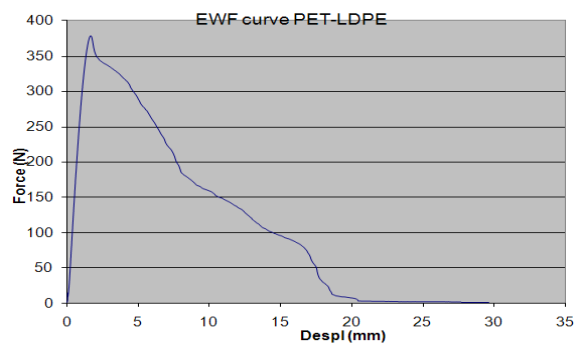


Figura 39 Curva típica de EWF para el PETR-LDPE MD

Podemos ver que en la dirección del material, el comportamiento de las mezclas son los mismos. La diferencia está en la valor de la fuerza que es más grande en el caso del PETR-HDPE. Hay diferentes partes sobre la curva. Al principio, la fuerza aumenta, la grieta aparece y se propaga (figura 42a). Cuando se rompe el material (figura 42b), somos sobre el pico de la curva. Pero no todo el material se rompe, se queda una parte más fina (figura 42c). Esta parte se este mucho más que el PET-reciclado hasta que se rompe en múltiples partes (figura 42d), lo que explica las variaciones de la curva. Al final se ve que no obtenemos la misma forma que por el

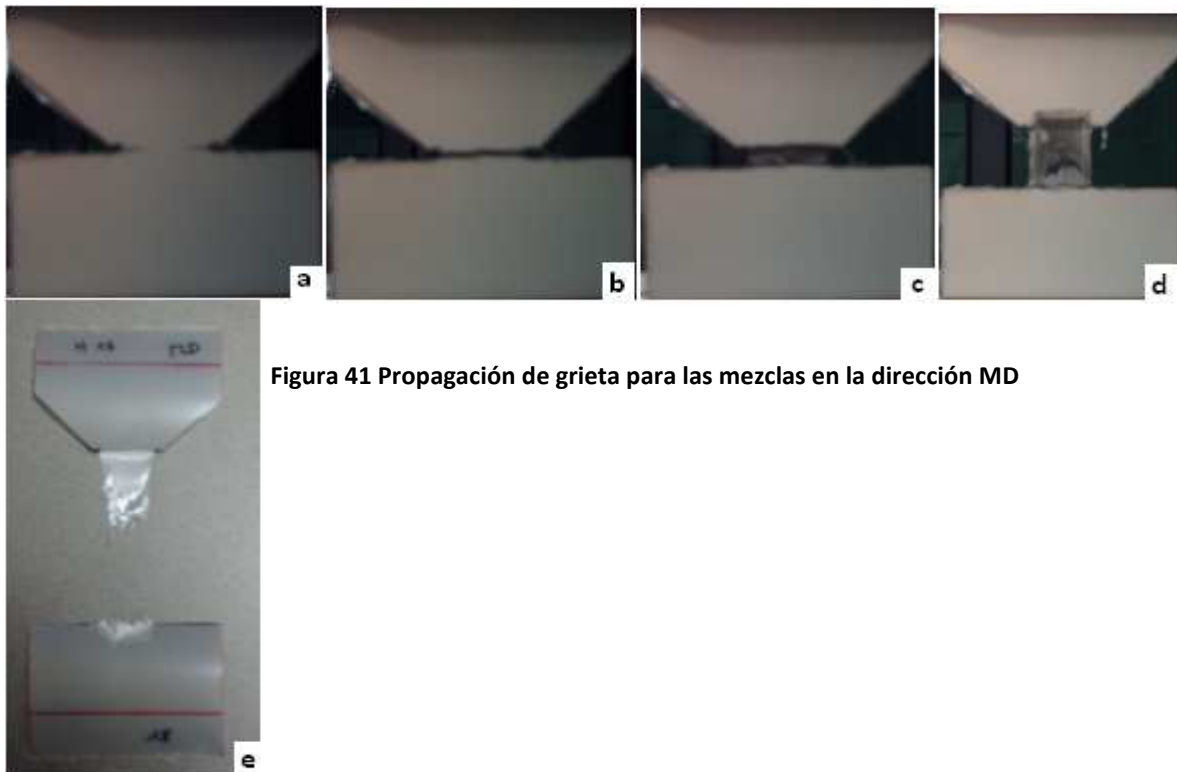


Figura 41 Propagación de grieta para las mezclas en la dirección MD



PET-reciclado solo (figura 42e).

Podemos suponer que la parte que se rompe en primero sin deformarse mucho es el PET-reciclado, la segunda parte más fina siendo el polietileno. En efecto, como no hay compatibilizante en las mezclas la probeta se rompe de dos maneras diferentes.

Podemos pues utilizar aquí el método de trabajo esencial de la fractura solo al principio de la curva, utilizando solo la superficie sobre el pico en vez de sobre toda la curva para calcular la energía total de fractura W_f . Haremos lo mismo con el PET-reciclado solo para poder comparar los resultados.

En la dirección transversal, los resultados son totalmente diferentes:

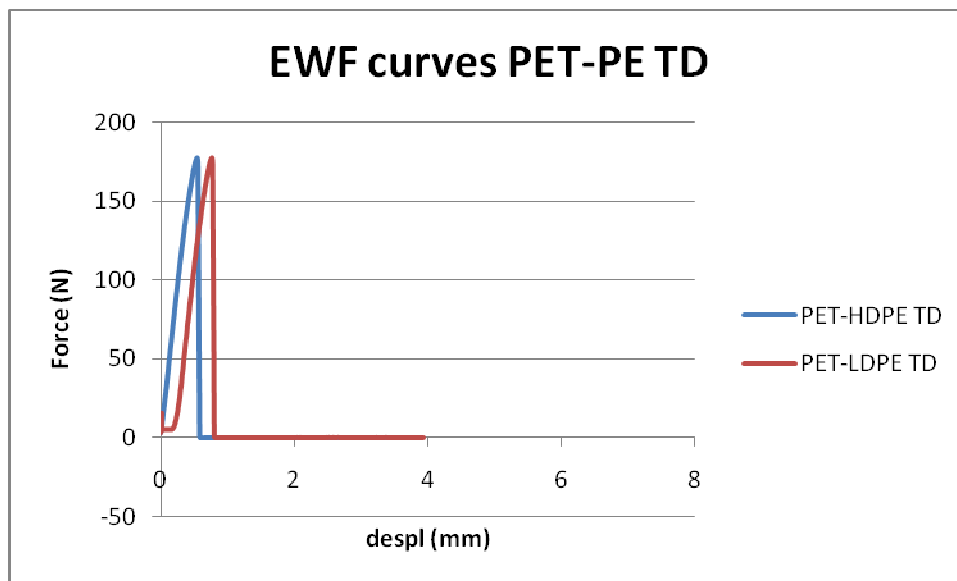


Figura 42 Curva típica de EWF para las mezclas en TD

Las curvas muestran que la fractura no sufre ninguna deformación plástica y se rompe directamente. Las fotografías confirman las curvas. El método de trabajo esencial de fractura no puede pues aplicarse en este caso porque no hay zona externa de deformación plástica (PDZ).

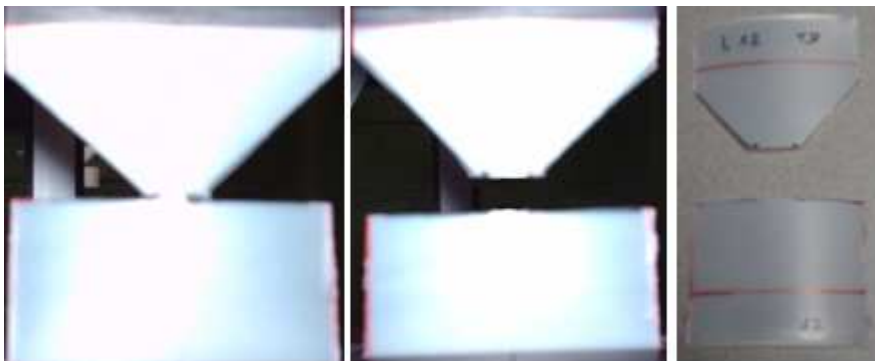


Figura 43 Propagación de grieta para las mezclas en la dirección TD

ii. Energía de fractura

Ahora vamos a ver las energías de fractura. Para calcularlas, hemos utilizado la superficie sobre la primera parte de cada curva de trabajo esencial de fractura A, la longitud del ligamento l_f y el espesor de la probeta t : $W_f = \frac{A}{t \cdot l_f}$. Obtenemos curvas de la energía en función de la longitud de ligamento de este tipo:

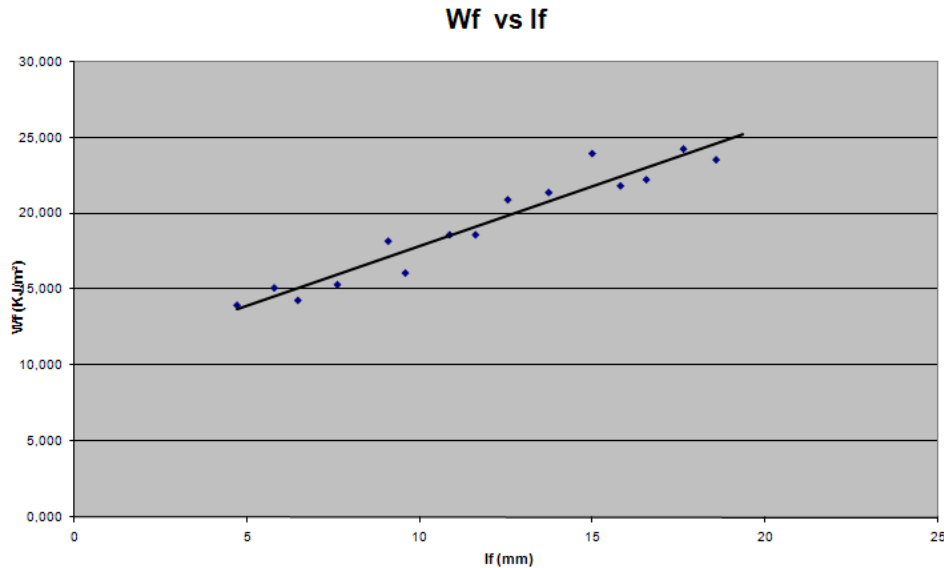


Figura 44 Curva típica de la energía de fractura vs longitud de ligamento

Cada vez obtenemos más o menos una curva derecha y podemos encontrar la ecuación de derecha. Con este podemos obtener las energías disipadas en la zona interna del proceso de la fractura (FPZ) W_e y en la zona plástica externa de la deformación (PDZ) W_p , W_e siendo la ordenada al origen y βW_p siendo la cuesta de la curva (β es el factor de forma). Obtenemos:

Cuadro 10 Energías disipadas de todos los materiales

	PETR MD	PETR TD	PETR-HDPE MD	PETR-LDPE MD
W_e (KJ/m²)	12,49	7,626	9,952	4,255
βW_p (MJ/m³)	1,511	1,929	0,789	0,683

A causa del comportamiento a la fractura de las mezclas no podemos calcular la altura de la zona plástica y por eso no podemos calcular el factor de forma. Pues solo podemos comparar estos valores. Si comparamos las dos direcciones (PETR MD



y PETR TD), se ve que la energía disipada en la FPZ es más grande en la dirección del material mientras la energía disipada en la PDZ es más grande en la dirección transversal.

Si queremos comparar los diferentes materiales, podemos ver que en las mezclas las energías disipadas son más pequeñas. Los resultados son pues mediocres en las mezclas pero puede ser dado a la ausencia de compatibilizante.

iii. Tensión máxima

Para comprobar la validez de nuestros resultados, hace falta que todas las tensiones máximas de nuestros materiales para cada probeta sea incluida entre el valor medio de la tensión máxima a más o menos 10%. Por eso calculamos la tensión máxima de cada probeta utilizando: $\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{a \cdot l_f}$ con F_{max} la fuerza máxima aplicada a la probeta. Obtenemos:

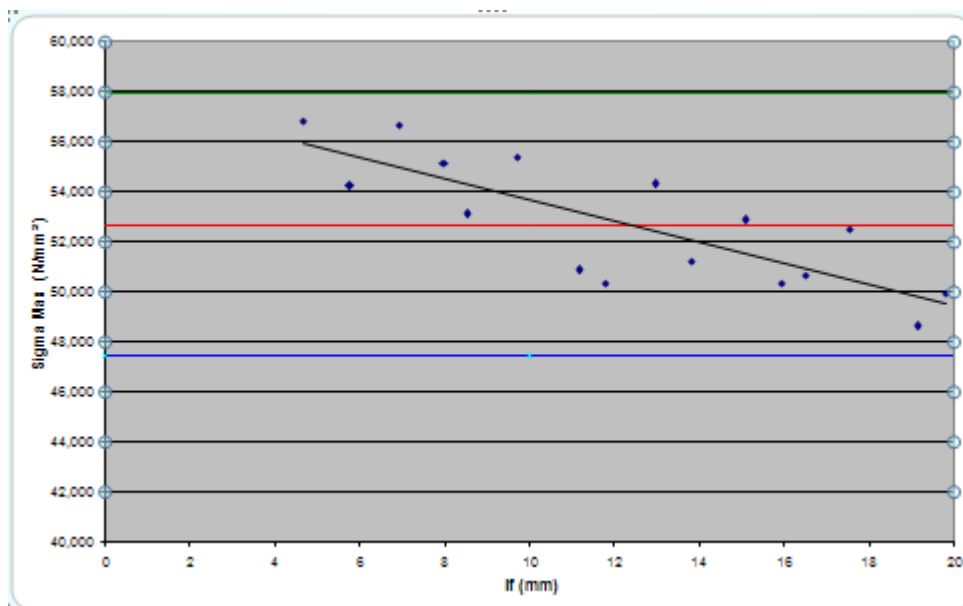


Figura 45 Curva de la tensión máxima vs longitud de ligamento

Los puntos sobre el grafico son los valores de tensión máxima. La curva roja es el valor medio de tensión máxima, la curva verde es el valor medio más 10% y la curva azul es el valor medio menos 10%. Se ve que todos los puntos están incluidos entre las curvas verde y azul y es lo mismo para todos los materiales. Por eso los resultados son validos.



6. Conclusión

Este trabajo ha consistido en la preparación y la caracterización térmica y mecánica de mezclas de PET-reciclado con dos polietilenos sin compatibilizante. La primera etapa era elegir dos polietilenos, los cuya la viscosidad era la más cerca de la del PET-reciclado, utilizando ensayos con reómetro RDA (Rheometric Dynamic Analyzer). Los dos polietilenos eran el polietileno de baja densidad (LDPE) Lupolen 1800H y el polietileno de alta densidad (HDPE) KS10100.

La preparación ha sido hecha con dos extrusiones: una con una extrusora doble husillo para hacer las mezclas y otra con una extrusora mono husillo calandrada para hacer los films. Otro film de PET-reciclado solo ha sido hecho con una extrusora doble husillo calandrada.

Muchas experiencias han sido llevadas. La caracterización térmica ha sido hecha con DSC para obtener las temperaturas de fusión y de cristalización de los materiales. Ensayos dinámicos han sido hechos para obtener la temperatura de transición vítrea (que no se podía observar con la DSC) y el modulo elástico. También la anisotropía ha sido estudiada con ensayos en las dos direcciones. Ensayos de tracción han sido hechos para obtener los módulos elásticos, las tensiones máximas y las deformaciones con tensión máxima para los tres materiales en las dos direcciones. Y por fin, el método de trabajo esencial de fractura ha sido utilizado para los tres materiales en la dirección del material (no se aplicaba en la dirección transversal), haciendo una partición.

Los resultados han mostrado resultados mediocres para las mezclas. No hay nunca mejora con la contribución de los polietilenos. Es seguramente dado a la ausencia de compatibilizante en las mezclas: se comportan como si los films eran componado de dos materiales distintos y no como un único material. Por eso todos los resultados obtenidos solo pueden servir de referencias para estudios futuros de estas mismas mezclas, hechas con compatibilizante. Las mejoras podrán verse utilizando por ejemplo resinas Lotader como compatibilizante, resinas vendidas por la empresa francesa Arkema.



7. Referencias

- Phase Structure and Viscoelastic Properties of Compatibilized Blends of PET and HDPE Recyclates, escrito por Mirosław Pluta, Zbigniew Bartczak, Andrzej Pawlak, Andrzej Galeski, Mariano Pracella, febrero 2001
- Characterization of Poly(ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles escrito por M. A. SILVA SPINACE', M. A. DE PAOLI, Junio 2000
- Toughening of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with a Maleic Anhydride Grafted SEBS Triblock Copolymer escrito por Zhong-Zhen Yu,1 Ming-Shu Yang,1,2 Shao-Cong Dai,1 Yiu-Wing Mai, Noviembre 2003
- Recycling of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) and High-Density Polyethylene by Compatibilized Blending escrito por A. Pawlak,1 J. Morawiec,1 F. Pazzagli,2 M. Pracella,2 A. Galeski, Febrero 2002
- A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites escrito por Antonio F. A ´vilaa,*, Marcos V. Duarte, Julio 2002
- Study of Compatibilization of HDPE–PET Blends by Adding Grafted or Statistical Copolymers escrito por N. TORRES,1 J. J. ROBIN,2 B. BOUTEVIN, Septiembre 2000
- Influencia de las condiciones de procesamiento en las propiedades mecánicas de películas de LLDPE obtenidas por extrusión-soplado escrito por Ricard Cañizares Peris



- Introduction to Synthetic Polymers, escrito por Ian M. Campbell, Oxford Science publications, 1994
- Introduction to Polymers, 2nd edition, escrito por R. J. Young, P. A. Lorell, Chapman & Hall, 1991
- Polymer, escrito por J. Karger-Kocsis, E. J. Moskala, 2000
- Polym. Eng. Sci., por J. Karger-Kocsis, T. Czigány, 2000
- Polymer, por N. W. Brooks, R. A. Duckett, I. M. Ward, 1992
- Polymer, por Kalfoglou, N. K., Skarfidas, D. S., Kallitsis, J. K., Lambert, J.-C. Van der Stappen, 1995
- Pietrasanta, Y., Robin, J.-J., Torres, N., Boutevin, B. Macromol, en Chem Phys 1999
- Recycling of engineering plastics, por Jones R, Baumann MH., ANTEC Conference Proceedings, Vol. 4. East Lansing, 1997
- Handbook of applied polymer processing technology, Cheremisinof NP, Cheremisinof PN, 1996
- Crystallization kinematics of poly(ethylene terephthalate): effect of moisture on crystallization behavior of PET from the glassy state, por Jabarin SA., J Appl Polym Sci 1987
- Güçlü , G., Kasgöz, A., Özbudak, S., özgümü , S., Orbay, M. J Appl Polym Sci 1998
- La Mantia, F. P.; Vinci, M. Polym Degrad Stabil 1994, Campanelli, J. R.; Kamal, M. R.; Cooper, D. G. J. Appl Polym Sci 1993
- Giannota, G., Po, R.; Cardi, N., Tampellini, E.; Occhiello, E., Garbassi, F., Nicolais, L. Polym Eng Sci, 1994

