

REVALPET: COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y A FRACTURA DE LÁMINAS EXTRUIDAS DE MEZCLAS rPP/rPET OPACO.

D. Loaeza, M. Klotz, J. Cailloux, M. Sánchez-Soto, M. Ll. Maspoch, O. O. Santana*

Centre Català del Plàstic (CCP)-Universitat Politècnica de Catalunya Barcelona Tech - (EEBE-ETSEIAT-UPC).
C/Colom, 114, Terrassa 08222, Spain

*Persona de contacto: Orlando.santana@upc.edu

RESUMEN

El presente trabajo se engloba dentro de las acciones prevista en el proyecto “Revalorización de PET opaco reciclado en materiales innovadores (RevalPET)” financiado por los fondos FEDER a través del programa INTERREG V A. En esta fase del estudio se pretende evaluar el efecto de la adición de PET reciclado proveniente de botellas opacas (**rPET-O**) en una matriz de Polipropileno reciclado (**rPP**) sobre la propagación lenta de grieta. Para ello se ha aplicado la técnica del Trabajo Esencial de Fractura (EWF) en láminas obtenidas por extrusión-calandrado a partir de mezclas con un 10, 20 y 30 % en peso de **rPET-O**. Según los resultados obtenidos, los parámetros esencial (w_e), relacionado con la energía necesaria para la generación de nuevas superficies libres, y el no esencial (βw_p), relacionado con la resistencia de propagación de grieta, muestran una caída de hasta un 80% respecto al **rPP**. La posibilidad de microfibrilación de la fase **rPET** hasta la longitud crítica de fibra durante el proceso de conformado que parece viable para la mezcla del 30% en peso, se vislumbra como la mejor alternativa de revalorización.

PALABRAS CLAVE: EWF, reciclaje, rPP, rPET opaco.

ABSTRACT

The present work is a part of the actions foreseen in the project "Upgrading of Opaque PET into innovative materials (RevalPET)" financed by the FEDER funds through the INTERREG V A program. In this phase of the study, In this phase of the study, the aim is to evaluate the effect of the addition of recycled PET from opaque bottles (rPET-O) in a matrix of recycled polypropylene (rPP) on the slow propagation of crack. For this, the technique of the Essential Work of Fracture (EWF) has been applied in sheets obtained by extrusion-calendering from blends with 10, 20 and 30% by weight of rPET-O. According to the results, the parameters essential (w_e), related to the energy necessary for the generation of new free surfaces, and the non-essential (βw_p), related to crack propagation resistance, show a drop of up to 80% regarding the rPP. The possibility of microfibrillation of the rPET phase up to the critical length of fiber during the forming process that seems viable for the 30% by weight blend, is seen as the best alternative for revalorization.

KEYWORDS: EWF, recycling, rPP, opaque rPET.

1. INTRODUCCIÓN

El continuo incremento del uso de botellas de PET opacas, especialmente blancas (con entre un 5 a un 15% en peso de Dióxido de Titanio, TiO_2), empleadas para el envasado de leche, ha impuesto un reto para el reciclado de este material. Considerando que el principal uso del del PET reciclado (**rPET**) es la producción de fibras para el ámbito textil, el reciclado de este PET opaco (**rPET-O**) es difícilmente compatible con los procesos de reciclaje de este, ya que la adición de rPET-O en más de un 15% en peso al **rPET** da lugar a problemas de procesabilidad durante la fabricación de la fibra y el producto presenta pobres propiedades mecánicas [1,2]. Esto último es debido a que el TiO_2 retrasa el proceso de cristalización inducida por deformación durante la etapa de “hot stretching” del filamento [3].

En vista del potencial problema de futuro inmediato en las políticas de gestión de residuos de este material, se ha planteado un proyecto de carácter europeo (RevalPET) que pretende diseñar nuevas formulaciones de material plástico con propiedades mejoradas empleando **rPET-O** para aplicaciones no limitadas a la fabricación de fibras [4]. Entre las propuestas planteadas se ha venido explorando el empleo de **rPET-O** como reforzante en forma fibrilar de una matriz de Polipropileno reciclado (**rPP**), a través de un proceso de *microfibrilación in-situ*, inducida durante la preparación de la mezcla y posterior conformado de pieza, similar a los llamados “*Composite in-situ*” a base de cristales líquidos poliméricos. Este tipo de preparación ha mostrado un refuerzo significativo en poliolefinas mezcladas con polímeros de tipo ingenieril como el PET, el Policarbonato (PC) o Poliamidas (PA). [5].

Es bien sabido que las mezclas de polímeros inmiscibles como la aquí planteada (y que es una condición necesaria para la “microfibrilación *in-situ*”) las propiedades vienen determinadas por la morfología obtenida, en particular, de las características finales de los dominios del componente minoritario: tamaño promedio, forma, distribución y distancia entre dominios [6].

El estudio del comportamiento a fractura en estos casos no es fácil debido a la anisotropía producida por la orientación molecular inducida durante el conformado para obtención de la “pieza” final, que en el caso de extrusión de láminas vendrá dictada no solo por las condiciones en la etapa de extrusión propiamente dicha, sino también por la etapa posterior de calandrado (calibrado, refrigeración y recogida). Al trabajar con mezclas inmiscibles en extrusión-calandrado, la situación se complica aún más ya que se presenta un tipo de anisotropía adicional producida por la orientación de las fases poliméricas. La yuxtaposición de los campos de tensiones elongacionales y de cizalla que se generan en la región ubicada entre la salida del cabezal de extrusión y el contacto con el primer rodillo de calandrado.

En esta comunicación se presenta un estudio preliminar del comportamiento mecánico y a fractura de láminas extruidas de las mezclas propuestas (*rPET-o/rPP*) en 3 composiciones diferentes obtenidas sin inducir *microfibrilación in-situ*, relacionando la morfología generada con el comportamiento mecánico y los parámetros del Trabajo Específico de fractura observados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y obtención de láminas.

Como matriz de las mezclas se ha empleado un recuperado de PP QCP EXPP 152A, con un MVR (230/2,16) de 21 cc/10 min, suministrado por QCP (Joint Venture entre Suez-Sita y LyondellBasell, Francia), que en adelante se denominará *rPP*. Como fase minoritaria se empleó un recuperado de PET proveniente de botellas opacas suministrado por Suez-Sita (Francia) con el código comercial FLOREAL, que en adelante será codificado como *rPET-O*, con un contenido medio de 2,4 % en peso de Dióxido de Titanio (TiO₂) con una distribución de tamaño de partícula de entre 152 a 370 nm, con un tamaño medio ponderado de 261 nm.

Las mezclas, en forma de grana, fueron preparadas en las composiciones referenciadas la *Tabla 1* y suministradas por el Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux de la Université de Pau et des Pays d'Alour (IPREM-UPPA), uno de los socios del proyecto REVALPET. Se empleó una extrusora doble-husillo

Tabla 1. Codificación y composición de las mezclas en % en peso de mezcla.

Código	rPET-O	rPP
rPET-O	100	-
rPP	-	100
10PET/90PP	10	90
20PET/80PP	20	80
30PET/70PP	30	70

según el procedimiento descrito en [7]. Con la grana recibida se procedió a fabricar entre 20 m láminas mediante extrusión-calandrado, con un espesor nominal de 0,6 mm y un ancho de 100 mm. Se empleó una extrusora doble husillo co-rotante Collin ZK-25 con L/D = 36 y un diámetro de husillo (D) de 35 mm, y 7 zonas calefactoras (Z1 a Z7). El perfil empleado fue : 140 (entrada)/180/195/205/215/215/210 °C (cabezal).

A la salida del cabezal se acopló un sistema de 3 rodillos de calandrado vertical (diámetro 70 mm) (COLLIN Teachline CR72T). La temperatura de los rodillos de calandrado se fijó a 50°C, con una velocidad de rotación de rodillos de 2 rpm, con finalidad de minimizar efectos de orientación y/o microfibrilación de la fase PET en la lámina.

Antes de la producción de la lámina, las mezclas fueron secadas a 80°C durante 3h en una tolva secadora con punto de rocío de -40°C .

2.2. Caracterización morfológica

Con la finalidad de revelar la disposición de la fase *rPET-O*, se llevó a cabo una caracterización morfológica sobre superficies fracturadas criogénicamente, y recubiertas con paladio/Oro, provenientes de las zonas centrales de las láminas extruidas y en las dos direcciones principales: paralelo del flujo de extrusión (MD) y transversal al mismo TDSe empleó un Microscopio Electrónico de Barrido, MEB, (Jeol JSM 7001-F) operando a un voltaje de aceleración de 2 kV.

2.3. Caracterización mecánica y a fractura.

Empleando una máquina de ensayos universales GALDABINI 2500 dotada con un videoextensómetro MINTRON OS-65D y una célula de carga de 5kN, se evaluó el comportamiento a tracción siguiendo la norma ISO- 527. Las probetas fueron troqueladas a partir de la zona central de las láminas en dirección MD (Dirección del flujo de extrusión) y de acuerdo a la geometría halterio Tipo 4. Los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente y una velocidad de desplazamiento de bastidores de 20 mm.min⁻¹. A partir de las curvas ingenieriles de tensión-deformación (σ - ϵ *ing*), se determinaron los siguientes parámetros: *Módulo de elasticidad (E)*, *Tensión a la cedencia (σ_y)* – equivalente al límite elástico en materiales metálicos -,

elongación a la ruptura (ϵ_R). En cada caso se reporta el valor medio de 10 medidas válidas.

El análisis cuantitativo de la fractura se realizó aplicando el concepto del **Trabajo Esencial de Fractura** (EWF) sobre probetas DDENT con las dimensiones descritas en la *Figura 1*, siguiendo la metodología sugerida por ESIS-TC4 [8]. Para cada material fueron ensayadas entre 15 y 20 probetas cubriendo un rango de longitudes de ligamento (l) de entre 10 y 22 mm nominales.

Las probetas fueron extraídas de la zona central de las láminas y las entallas fueron ubicadas de tal forma que la dirección de propagación de grieta fuese en TD, aplicando la sollicitación en dirección MD. Las entallas fueron agudizadas indentando con una hoja de afeitar (radio 13 μm), evitando excesivo daño plástico en la punta de la misma.

Los ensayos fueron realizados en la máquina de ensayos universales anteriormente descrita, a una velocidad de desplazamiento relativo de mordazas de $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. En este caso, las marcas requeridas para la lectura del videoextensómetro fueron ajustadas tal que la distancia entre ellas fuese igual a la longitud de ligamento nominal a evaluar.

Una vez ensayada cada probeta, se procedió a la determinación de la longitud de ligamento real y la altura de la zona exterior del proceso de deformación (OPZ) (h) mediante una lupa binocular con una magnificación de 40 X.

Es importante acotar que la velocidad de sollicitación empleada en los ensayos de tracción ($20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) fue seleccionada de forma que tal que se alcanzase la cedencia a un tiempo equivalente al que se registra en los ensayos de EWF.

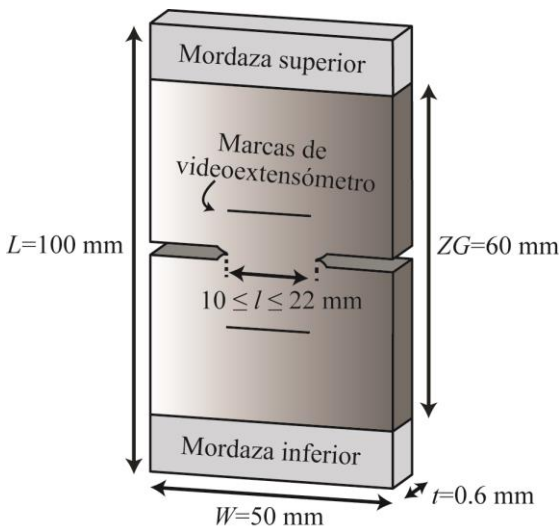


Figura 1. Esquema de la probeta DDENT empleada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Morfología generada.

La *Figura 2* muestra una visión global mediante *MEB* de las diferentes muestras en ambas direcciones de flujo y en zonas cercanas a la capa externa y al centro de la sección analizada. Tal y como se aprecia, para las mezclas con 20 y 30% en peso de *rPET-O* se observa un claro gradiente morfológico a lo largo del espesor de la muestra. Una “piel” (caras exteriores de la lámina) caracterizada por la formación de gotas y fibrillas con sección transversal irregular de la fase *rPET-O*, con el eje orientado en la dirección del flujo, aumentado su proporción y esbeltez con contenido de *rPET-O*. Esta situación morfológica evoluciona hacia las zonas centrales de la lámina (aprox. 0,15 a 0,30 mm desde la capa externa) en una morfología mucho mas heterogénea, perdiéndose el carácter fibrilar, generándose una morfología globular oblonga (en mayor proporción para **30PET/70PP**), orientada en la dirección del flujo.

La generación de esta estructura se puede atribuir al campo de alta cizalla que se está presentando en la zona “die-land”, tras la piscina o “manifold” del cabezal que, aunado a un campo elongacional por flujo convergente, condiciona en gran medida la relación de viscosidades entre las fases, favoreciendo las condiciones reológicas para la aparición de estructuras fibrilares de *rPET-O* en aquellas regiones de mayor cizalla.

Por el contrario, para el contenido menor de *rPET-O* la morfología generada es del tipo gotas o del tipo doble emulsión. En este caso el campo de tensiones generados combinado con el bajo contenido de fase dispersa puede generar filamentos de fase dispersa con esbeltez elevada llegando a su ruptura por el mecanismo de inestabilidad interfacial bien sea de tipo Rayleigh o del tipo end pinching. Dependiendo del tiempo de relajación involucrado en el fluido tras cesar el campo de tensiones aplicado, estos pueden coalescer y generar una morfología globular de mayor tamaño [9]

Una visión detallada a mayores magnificaciones revela que las partículas o filamentos de fase dispersa presenta aglomeraciones en su superficie (véase *Figura 3*), que tras ser observada en modalidad “backscattering” se confirmó que era TiO_2 . Este hecho, aunado a la nula miscibilidad de fases puede estar favoreciendo la alta cavitación observada en las superficies analizadas, condicionando el comportamiento mecánico que estas mezclas puedan presentar.

3.2. Comportamiento a tracción.

Tal y como se aprecia en la *Figura 4* la adición de *rPET-O* al sistema fomenta, además de, una disminución de la tensión de cedencia (σ_y) - primer

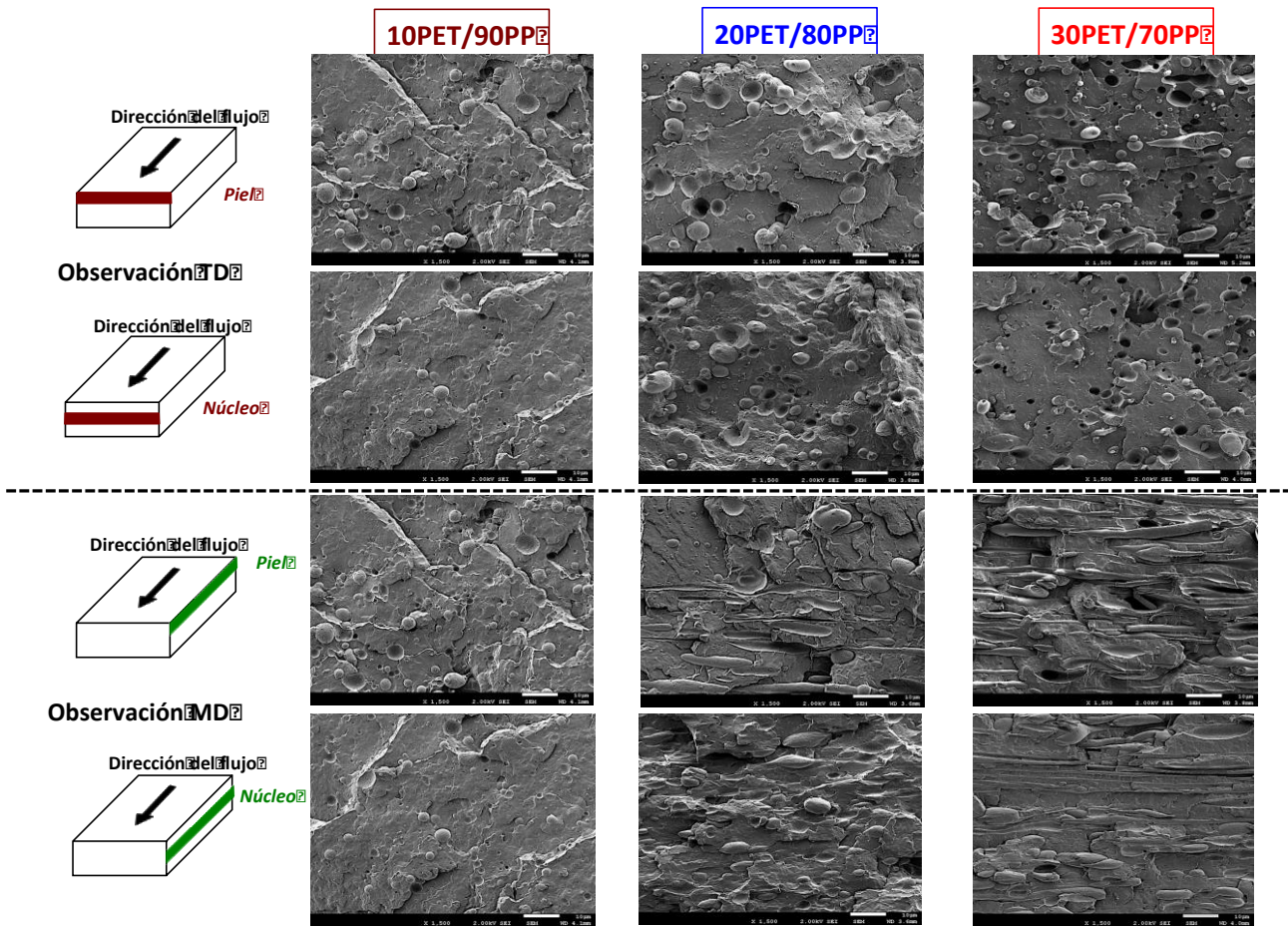


Figura 2. Micrografías MEB de las superficies de fractura criogénicas de los materiales preparados en las direcciones indicadas. Barra de escala = 10 μm .

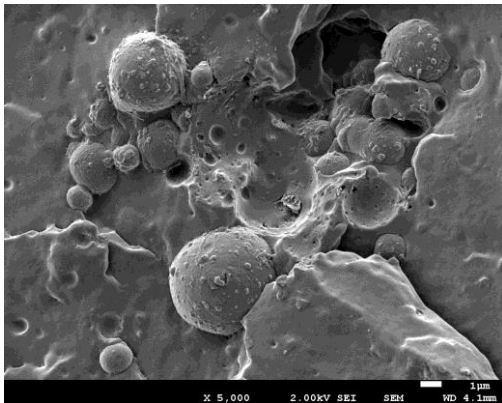


Figura 3. Detalle de las superficies de fase dispersa (rPET-O). Barra de escala = 1 μm .

La Tabla 2 recoge los parámetros mecánicos obtenidos de estos ensayos. No se han considerado aquellos relacionados con el momento de la ruptura debido a la alta dispersión de los valores producto de la heterogeneidad morfológica que presentan las muestras.

Se puede apreciar que en el rango elástico del comportamiento de los materiales no hay variación en el Módulo de Young (E) y similares al rPP ubicándose en

todos los casos por debajo de la predicción de condición

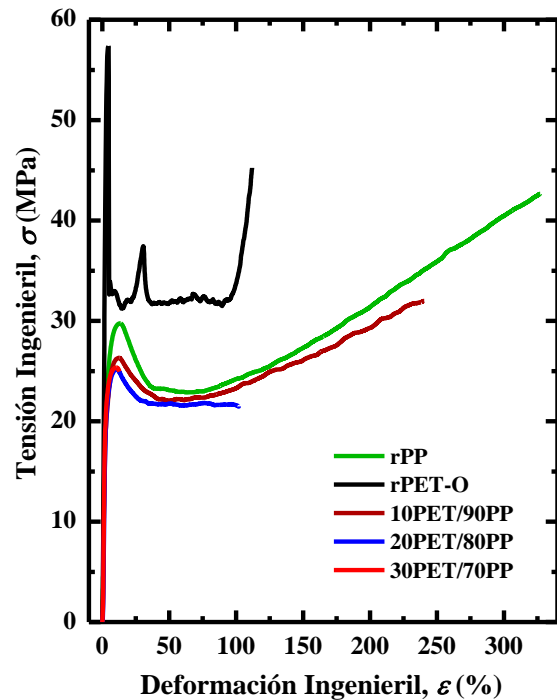


Figura 4. Curvas representativas tensión-deformación ingenieril de los materiales ensayados.

Tabla 2. Parámetros a tracción (20 mm.min⁻¹).

Material	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_v (%)
rPET-O	2,20 ± 0,03	57,3 ± 0,5	3,9 ± 0,1
rPP	1,16 ± 0,04	28,8 ± 0,6	13,0 ± 0,6
10PET/90PP	1,17 ± 0,02	26,1 ± 0,2	12,1 ± 0,4
20PET/80PP	1,16 ± 0,07	24,0 ± 0,7	11,1 ± 0,7
30PET/70PP	1,21 ± 0,03	25 ± 2	9 ± 1

de isotensión (límite inferior) de la predicción comúnmente empleada en materiales compuestos con fibra continua (véase Figura 5). Cabe destacar el ligero aumento para un 30% en peso de rPET-O añadido.

Esta situación pone de manifiesto dos aspectos: a) la adición de un 30% en peso de rPET-O, en las condiciones de procesamiento empleadas, potencialmente podría emplearse para diseñar la formulación de microfibrilación, b) por lo menos para aquellas composiciones con evidencias de cierta microfibrilación estas no han alcanzado la Longitud crítica a para que actúe como refuerzo efectivo. En este caso estará altamente influenciada por la débil interfase generada dada la inmiscibilidad entre las fases poliméricas y la ubicación del TiO₂ en la misma disminuyendo aún más la efectividad de transmisión de tensiones entre las fases.

En cuanto a los parámetros al momento de la cedencia (σ_y y ϵ_y), claramente se observa que, respecto al rPP, la adición de rPET-O fomenta una disminución de σ_y respecto al rPP sin mayor efecto de la proporción añadida (Figura 5 b) En el caso de ϵ_y este parámetro no presenta variación alguna tras la adición de rPET-O.

Ambas observaciones permite establecer que, como consecuencia de la poca interacción entre las fases, la cavitación de la fase rPET-O no solo disminuye la

sección efectiva de rPP, sino que ofrece un mecanismo de alivio de triaxilidad local de esta fase, generando una disminución de σ_y . No obstante, esta misma cavitación fomenta la inestabilidad en la etapa propagación de cuello estable (cold drawing).

3.3. Comportamiento a fractura: Análisis del trabajo específico de fractura.

La Figura 6 muestra curvas representativas Carga (F) vs desplazamiento relativo (medida de video-extensómetro) (d) para 3 longitudes de ligamento de las mezclas analizadas. Se observa que para un mismo material el trazo de la curva es prácticamente el mismo, independientemente de la longitud del ligamento, lo que en principio validaría la posible aplicación de la técnica para la determinación del Trabajo Esencial de fractura (EWF).

Conforme aumenta la proporción de rPET-O, durante la etapa de desgarro, relacionado con la propagación estable de grieta, se hace más irregular llegando a suprimirse completamente esta etapa para 30PET/70PP. Un aspecto a resaltar es la mayor rigidez y el mayor valor de la carga máxima que registra esta última mezcla. Esto podría estar poniendo en evidencia el efecto de la fibrilación de la fase dispersa como agente de refuerzo local, por lo menos para este tipo de sollicitación.

La Figura 7 muestra el aspecto de la zona de proceso (región del ligamento) tras el ensayo para los materiales estudiados. En todos los casos se aprecia un emblanquecimiento de la zona adyacente al plano de propagación ideal de la grieta (plano que define las entallas colineales realizadas), la cual se va difuminando y cobrando un aspecto estriado a medida que aumenta el contenido de rPET-O.

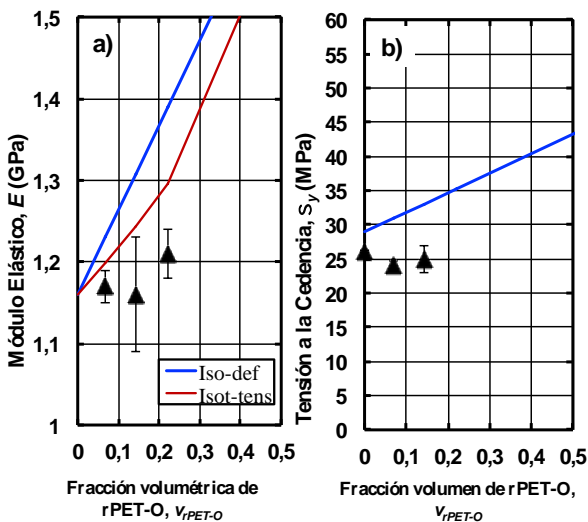


Figura 5. Variación de a) Módulo de Young (E) y b) Tensión a la cedencia con la fracción volumétrica de rPET-O añadida.

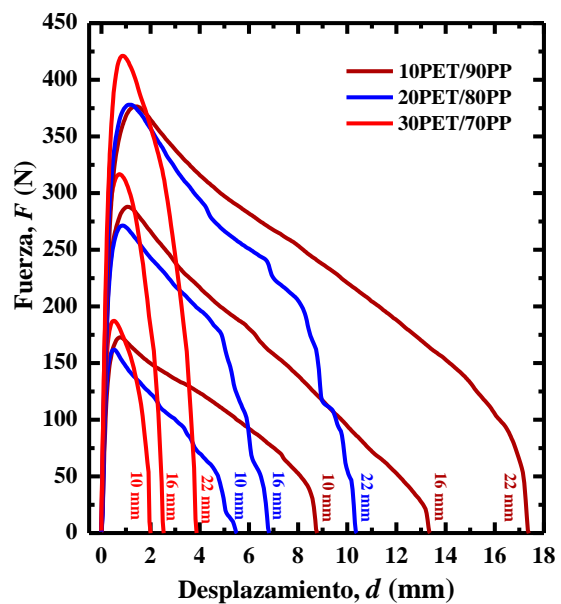


Figura 6. Curvas representativas F vs d para 3 longitudes de ligamentos analizadas.

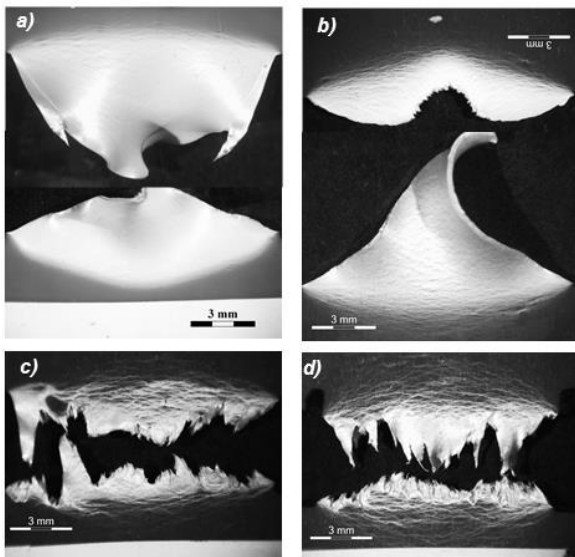


Figura 7. Aspecto de las zonas de proceso (región del ligamento) tras la realización del ensayo para: a) **rPP**, b) **10PET/90PP**, c) **20PET/80PP** y d) **30PET/70PP**. Longitud de ligamento nominal: 13 mm.

Dicha región fue la considerada para la determinación del parámetro geométrico β , relacionado con el tamaño de zona de proceso. Para las composiciones con un 20 y 30% en peso de **rPET-O** la propagación tras el colapso plástico del ligamento es discontinua e irregular. Esto se puede atribuir a la alta heterogeneidad en la morfología obtenida (fibrillas y gotas). Una determinación preliminar del “espesor” de la zona del proceso evidencia que no hubo estricción en la misma, lo que pone de manifiesto que dicho emblanquecimiento se atribuye a una cavitación extensiva e irregular de la fase **rPET-O** con mínima contribución de flujo plástico

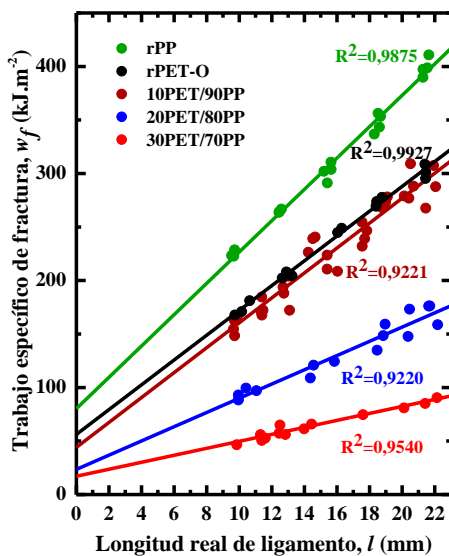


Figura 8. Representaciones de w_f vs l empleadas para la determinación de los parámetros de fractura de los materiales en estudio.

Tabla 3. Parámetros del análisis EWF.

Material	w_e (kJ.m ⁻²)	βw_p (MJ.m ⁻³)	$\beta \times 10^2$
rPET-O	56 ± 4	11,6 ± 0,3	8,6 ± 0,3
rPP	85 ± 8	14,4 ± 0,6	13,8 ± 0,1
10PET/90PP	44 ± 4	11,6 ± 0,6	25 ± 2
20PET/80PP	24 ± 3	6,6 ± 0,5	26 ± 2
30PET/70PP	16 ± 3	3,3 ± 0,2	33 ± 2

La *Tabla 3* se recogen los parámetros numéricos obtenidos tras aplicar el análisis EWF. La calidad de los datos empleados en el análisis así como del ajuste realizado puede observarse en la *Figura 8*.

Se puede observar que tanto el término esencial (w_e), relacionado con la energía requerida para la formación de nueva superficie en el plano de propagación de grieta, como el término no esencial, βw_p , relacionado con la resistencia a la propagación de la grieta, presentan una disminución de entre un 45-80%, y un 20-77%, respectivamente.

Lo anterior pone de manifiesto la baja capacidad de refuerzo que presenta la morfología fibrilar que ha podido generarse en las láminas con mayores contenidos de **rPET-O**. No obstante, hay que considerar que en la metodología de análisis EWF se considera todo el proceso: inicio de la propagación y desgarró final. Por lo que los valores de w_e se encuentran altamente influenciados por la etapa final. Considerando la baja adhesión entre fases, el proceso de descohesión de fases se inicia antes del inicio de la propagación de la grieta en la punta de la entalla aguda. Esto hace que en el momento de la propagación en el plano colineal a las entallas se encuentre con dichas zonas cavitadas, facilitando el proceso. Este aspecto es mucho más evidente para aquellas morfologías con fibrilación.

Al considerar el parámetro β , relacionado con la dimensión de la zona donde se presentan procesos de deformación que disipan energía y que es externa al plano de propagación, este presenta un claro aumento en las mezclas respecto al **rPP**, alcanzando un máximo (33 % de incremento) para un 30% en peso de **rPET-O** añadido. Esto podría ser consecuencia de la morfología morfológica generada en este. El hecho de presentar la forma fibrilar, el “área de influencia” de esta fase que deforma y cavita es mayor. De lograr mejorar la adhesión entre las fases, se espera un aumento en proporción de los parámetros de fractura en estas condiciones de ensayo.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y bajo las condiciones de procesamiento empleadas en este estudio para la obtención de las láminas:

- La adición de un 30% en peso de *rPET-O* parece tener la mayor probabilidad de explotar el potencial de la técnica de microfibrilación in-situ. No obstante, es imprescindible lograr una mejora en la adhesión entre las fases.

- La técnica EWF, para la situación morfológica y grado de adhesión entre fases generado no permite un análisis adecuado del comportamiento a desgarro debido a la alta inestabilidad durante esta etapa que presentan las mezclas analizadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a los Fondos FEDER a través del programa Interreg V A (POCTEFA) por la financiación recibida para la realización del proyecto RevalPET (EFA 064/15).

REFERENCIAS

[1] Comité Technique pour le Recyclage des Emballages Plastiques (COTREP). “Impact du développement des emballages en PET opaque sur le recyclage des emballages en PET Coloré”. *Dossiers COTREP*, Diciembre 2015.

[2] Asociación Zero Waste France. PET OPAQUE Dossier ZEROWASTE, enero 2017.

[3] A. Taniguchi, M. Cakmak. “The suppression of strain induced crystallization in PET through sub-micron TiO₂ particle incorporation”. *Polymer*, **45**, 6647-6654 (2004)

[4] “Upgrading of Opaque PET into innovative materials (REVALPET)”, <https://revalpet.org/en/>. Febrero 2019.

[5] Z. Li, W. Yang, R. Huang, X-P. Fang, M. –Bo. Yang. “Essential work of fracture parameters of in-situ microfibrillar Poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene blend: influences of blend composition”. *Macromolecular Materials and Engineering*, **289**(5), 426-433 (2004).

[6] Z. Li, W. Yang, R. Huang, M. –Bo. Yang. “Morphology-tensile behavior relationship in injection molded poly(ethylene terephthalate)/Polyethylene and Polycarbonate/polyethylene blends - Part (I). *J. Mat. Sci.*, **39**, 413-431 (2004). And Part (II). *J. Mat. Sci.*, **39**, 433-443 (2004).

[7] REVALPET, Deliverable 3.2.1: Description of the processing conditions used for preparation of blends. April 2018.

[8] D. R. Moore, A. Pavan, J. G. Williams, Fracture mechanics testing methods for polymers,

adhesives and composites, pp: 188-195, ESIS Publications, 28, 2001.

[9] M. Lee, A. Hiltner, E. Baer. “Formation and break-up of a bead-and-string structure during injection moulding of a Polycarbonate/Acrylonitrile-butadiene-styrene blend”. *Polymer*, **33**(4), 675-684 (1992)