



ESTRATEGIAS PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MEZCLAS DE POLIPROPILENO Y POLIETILENO RECICLADOS

Ing. Caren Rosales

Tesis presentada para optar por el grado académico de
Doctora en Ciencia de Materiales

Directora: Dra. Valeria Pettarin

Co-directora: Dra. Celina Bernal

Diciembre 2020
Mar del Plata

CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA

I N T E R M A

Jurados de Tesis:

Dr. Adrián Botana

Dr. Javier Signorelli

Dra. Laura Fasce



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Por enseñarme más de lo que yo les puedo enseñar...

A India y Kenia

Por ser unas mamás increíbles, pero sin duda, unas abuelas excepcionales...

A Norma y María

¡SONAMOS, MUCHACHOS! RESULTA QUE SI UNO NO SE APURA A CAMBIAR EL MUNDO, DESPUÉS ES EL MUNDO EL QUE LO CAMBIA A UNO!



AGRADECIMIENTOS

A mi directora, Dra. Valeria Pettarin, por su calidad personal, su gran compromiso, su amistad, por responder mensajes a cualquier hora y por motivarme siempre que las cosas no anduvieron bien. A mi co-directora, Dra. Celina Bernal, por todo su apoyo y su valioso asesoramiento técnico, por su excelencia profesional y sus críticas siempre tan constructivas.

A Leandro, mi compañero de vida por su ayuda y su interminable paciencia. A mis hijas, India y Kenia, por recibirme todos los días con una sonrisa y un *Mamá!* tan alegre al llegar a casa. A mis hermanos, Franco y Camila por estar siempre que los necesito.

A todas las personas que cuidaron de mis hijas durante mi ausencia. En especial a las abuelas Norma y María quienes las cuidaron por muchas tardes. Sin ellas, nada de esto hubiera sido posible.

A mi comisión asesora, las doctoras Silvia Simison, Laura Fasce y Patricia Eisenberg, por el seguimiento de este trabajo. Al CONICET y a la UNMdP por el financiamiento de esta investigación. A los profesionales del INTEMA, principalmente a Andrés por su asistencia y dedicación, por acompañarme durante tantas horas al lado de la extrusora.

Al Dr. Daniel Sosa, por ayudarme con el mecanizado de probetas, por sus aportes, sugerencias y palabras de ánimo.

A los profesores Alejandro Müller y Gonzalo Guerrica de la Universidad de País Vasco, España, por toda la ayuda y aporte a este trabajo, y por la posibilidad que me brindaron de realizar una estancia con ellos. Especialmente a Nora por estar siempre disponible para ayudarme con los ensayos.

Al Lic. Guido Palazzo de Ampacet y al profesor Nourredine Ait Hocine del instituto Nacional de las Ciencias Aplicadas de Francia, por aportar material necesario para realizar este trabajo y colaborar en la discusión de resultados.

A mis compañeros del INTEMA por cuidar mis experimentos, enseñarme dónde encontrar algún material de laboratorio, ofreciendo algún punto de vista respecto a resultados. Especialmente a Maggie, por la paciencia para responder todas mis preguntas.

A todos ellos ...

MUCHAS GRACIAS.

RESUMEN

Los residuos plásticos son uno de los principales problemas ambientales en la actualidad, como consecuencia del acelerado crecimiento demográfico y los nuevos modelos de consumo de la sociedad. El manejo ineficiente que hoy se hace de los mismos (quema a cielo abierto, disposición en vertederos no controlados) genera graves problemas de salud y daños al ambiente. La separación de estos residuos en polímeros individuales es costosa y la clasificación completa es a veces imposible. Sin embargo, los residuos plásticos se podrían reciclar fácilmente en forma de mezclas de polímeros.

En los últimos años surgió el concepto de desarrollo sostenible, el cual propone una profunda innovación en el diseño y producción de los distintos elementos que conforman el hábitat humano, sin perjudicar a las generaciones futuras. Una de sus premisas es la implementación de nuevos procedimientos de fabricación que permitan la reutilización de componentes para sustituir el uso de materias primas de origen natural. Por lo tanto, la recuperación de desechos poliméricos provee una motivación en franco aumento para mejorar las propiedades de mezclas de polímeros.

Dos de los principales componentes poliméricos de los residuos urbanos son polietileno (PE) y polipropileno (PP). La combinación de ellos es particularmente importante porque es muy difícil separar estos polímeros entre sí en las operaciones de recuperación de residuos y su reciclado en forma de mezclas es al día de hoy, la única opción económica a nivel industrial. Las propiedades mecánicas de las mezclas están determinadas por su morfología, y ésta a su vez por la historia térmica de las piezas finales.

Por otro lado, el reciclado de neumáticos fuera de uso plantea un gran desafío hoy en día para las instituciones políticas, científicas y la industria. La acumulación de neumáticos fuera de uso es un fenómeno perjudicial para el medio ambiente. El reciclado de neumáticos fuera de uso es muy difícil por la estructura química del material en forma de red debida al entrecruzamiento por vulcanizado.

La hipótesis principal de la presente tesis consiste en que es posible obtener compuestos binarios o ternarios de alta performance a partir de materiales de desecho: mezclas de PP y PE, y partículas de caucho de neumáticos (GTR). Se trabajó sobre la hipótesis de que el desempeño final de las piezas conformadas depende de su morfología, generada por el proceso de mezcla y las condiciones de procesamiento.

Considerando esta problemática, este trabajo de tesis adhiere a las premisas del desarrollo sostenible y propone la posibilidad de obtener un material a base de PE y PP proveniente de residuos, y modificarlo de manera de mejorar el desempeño de estas mezclas recicladas.

En la tesis se presenta la caracterización de mezclas binarias y ternarias de PE/PP y PE/PP/GTR, con la incorporación de diferentes compatibilizantes y la manipulación de la microestructura de las mezclas binarias. Se describe el proceso de fabricación y se realiza la caracterización del comportamiento mecánico, al mismo tiempo que se lo correlaciona con la morfología desarrollada por el método de procesamiento. Finalmente, se fabrican piezas finales utilizando algunos materiales desarrollados durante la tesis, a modo de ejemplo de aplicación.

Durante el desarrollo de esta tesis se lograron resultados significativos. A partir de la utilización de diferentes compatibilizantes comerciales, se pudo identificar un compatibilizante óptimo que permitió lograr una buena combinación de morfología con propiedades finales en mezclas PE/PP. Luego de la identificación del compatibilizante óptimo, se encontró la composición de la mezcla con el mejor comportamiento mecánico cuasi estático y dinámico, en cuanto a ductilidad, tenacidad, y repetitividad. Mediante el agregado de GTR se logró aumentar la tenacidad de esta mezcla, de composición muy similar a la de los residuos sólidos urbanos, a costo de la disminución de la rigidez. Por otro lado, mediante la manipulación de la microestructura durante el procesamiento de la mezcla PP/PE óptima, se consiguió un efecto sinérgico del compatibilizante con la microestructura, obteniendo materiales finales de alta tenacidad combinada con elevada rigidez y ductilidad.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se concluye que es viable la obtención de un material elaborado con residuos reciclados que sea de bajo costo y que promueva el cuidado del medio ambiente incorporando desechos como materia prima.

ABSTRACT

Plastic waste is one of today's main environmental problems, due to rapid population growth and new society's consumption patterns. Current inefficient waste management, such as open burning or disposal in uncontrolled landfills, generates serious health problems and environmental damage. Separation of these wastes into individual polymers is costly and complete sorting is sometimes impossible. However, plastic waste could be easily recycled as polymer blends.

In recent years, the concept of sustainable development has emerged, which proposes a deep innovation in the design and production of elements of human's habitat, without harming future generations. One of its premises is the implementation of new manufacturing procedures that allow the reuse of components as replacement of raw natural materials. Consequently, the recovery of polymeric waste provides an increasing motivation to improve polymer blends' properties.

Two of the main polymeric components of municipal waste are polyethylene (PE) and polypropylene (PP). Their combination is particularly important since their isolation is very difficult in common waste recovery operations, and therefore their recycling as a blend is currently the only industrial inexpensive option. Blends' mechanical properties are determined by their morphology, which is also influenced by the thermal history of final pieces.

On the other hand, the recycling of end-of-life tires poses a great challenge today for political institutions, scientific and industry. The accumulation of end-of-life tires is an environmental harmful phenomenon. Recycling of end-of-life tires is very difficult due to the network chemical structure of the material derived from crosslinking by vulcanization.

The main hypothesis of this thesis is that it is possible to obtain high-performance binary or ternary compounds from waste materials: PP and PE blends, and rubber particles from ground tire rubber (GTR). We worked based on the hypothesis that the final performance of the shaped pieces depends on their morphology, generated by the mixing process and the processing conditions.

Considering this problem, this thesis work adheres to sustainable development premises and proposes the attainment of a material based on PE and PP from waste, modified to improve the recycled blends' performance.

The characterization of binary and ternary mixtures of PE/PP and PE/ PP/GTR is presented, along with the incorporation of different compatibilizers and the microstructure manipulation in binary blends. Their processing is described and their mechanical characterization is carried out, which is correlated with the morphology developed during processing. At last, final pieces are manufactured using some of the materials developed in this thesis, as examples of their application.

During the development of this thesis, significant results were obtained. By studying different commercial compatibilizers, an optimal compatibilizer that allowed achieving a good combination of morphology and final properties in PE/PP blends was identified. After that, the blend composition with the best quasi-static and dynamic mechanical behavior was found, in terms of ductility, toughness, and repeatability. By adding GTR, it was possible to increase the toughness of this blend, with a composition very similar to that of urban solid waste, at the cost of reducing stiffness. On the other hand, by manipulating the microstructure during the processing of the optimal PE/PP blend, a synergistic effect of compatibilizer and microstructure was achieved, obtaining final materials of high toughness combined with high stiffness and ductility.

Based on the obtained results, it is concluded that it is feasible to obtain a material made from recycled waste at low cost, promoting environmental care by incorporating waste as raw material.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

1) PUBLICACIONES EN REVISTAS INDEXADAS

- C. Rosales**, A. Costantino, G. Palazzo, C. Bernal, R. Defacio Dutra, V. Pettarin. "Influence of Different Copolymer Based Compatibilizers on Performance of Pristine and Recycled PP/PE blends." *Advanced Materials Letters*, 2020 11(11) 1-8
- C. Rosales**, C. Bernal, V. Pettarin. "Effect of blend composition and related morphology on the quasi-static fracture performance of LLDPE/PP blends". *Polymer testing*, 2020 90 1-12.
- C. Rosales**; D. Brendstrup; C. Bernal; V. Pettarin. "Morphology/tensile performance relationship for LLDPE/PP double gated injected blends". *Advanced Materials Letters*, 2020 11(2) 1-6.

2) PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- C. Rosales**, Celina Bernal, Valeria Pettarin. "Mezclas LLDPE/PP reforzadas con partículas de caucho recicladas (GTR). 13º Simposio Argentino de Polímeros, octubre 2019, CABA, Argentina
- C. Rosales**, Nora Aramburu, Gonzalo Gerrika, Alejandro Muller, Celina Bernal, Valeria Pettarin. "Relación microestructura/propiedades mecánicas de mezclas LDPE/PP microfílada". 13º Simposio Argentino de Polímeros, octubre 2019, CABA, Argentina
- C. Rosales**, A. Costantino, V. Pettarin. "Morphology-performance relationship of injected polypropylene nano, micro and hybrid composites as assessed by fracture mechanics 27th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering ICCE-27, septiembre 2019, Granada, España
- C. Rosales**, A. Costantino, C. Bernal, G. Palazzo, R. Defacio Dutra, V. Pettarin, "Influence of compatibilizer on mechanical properties of pristine and recycled PP/PE blends", 2nd International Conference & Expo on Recycling and Waste Management, Mayo 2019, Rome, Italy.

- C. Rosales**, Celina Bernal, Valeria Pettarín. “Tensile performance of LLDPE/PP blends at different strain rates” XVI Simposio Latinoamericano de Polímeros, noviembre 2018, Mar del Plata, Argentina
- C. Rosales**, A. Costantino, C. Bernal, G. Palazzo, R. Defacio Dutra, V. Pettarín. “Morphology/performance relationship of pristine and recycled PP/PE blends” XVI Simposio Latinoamericano de Polímeros, noviembre 2018, Mar del Plata, Argentina
- C. Rosales**; C. Bernal; N. Ait Hocine; V. Pettarin. “Processing/microstructure/mechanical performance relationship of LLDPE/PP double gated injected blends” International Conference on Polymers and Mould Innovations, septiembre 2018, Guimarães, Portugal.
- C. Rosales**; A. Constanino C. Bernal; N. Ait Hocine; V. Pettarin. “Fracture performance of injected LLDPE/PP double gated injected blends” Fifth International Symposium Frontiers in Polymer Science. Mayo 2017, Sevilla, España.
- M. Mollo, V. Pettarín, M.J. Abad, **C. Rosales**, N. Ait Hocine, C. Bernal “Fracture behavior of environmentally friendly polymers and composites”, International Scientific Conference PolyMerTec16 - 15th conference Deformation and Fracture Behaviour of Polymers, junio 2016, Merseburg, Germany.

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	III
ABSTRACT.....	V
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	VII
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	13
1.1. Problemática e importancia del tema	15
1.2. Concepto de sostenibilidad.....	15
1.3. Economía circular.....	16
1.4. Producción mundial de plásticos	18
1.5. Final de vida útil (<i>end of life</i>)	20
1.6. Contaminación ambiental y sus efectos.....	21
1.6.1. Neumáticos fuera de uso	21
1.6.2. Residuos sólidos urbanos.....	23
1.6.3. Poliolefinas: principales componentes de los PSW.....	26
1.7. Reciclado de polímeros	28
1.7.1. Reciclado de neumáticos	30
1.7.2. Reciclado de poliolefinas.....	33
1.7.2.1. Reciclado de mezclas de polímeros.....	36
1.8. Objetivos	43
1.8.1. Objetivos específicos	43
1.9. Organización de la tesis.....	44
Capítulo 2 MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES.....	47
2.1. Materiales	49
2.1.1. Polietileno de baja densidad y polipropileno vírgenes.....	49
2.1.2. Polietileno de baja densidad y polipropileno reciclados	49
2.1.3. Compatibilizantes	49
2.1.4. Partículas <i>Ground Tire Rubber (GTR)</i>	50
2.2. Obtención de piezas a partir de mezclas PE/PP	50
2.3. Técnicas experimentales de caracterización.....	50
2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	50
2.3.2. Difracción de rayos X (XRD).....	51

2.3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	52
2.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	53
2.3.5. Reometría	54
2.3.6. Tracción uniaxial	54
2.3.7. Comportamiento a la fractura	55
2.3.7.1. Procedimientos experimentales de fractura utilizados en la presente tesis	57
2.3.8. Metodologías de la Mecánica de Fractura utilizadas en esta tesis	60
2.3.8.1. Régimen frágil	60
2.3.8.2. Régimen semi-frágil.....	61
2.3.8.3. Régimen semi-dúctil.....	62
2.3.8.4. Régimen post-fluencia.....	62
2.3.9. Comportamiento bajo condiciones severas.....	68
2.3.9.1. Impacto en tracción	69
2.3.9.2. Impacto Izod.....	69
Capítulo 3 SELECCIÓN DEL COMPATIBILIZANTE	71
3.1. Mezclas LLDPE/ PP vírgenes.....	73
3.1.1. Materiales y método de procesamiento.....	73
3.2. Caracterización general.....	74
3.2.1. Caracterización morfológica	74
3.2.2. Caracterización microestructural.....	76
3.2.3. Caracterización térmica	78
3.2.4. Comportamiento reológico.....	81
3.3. Comportamiento mecánico	82
3.4. Comportamiento a la fractura	84
3.5. Elección del porcentaje de compatibilizante	88
3.6. Mezclas LLDPE/PP recicladas post-consumo	90
3.6.1. Materiales utilizados y método de procesamiento.....	90
3.7. Caracterización general.....	92
3.7.1. Caracterización morfológica	92
3.7.1. Caracterización microestructural.....	93
3.7.1. Caracterización térmica	94

3.7.2. Comportamiento reológico.....	94
3.8. Comportamiento mecánico y a la fractura	95
3.9. Conclusiones	98
Capítulo 4 EFECTO DE LA RELACIÓN LLDPE/PP	101
4.1. Materiales y método de procesamiento	103
4.2. Caracterización general.....	104
4.2.1. Caracterización morfológica	104
4.2.2. Caracterización microestructural.....	107
4.2.3. Análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	109
4.2.1. Caracterización térmica	111
4.3. Comportamiento mecánico convencional	114
4.4. Comportamiento en condiciones de impacto.....	117
4.5. Comportamiento a la fractura	123
4.5.1. Condiciones de sollicitación cuasi-estáticas.....	123
4.5.2. Mecanismos de deformación.....	132
4.5.3. Determinación de la tenacidad	134
4.5.3.1. Comportamiento con inestabilidad dúctil	134
4.5.3.2. Comportamiento post-fluencia.	135
4.5.3.3. Influencia de la composición en la resistencia a la fractura	140
4.6. Correlación entre microestructura y comportamiento mecánico	141
4.7. Conclusiones	143
Capítulo 5 MEZCLAS CON PARTÍCULAS DE CAUCHO.....	145
5.1. Materiales utilizados y método de procesamiento.....	147
5.2. Caracterización general.....	148
5.2.1. Caracterización morfológica	148
5.2.2. Caracterización microestructural.....	149
5.2.3. Caracterización térmica	150
5.3. Comportamiento mecánico	153
5.4. Comportamiento a la fractura	157

5.4.1. Condiciones de sollicitación cuasi-estáticas.....	157
5.4.2. Mecanismos de deformación.....	159
5.4.3. Determinación de la tenacidad a la fractura.....	162
5.5. Correlación entre microestructura y comportamiento mecánico	168
5.6. Conclusiones	169
Capítulo 6 COMPUESTOS MICROFIBRILADOS (MFC)	171
6.1. Obtención de compuestos microfibrilados	173
6.2. Materiales utilizados y método de procesamiento	174
6.3. Caracterización general.....	177
6.3.1. Caracterización morfológica	177
6.3.2. Caracterización térmica	180
6.4. Comportamiento mecánico	183
6.5. Comportamiento en condiciones de impacto.....	185
6.6. Comportamiento a la fractura	189
6.6.1. Comportamiento a la fractura en condiciones cuasi-estáticas	189
6.6.1. Determinación de la tenacidad a la fractura.....	190
6.7. Conclusiones	193
Capítulo 7 CONCLUSIONES GENERALES, APLICACIONES Y TRABAJO FUTURO.	195
7.1. Aplicaciones de material reciclado.....	197
7.1.1. Mezclas binarias LLDPE/PP.....	197
7.1.2. Mezclas ternarias LDPE/PP/GTR	200
7.1.3. Conclusiones	202
7.2. Conclusiones generales del trabajo de tesis	202
7.3. Trabajo futuro	204
<i>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</i>	<i>205</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>209</i>
<i>LISTA DE TABLAS</i>	<i>215</i>
REFERENCIAS.....	217

Capítulo 1

Capítulo 1 *INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS*

Se presenta información referida al problema de la contaminación ambiental y sus efectos. Especialmente se hace hincapié en los neumáticos fuera de uso y residuos plásticos, que se desechan en grandes cantidades. Se aborda la complejidad del reciclado de mezclas de polímeros termoplásticos y la posible incorporación de caucho en forma de partículas.



1.1. Problemática e importancia del tema

Durante las últimas décadas, el gran aumento de la población mundial y la necesidad de que las personas adopten mejores condiciones de vida han llevado a un incremento dramático del consumo de polímeros. Estos materiales están muy arraigados en nuestra sociedad de consumo, donde sería difícil imaginar una vida sin ellos. Los plásticos fueron ganando lugar en campos de aplicación tan diversos como electrodomésticos, envases, construcción, medicina, electrónica y componentes automotrices y aeroespaciales. Lamentablemente, el crecimiento constante de la industria del plástico no fue acompañado de un plan de recuperación y reciclado adecuado, obteniéndose en la actualidad un gran volumen de desechos plásticos y pocas soluciones para esta problemática. Esta situación ha llevado a un aumento en la cantidad de plásticos que acaban siendo desechados en el medio ambiente, lo que ha estimulado un gran interés en el reciclado y la reutilización de polímeros (Kaiser et al. 2018).

1.2. Concepto de sostenibilidad

Desde la revolución industrial en el siglo XVIII, la productividad de las empresas y la calidad de vida de la población global se ha incrementado. Así, la creciente productividad suele venir de la mano de una explotación cada vez mayor de los recursos naturales renovables y no renovables. Este hecho amenaza la sostenibilidad de la vida de los ecosistemas naturales y, por ende, de la población humana. En el contexto de la revolución industrial y hasta el siglo XX, el sistema económico, social y ambiental se entendían de manera distanciada y sin relación, hasta que la sobreexplotación de la naturaleza empezó a afectar el desarrollo económico y social. Ésto se observó en tierras que ya no producían y comunidades que sufrían enfermedades como producto de la contaminación (Mebratu 1998; Prieto et al. 2017).

Durante la última década, el consumo de materias primas ha alcanzado un ritmo que comprometerá la capacidad del planeta si no se consigue frenar o cambiar el actual modelo lineal de producción y consumo. Esta preocupación por la disponibilidad de los recursos y la calidad del medio ambiente no es nueva, ha sido ampliamente impulsada por ambientalistas desde los años 60 y por los gobiernos desde el final de los años 80. En 1987, se publicó un informe elaborado por más de un centenar de científicos de todo el mundo titulado “Nuestro Futuro Común”, conocido ampliamente como el Informe

Brundtland (WCED 1987). Dicho informe constituyó el acuerdo más amplio alcanzado hasta el momento entre científicos y políticos del planeta, y sintetiza los desafíos globales en materia ambiental en base al concepto de *desarrollo sostenible*, que se definió por primera vez como:

«la satisfacción de las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades».

El término sostenibilidad sufrió diferentes transformaciones a lo largo del tiempo. Durante los años 90 se entendía que la sostenibilidad se lograba combinando tres dimensiones: económica, social y ambiental. Luego se demostró que la sostenibilidad no se reduce a la combinación de estas tres dimensiones, sino que la sostenibilidad económica depende de la sostenibilidad social, y estas dos dependen de la ambiental. Recientemente, una nueva visión ha formulado que el desarrollo sostenible tiene una cuarta dimensión: *el tiempo*, ya que las acciones hacia la sostenibilidad tienen un impacto de corto, mediano y largo plazo (Calvente 2007).

1.3. Economía circular

El *sistema lineal* de nuestra economía actual no ha cambiado desde hace más de un siglo, y consiste en la extracción, fabricación, utilización y eliminación de productos (Figura 1-1). Este sistema está alcanzando sus límites: el agotamiento de los recursos naturales y combustibles fósiles comienza a ser una realidad. En términos de desarrollo y bienestar, el sistema lineal ha sido provechoso, sin embargo, no es sostenible a causa del incremento de la intensidad material y energética que amerita. No obstante, se fortalece por el crecimiento del consumo, actividad que no tiene cabida en un planeta de recursos limitados.



Figura 1-1. Esquema del modelo de economía lineal actual.

En contraposición a esta economía lineal, se hace cada vez más fuerte el término de *economía circular*, un concepto económico incluido en el marco del desarrollo sostenible. La economía circular propone un nuevo paradigma que modifique la forma en la que actualmente producimos y consumimos. En este enfoque, el residuo pierde su condición de tal y se convierte en la materia prima o se transforma para ser parte de nuevos productos tecnológicos con un mínimo gasto energético (Figura 1-2). Se considera un modelo cíclico que imita a la naturaleza alentando un flujo constante en la que los residuos puedan ser utilizados como recursos para reingresar al sistema productivo. De esta manera, se reducen los residuos y se extraen menos recursos naturales del planeta (Geissdoerfer et al. 2017; Korhonen et al. 2018; Lett 2014).

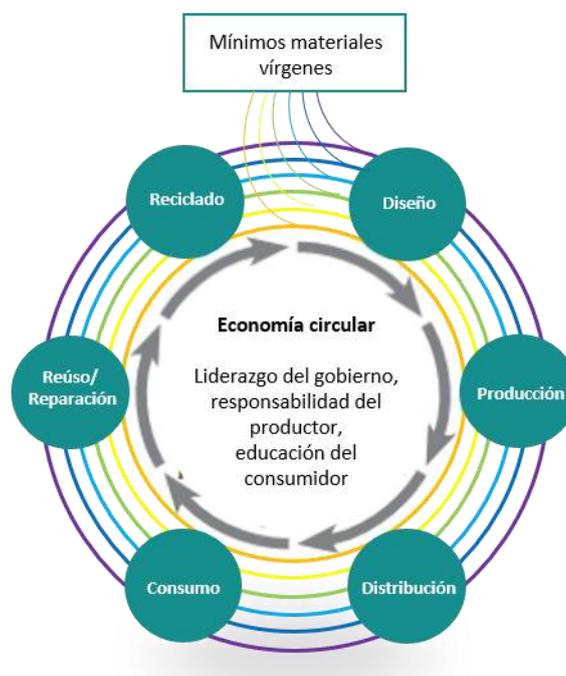


Figura 1-2. Esquema del concepto de economía circular. Adaptado de Geyer et al. 2017.

La economía circular tiene como objetivo implantar una economía basada en el principio de “cerrar el ciclo de vida” de los productos, produciendo bienes y servicios a la vez que se reduce el consumo y desperdicio de materias primas, agua y energía. Supone, por lo tanto, una intersección de los aspectos ambientales y económicos donde los productos deben poder extender su vida útil, y finalmente, cerrar el círculo siendo reutilizables y fáciles de desmontar (Sandoval et al. 2017).

1.4. Producción mundial de plásticos

Desde la década de 1950, el crecimiento en la producción de plásticos ha superado en gran medida al de cualquier otro material. Los plásticos se pueden caracterizar de diferentes maneras, y una de ellas es la división entre plásticos duraderos y los de un solo uso. Los plásticos duraderos, a diferencia de la mayoría de los envases y artículos que se desechan después de un solo uso, tienden a tener una vida útil de 3 años o más. Automóviles, computadoras, electrodomésticos, alfombras y telas entran en esta categoría. El uso de plásticos en aplicaciones duraderas continúa creciendo a medida que los ingenieros de diseño, los fabricantes y los consumidores siguen confiando en su rendimiento, bajo costo y beneficios (Francis 2017).

En la Figura 1-3 se muestran distribuciones de vida útil de productos plásticos para ocho sectores de uso industrial diferentes. Este gráfico intenta modelar cuánto tiempo están en uso los plásticos antes de que alcancen el final de su vida útil y se descarten (Geyer et al. 2017).

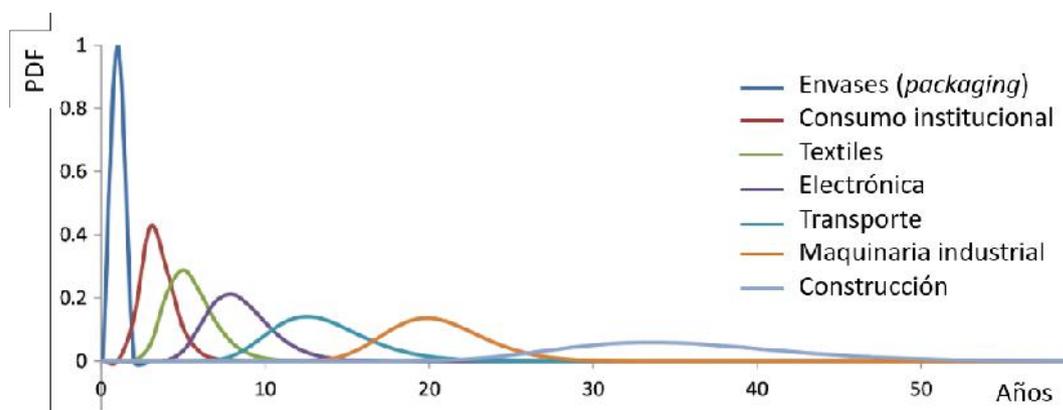


Figura 1-3. Distribuciones de vida útil del producto para los ocho sectores de uso industrial representadas como función de distribución de probabilidad (PDF). Adaptado de Geyer et al. 2017.

Los plásticos dentro de la clasificación de bienes de consumo duraderos, con una vida útil de 1 a 5 años, y los plásticos utilizados en el sector de la construcción, con sus 5 a 25 años de vida útil física, no contribuyen demasiado a los desechos plásticos. El problema de los materiales de desecho de plástico es entonces principalmente un problema causado por los materiales de embalajes plásticos (Geyer et al. 2017).

En los últimos años, se ha promovido un cambio global en la producción de plásticos duraderos a plásticos de un solo uso, como se muestra en la Figura 1-4. La producción de plásticos depende en gran medida de los hidrocarburos fósiles, que son recursos no renovables. Si el crecimiento de la producción de plásticos continúa al ritmo actual, para 2050 la industria del plástico puede representar el 20% del consumo total de petróleo del mundo (ONU Environment 2018).

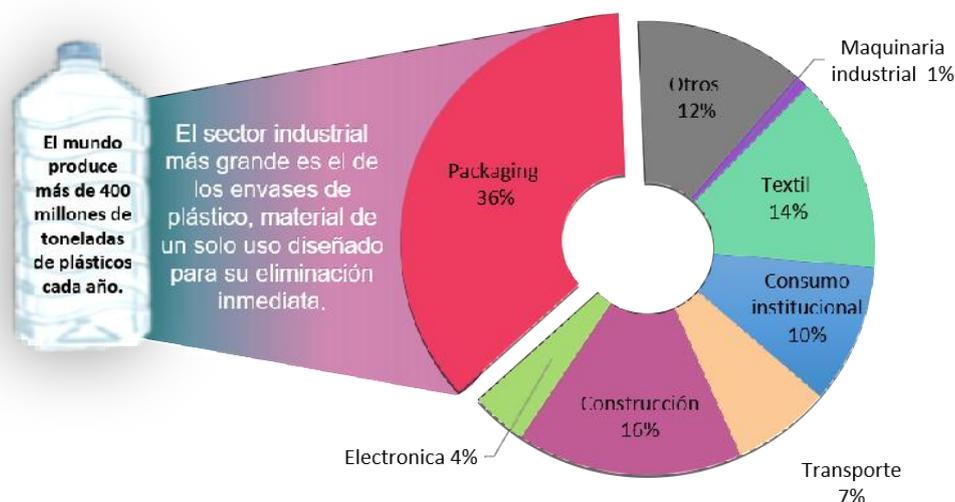


Figura 1-4. Producción global de plásticos según el sector industrial en 2015. Adaptado de ONU Environment 2018.

Alrededor del 36% de los plásticos se utilizan para aplicaciones desechables de un solo uso, como envoltorios, embalajes, películas agrícolas y artículos de consumo descartables.

Por otro lado, la pandemia de COVID-19 ha puesto de relieve la necesidad de plásticos de un solo uso. Los posibles riesgos para la salud y los temores de la sociedad con respecto a los productos contaminados con virus aumentan el consumo de plásticos, introducen el temor de los consumidores a la reutilización y disminuyen las tasas de reciclado. El equipo de protección personal (EPP), previamente controlado a través de

desechos médicos delicados, ahora está apareciendo en los flujos de desechos municipales e institucionales. Los aumentos en el desperdicio de EPP son a menudo inevitables con el uso de mascarillas, creando nuevos desafíos para el reciclado y la producción de plásticos. Las incertidumbres que rodean los segundos picos y el cambio de comportamiento a largo plazo complican las predicciones sobre el impacto duradero que tendrá el COVID-19 en la industria del plástico. Sin embargo, estos desafíos socio-materiales requieren un enfoque de sistemas para la gestión de residuos plásticos. Es imperativo mantener los polímeros en su estado de valor más alto, asegurando que los materiales de los que dependemos puedan permanecer en circulación (Schyns and Shaver 2020).

1.5. Final de vida útil (*end of life*)

Básicamente, existen tres destinos diferentes para los desechos plásticos. Primero, se pueden reciclar o reprocesar en un material secundario (Kuczenski and Geyer 2010; Mutha et al. 2006). De esta manera se retrasa la disposición final y se reduce la generación futura de residuos plásticos, ya que se desplaza la producción de plástico primario (Geyer et al. 2015). En segundo lugar, los plásticos se pueden destruir térmicamente. Aunque existen tecnologías emergentes, como la pirólisis, que extrae combustible de los residuos plásticos, hasta la fecha prácticamente toda la destrucción térmica ha sido por incineración, con o sin recuperación de energía. Los impactos ambientales y de salud de los incineradores de desechos dependen en gran medida de la tecnología de control de emisiones, así como del diseño y operación del incinerador. Por último, los plásticos se pueden desechar y contener en un sistema gestionado, como rellenos sanitarios, o dejarlos sin contener en vertederos abiertos o en el entorno natural (Geyer et al. 2017).

Según estimaciones recientes (Geyer et al. 2017), el 79% de los residuos plásticos producidos en la actualidad se encuentran en vertederos o en el medio ambiente, mientras que alrededor del 12% se ha incinerado y sólo el 9% se ha reciclado (Figura 1-5).

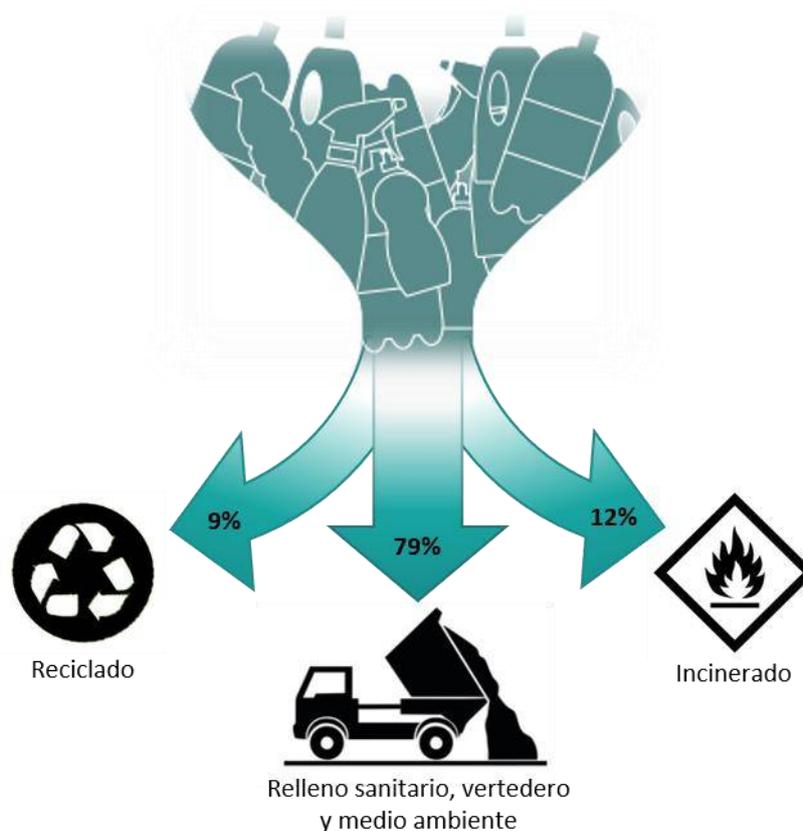


Figura 1-5. Disposición final de residuos plásticos.

1.6. Contaminación ambiental y sus efectos

Durante las últimas décadas ha surgido una fuerte preocupación ambiental debido a las consecuencias que ocasiona el destino final de los residuos. El manejo ineficiente actual (quemadas a cielo abierto, disposición en vertederos de basura) genera problemas tales como la contaminación de napas freáticas por la filtración de líquidos lixiviados, situaciones riesgosas como incendios o acumulaciones de gases, y la proliferación de vectores infecciosos que transmiten enfermedades produciendo problemas de salud y daños al ambiente (ECOPLAS 2011).

1.6.1. Neumáticos fuera de uso

La mayoría de los medios de transporte necesitan neumáticos como componente esencial para funcionar. La composición de los neumáticos es compleja y está diseñada de acuerdo con elevados requisitos de adherencia, flexibilidad, fuerzas y presiones, que son necesarios para su funcionamiento. Sin embargo, los neumáticos sufren desgaste y tienen una vida útil limitada. Después de su reemplazo, los neumáticos inutilizables se

conocen como neumáticos fuera de uso. La estructura química reticulada del caucho, la gran cantidad de estabilizantes y otros aditivos presentes en las formulaciones de los neumáticos, lo convierten en un material no biodegradable y no ecológico.

Un neumático fuera de uso es aquel que por su estado no es apto para su empleo de acuerdo a las normas de seguridad vigentes. Al finalizar su vida útil los neumáticos fuera de uso constituyen un tipo de residuo no peligroso, con características y propiedades particulares. Cuentan con posibilidades de reutilización, reciclado, recuperación y valorización energética. El relleno de terrenos ya no es una opción viable en la Unión Europea, debido a que existe una directiva sobre vertederos desarrollada en 1999 que prohíbe la eliminación de neumáticos enteros a partir de 2003 y de triturados (tamaño entre 50 y 300 mm) a partir de 2006 (European Union 1999). Según un informe publicado por USTMA (Asociación de Fabricantes de Neumáticos de Estados Unidos) el 76% de los neumáticos fuera de uso en Estados Unidos se recicla o reutiliza (USTMA 2019).

La generación de neumáticos fuera de uso en Argentina se calcula entre 100.000 y 120.000 toneladas anuales, de las cuales aproximadamente 70.000 toneladas corresponden al área de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y Gran Buenos Aires. El neumático fuera de uso es uno de los residuos que aún no cuenta con un sistema formal de recuperación en Argentina. En 2019 se presentó un proyecto de ley para la gestión ambiental de neumáticos fuera de uso, que hasta la fecha no tuvo relevancia (S-3047/17 2017). Desde 2011 hasta la actualidad se cuenta con una planta de trituración de neumáticos con una capacidad de 70.000 toneladas anuales, la cual es dirigida por una empresa nacional y CEAMSE (Coordinación Ecológica Área Metropolitana Sociedad del Estado). Sin embargo, el destino actual de los neumáticos fuera de uso fuera de la provincia de Buenos Aires es la recuperación en un circuito informal para diferentes aplicaciones a pequeña escala, pero la mayoría se desecha y se entierra en vertederos, con el consiguiente desaprovechamiento de este recurso (Cámara de la Industria del Neumático, 2020).

Los neumáticos fuera de uso presentan una alta capacidad calorífica, que dificulta su extinción en caso de incendios, y no son degradables. Los incendios de neumáticos al aire libre emiten humo negro, dióxido de carbono (que contribuye al efecto invernadero), compuestos orgánicos volátiles y contaminantes peligrosos. La combustión de los

neumáticos causa la pirólisis del caucho, lo que da como resultado desechos oleosos de la descomposición que son tanto sumamente contaminantes como inflamables. Además, los residuos que quedan después de un incendio pueden causar la contaminación inmediata como resultado de los productos líquidos de la descomposición que penetran en el suelo. A la vez, la forma redonda de los neumáticos, junto con su impermeabilidad, les permite almacenar agua y otros residuos durante períodos prolongados, convirtiéndolos en el lugar ideal para criaderos de mosquitos transmisores del dengue y la fiebre amarilla. Por último, el agua generada por el lixiviado de neumáticos puede contaminar el suelo, las aguas superficiales y las subterráneas en el lugar y las zonas aledañas (PNUMA 2011).

1.6.2. Residuos sólidos urbanos.

Los residuos sólidos urbanos (PSW por sus siglas en inglés *post-consumer solid waste*) son elementos, materiales, objetos o sustancias que como consecuencia de los procesos de consumo y desarrollo de actividades humanas son desechados o abandonados. Éstos pueden ser de origen residencial, urbano, comercial, asistencial, sanitario, industrial o institucional, con excepción de aquellos que se encuentren regulados por normas específicas (GSU 2015).

La producción de PSW en Argentina está relacionada con la alta tasa de urbanización y el nivel socioeconómico. La provincia de Buenos Aires cuenta con más de 15.000.000 de habitantes según los datos del último censo (INDEC 2010). Un informe realizado por CEAMSE (CEAMSE 2010), señala que la provincia de Buenos Aires genera aproximadamente 17.000 toneladas de residuos sólidos por día. La generación per cápita (GPC) promedio para la provincia es de 1,108 kg por día, con una tasa de crecimiento anual superior al 6%, según las estimaciones realizadas tomando como base los registros de CEAMSE. Los valores de GPC varían desde 2 kg diarios en municipios de alto nivel socioeconómico, a poco menos de 0,5 kg por día en los municipios del tercer cordón del Área Metropolitana. Por ejemplo, el municipio de General Pueyrredón produce 1.007 kg por persona por día (CEAMSE 2010).

La composición física de los residuos presenta la distribución esquematizada en la Figura 1-6, siendo los plásticos el 15.22% del total de los residuos sólidos en la Provincia

de Buenos Aires. En la ciudad de Mar del Plata, los plásticos representan el 13.46% del total de los PSW (CEAMSE 2010; Moya 2020).

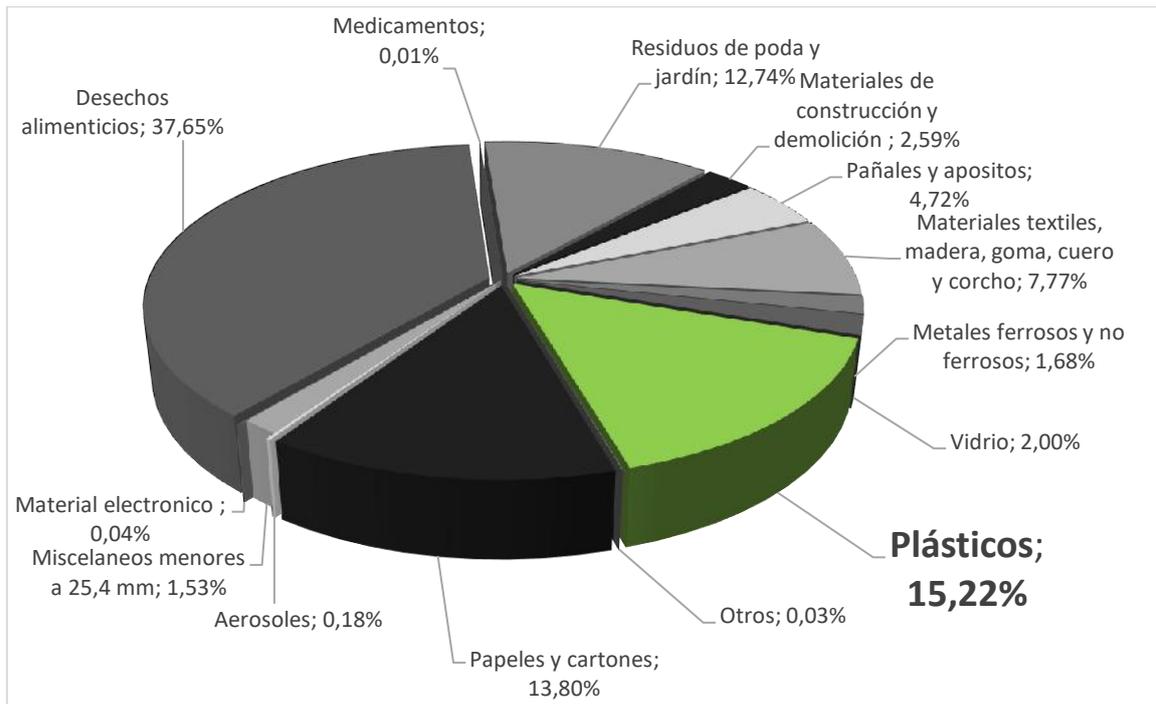


Figura 1-6. Composición de residuos sólidos urbanos de los municipios del AMBA 2010-2011. Fuente: CEAMSE e Instituto de Ingeniería sanitaria FIUBA, 2011.

La corriente de residuos plásticos se compone de una amplia variedad de estos materiales. Los componentes principales de los PSW plásticos son los que proceden de envases fabricados con polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS). Además, las botellas de agua y refrescos son otro elemento de la corriente plástica, donde el componente principal es el tereftalato de polietileno (PET). Otro tipo de plástico que se encuentra en los PSW es el policloruro de vinilo (PVC) proveniente principalmente de juguetes y tuberías. Los poliuretanos (PU), policarbonatos (PC) y politetrafluoroetileno (PTFE) son los componentes principales dentro del grupo “otros”. Los valores promedio de cada plástico encontrado en los PSW para el Área Metropolitana de Buenos Aires (AMBA) se esquematizan en la Figura 1-7.

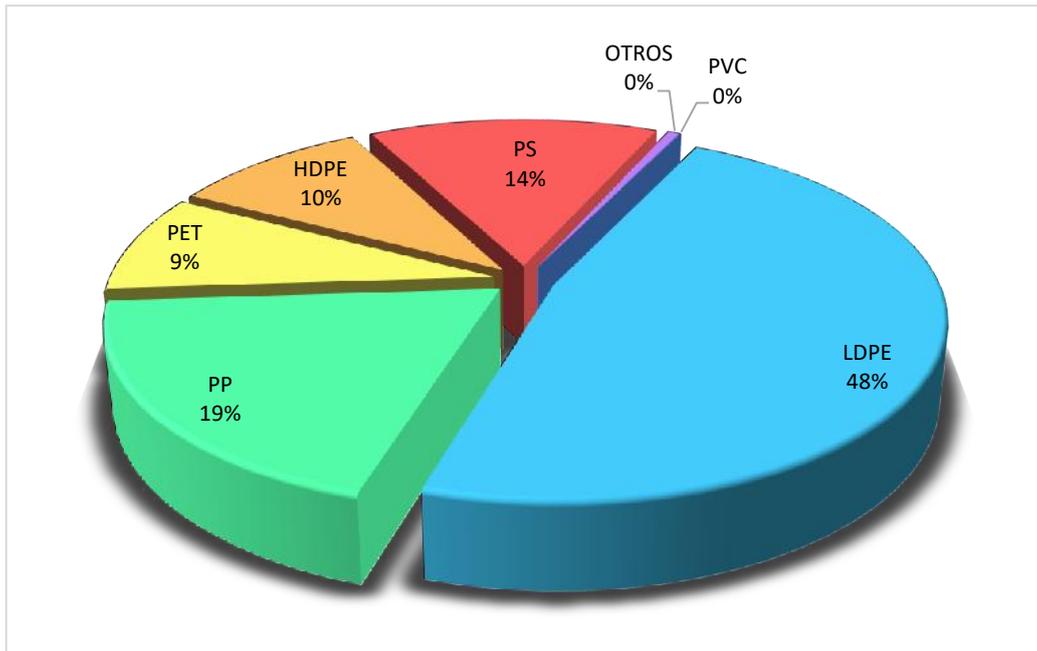


Figura 1-7. Clasificación de los plásticos provenientes de PSW en el Área Metropolitana de la Provincia de Buenos Aires.

La generación de residuos plásticos a nivel mundial es abrumadora. En el año 2015 se produjeron 300 millones de toneladas de residuos plásticos, los cuales representan el 12% del total de residuos sólidos (ONU Environment 2018). En la Figura 1-8 se muestra la composición de los residuos plásticos a nivel mundial.

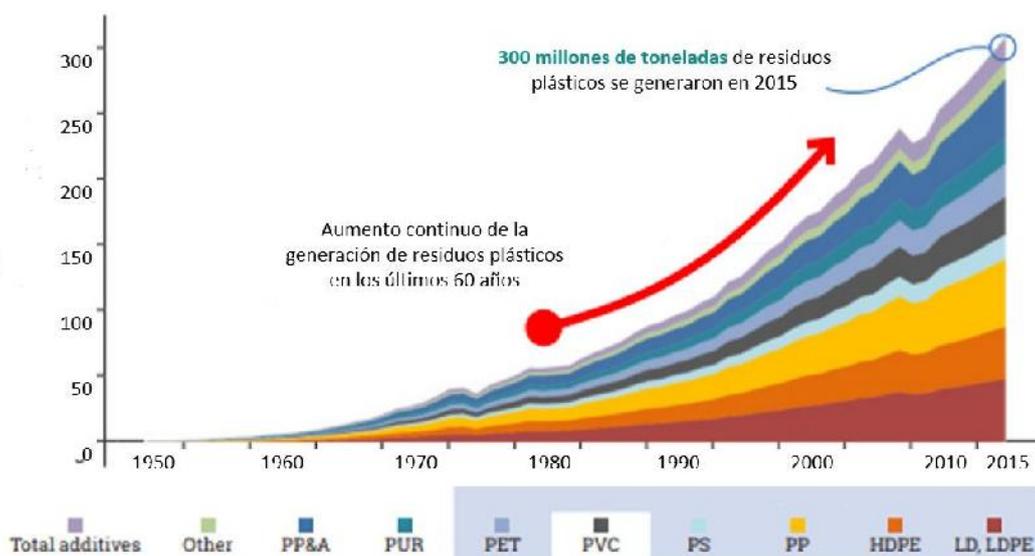


Figura 1-8. Generación global de residuos plásticos entre 1950-2015.

1.6.3. Poliolefinas: principales componentes de los PSW

A pesar de que existen diferencias en los porcentajes de cada polímero presente en los residuos plásticos, la tendencia de los datos reportados para las diferentes ciudades coincide con los datos publicados por la ONU en 2018. Todas las investigaciones consultadas concuerdan en que las poliolefinas, son los polímeros más abundantes en los residuos sólidos plásticos, es decir que constituyen casi la mitad de estos residuos.

Las poliolefinas son una clase de resinas sintéticas preparadas mediante la polimerización de olefinas. Las olefinas son hidrocarburos cuyas moléculas contienen un par de átomos de carbono unidos por un doble enlace. La versatilidad de manufactura y aplicaciones, junto con su buena relación costo/desempeño, son las razones por las que el uso de poliolefinas de PP y PE están en crecimiento constante.

El PE y PP poseen las estructuras químicas más simples posibles. Las moléculas de estos polímeros se componen de una cadena principal formada por átomos de C. La diferencia entre ellos radica en la cadena principal: del PE penden sólo átomos de H, mientras que en el PP los átomos de H se alternan con grupos metilos.

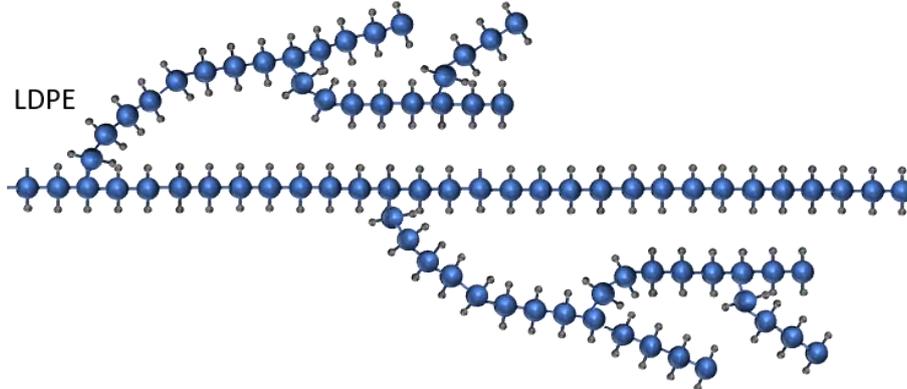
La elección de un catalizador, el proceso de polimerización y el control apropiado de las condiciones del reactor determinan el peso molecular de la poliolefina, la distribución del peso molecular, la densidad y otras propiedades.

Los polietilenos obtenidos a alta presión por vía radical presentan una estructura ramificada, en tanto que los obtenidos a medias y bajas presiones son casi completamente lineales. Como consecuencia de esta mayor linealidad, la densidad y cristalinidad de estos últimos es mayor. Esta diferencia en la linealidad da lugar a los tres tipos principales de polietileno: *Polietileno de Alta Densidad* (PEAD o HDPE en inglés), que incluye bajo nivel de ramificaciones y por lo tanto altas densidades, *Polietileno de Baja Densidad* (PEBD o LDPE en inglés) con un alto nivel de ramificaciones, tanto largas como cortas y *Polietileno lineal de baja densidad* (PELBD o LLDPE en inglés), que es un polímero lineal, con un gran número de ramificaciones cortas. Las propiedades, y, por lo tanto, los usos del PE dependen significativamente de variables tales como la longitud y tipo de ramificación, la estructura del cristal y el peso molecular. La Figura 1-9 esquematiza las cadenas de los polietilenos más comunes.

HDPE



LDPE



LLDPE

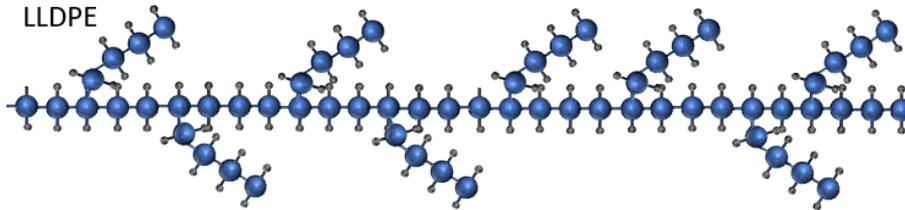


Figura 1-9. Estructura de cadena de diferentes polietilenos.

El PP se clasifica según la tacticidad que presentan sus moléculas, y de ella dependen sus propiedades. Cuando todos los grupos metilo están del mismo lado de la cadena principal, se habla de PP isotáctico, cuando están alternados a uno y otro lado de la cadena, de PP sindiotáctico y cuando no tienen un orden aparente de PP atáctico (Figura 1-10). La forma isotáctica es la de mayor grado de cristalinidad, luego la sindiotáctica, en tanto que el PP atáctico presenta baja cristalinidad dado que carece de ordenamiento espacial.

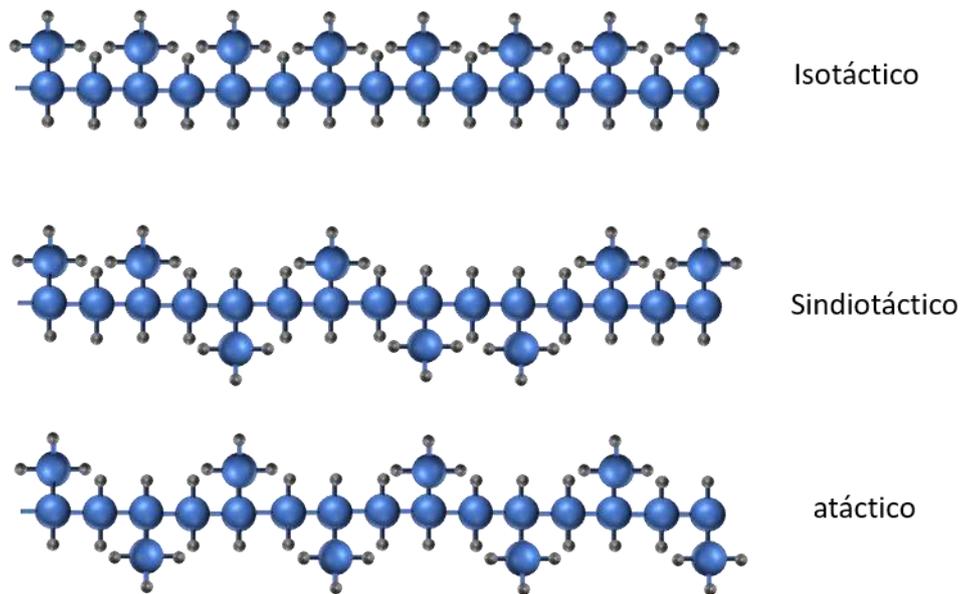


Figura 1-10. Estereoisómeros de PP.

1.7. Reciclado de polímeros

Para preservar el medio ambiente y al mismo tiempo satisfacer las demandas de consumo, se debe realizar un esfuerzo global para cambiar la economía lineal a un modelo circular. Sin el vertido de desechos, como objetivo de la circularidad total, el reciclado debe mejorar (Schyns and Shaver 2020).

Pero para poder hablar de reciclado, es necesario hablar primero de cierta clasificación de polímeros. Todos los polímeros se pueden asignar a distintos grupos según sus características de procesamiento, el mecanismo de polimerización, o incluso, se puede hacer una clasificación más específica según a su estructura. Tales agrupaciones son útiles porque facilitan la discusión de propiedades.

En base al procesamiento térmico, los polímeros se pueden dividir en dos grupos principales, polímeros entrecruzados y termoplásticos. Esta distinción se basa tanto en la estructura molecular como en las rutas de procesamiento que se pueden aplicar. También se relaciona con las rutas de reciclado, ya que cada categoría necesita un enfoque diferente para su potencial recuperación.

El reciclado de plásticos es un método para reducir el impacto ambiental y el agotamiento de los recursos. Disminuye la cantidad de residuos en los rellenos sanitarios y los que se desechan indiscriminadamente en el medio ambiente. Así, también conduce a una reducción de problemas como la propagación de enfermedades y la contaminación

del suelo, aire y cuerpos de agua. Es una de las opciones más importantes actualmente disponible para reducir estos impactos y representa una de las áreas más dinámicas de la industria del plástico en la actualidad.

Volviendo entonces al tema del reciclado, se pueden clasificar en cuatro tipos principales de procesos: reciclado primario, secundario, terciario y cuaternario (Figura 1-11)

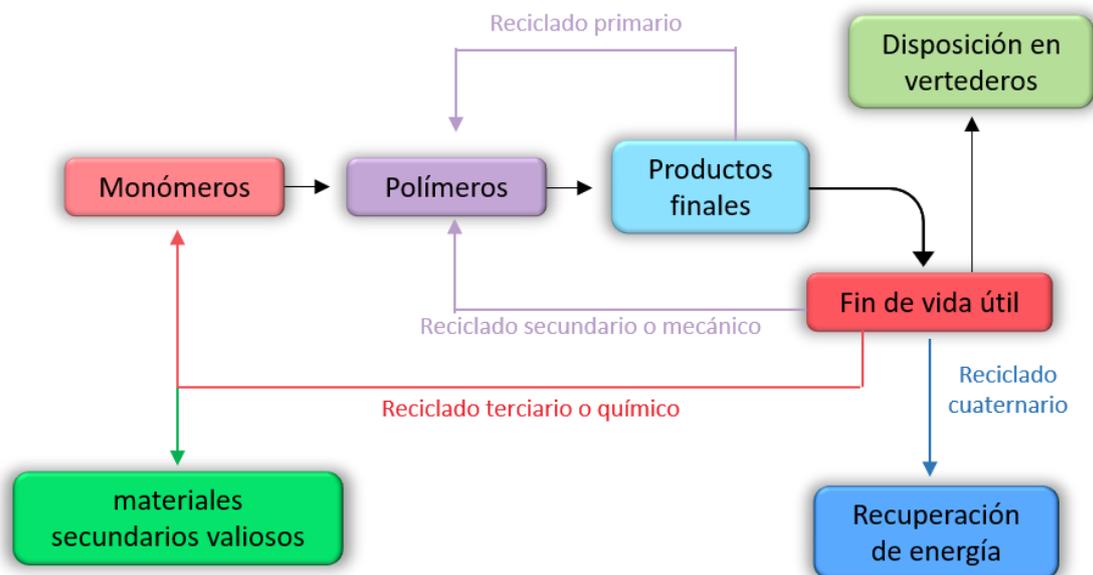


Figura 1-11. Métodos de reciclado.

El *reciclado primario* implica la reutilización de polímeros pre-consumo o corrientes de polímero puro (por ejemplo, rellenar una botella). El *reciclado secundario o reciclado mecánico* requiere la clasificación de las corrientes de desechos de polímero, la reducción del tamaño, seguido de la extrusión/pelletización. Con un control adecuado de las condiciones de procesamiento, muchos polímeros pueden sufrir varios ciclos de reciclado mecánico sin problemas de pérdida de rendimiento. El *reciclado terciario o reciclado químico* se utiliza en polímeros que ya no son adecuados para los métodos sencillos de reciclado primario o mecánico. Este reciclado químico es a menudo complementario de los métodos de reciclado tradicionales. El reciclado químico puede conservar un valor significativo si el proceso es selectivo, es decir, si permite obtener las materias primas monoméricas a partir del polímero, en lugar de no selectivo, como por ejemplo en las estrategias pirolíticas. El *reciclado cuaternario* se aplica a los plásticos que

no son aptos para ningún otro tipo de reciclado y se utilizan para la recuperación de energía mediante pirólisis. El reciclado cuaternario, aunque conserva poco valor, también puede tener consecuencias no deseadas en aspectos sociales y en la producción de gases de efecto invernadero (Francis 2017).

La necesidad de una circularidad plástica mejorada es clara, y los químicos, científicos de materiales e ingenieros han intentado responder a este desafío durante varias décadas. En los últimos años se ha vuelto popular el reciclado químico selectivo de polímeros, ya que la depolimerización para formar los monómeros originales ofrece el potencial, si no la realidad, de una reciclabilidad infinita (Vollmer et al. 2020). El reciclado biológico también ha crecido, utilizando la fermentación y la degradación enzimática para producir materias primas de ciclo descendente (Kawai, 2020). Aunque tanto el reciclado químico como el biológico se consideran métodos de reciclado ecológicos, se necesitan análisis completos y objetivos del ciclo de vida para estimar su sostenibilidad. Por lo tanto, el reciclado mecánico seguirá siendo, al menos en el corto y mediano plazo, el método más eficaz para reciclar plásticos, en términos de tiempo, costo económico, huella de carbono e impacto ambiental.

1.7.1. Reciclado de neumáticos

El reciclado de neumáticos fuera de uso es preferible, no sólo debido a acciones legislativas, sino también impulsado por fuertes argumentos económicos. Sin embargo, la reutilización o reciclado de neumáticos no es una tarea sencilla. Los neumáticos son un conjunto de componentes complejo y sofisticado: los altos requisitos mecánicos estándar como la flexibilidad, las fuerzas y la adherencia hacen que el diseño de esta estructura de ingeniería se construya a partir de varios materiales. Por ejemplo, los neumáticos de los automóviles están compuestos por más de diez elementos y los neumáticos usados para camiones poseen alrededor de veinte componentes diferentes. Además, los cauchos utilizados en neumáticos están vulcanizados. El vulcanizado es un proceso irreversible en el que la reticulación del caucho se produce mediante la formación de enlaces de azufre. Como resultado, se obtiene una estructura reticulada debido a enlaces transversales que conectan diferentes cadenas de caucho. Esta estructura vulcanizada convierte al caucho en un material reticulado elástico, insoluble e infusible que no se puede reprocesar, como en el caso de los materiales termoplásticos.

Por lo tanto, es de vital importancia encontrar métodos tecnológicamente viables y rentables para el reciclado de neumáticos. Una forma de reciclado es devulcanizar el caucho y reutilizarlo. Aunque estos procesos funcionan bien, son costosos y, por lo tanto, permanecen en una etapa pre-industrial (Karger-Kocsis, 2013).

Un método de reciclado industrial de neumáticos consiste en un ciclo de reducción en el que se desmontan los neumáticos y se tritura el caucho en partículas para obtener un polvo llamado caucho triturado de neumáticos (GTR por sus siglas en inglés, *Ground tire rubber*). Éste es un proceso tecnológicamente complicado que requiere maquinaria y equipos especiales (Ramarad et al. 2015). La primera etapa de la operación de reciclado de neumáticos consiste en la extracción selectiva de sus componentes para luego reutilizarlos. La separación de componentes de metal, textiles y caucho se esquematiza en la Figura 1-12, donde se detallan las partes más relevantes del proceso. El GTR se utiliza en superficies para pistas de atletismo o juegos, o en combinación con otros materiales como asfaltos (Kocevski et al. 2012).

Por otro lado, una práctica comúnmente utilizada en la industria para mejorar el comportamiento mecánico y la tenacidad de un polímero consiste en la incorporación de partículas elastoméricas (Karger-Kocsis, 2013). Entonces, una opción atractiva parece ser el agregado de GTR a un material polimérico, de modo de que se puedan moldear productos de alta calidad a un costo aceptable. Debido a los métodos de molienda altamente avanzados, se encuentran disponibles en el mercado fracciones de partículas de buena calidad reproducible. La matriz polimérica puede ser termoplástica, termorrígida o incluso elastomérica (Karger-Kocsis, 2013). La mezcla de caucho de neumáticos de desecho con polímeros permite reducir el costo de los productos finales a la vez que contribuye a la noción mundial 3R (reducir, reutilizar y reciclar): reducir la cantidad de polímero virgen utilizado, reutilizar el caucho de neumáticos y reciclar los neumáticos de desecho (Ramarad et al. 2015).

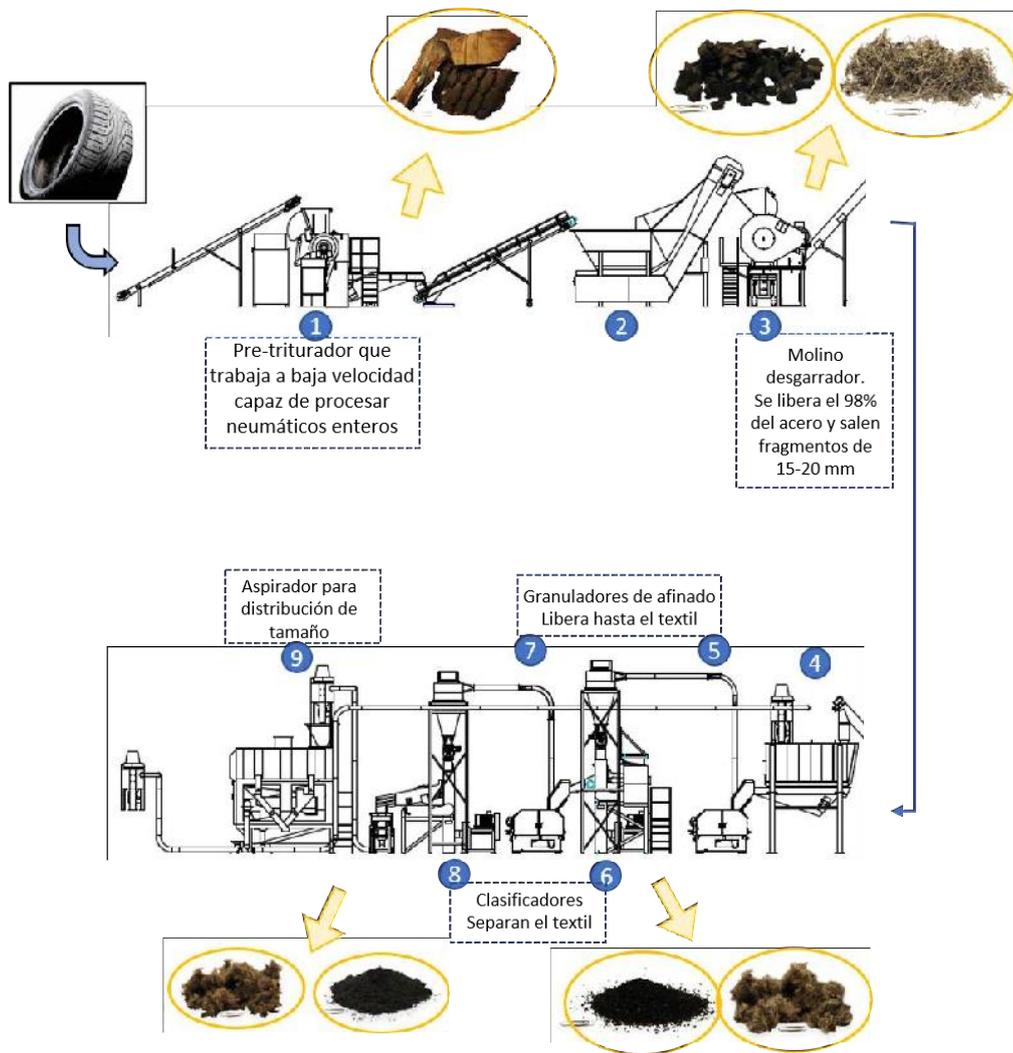


Figura 1-12. Proceso de trituración del neumático fuera de uso. Fuente: Eldan Recycling.

La incorporación de GTR a polímeros termoplásticos es especialmente atractiva por diferentes motivos. La incorporación de sólo un 10% en peso de GTR en termoplásticos, se puede considerar como un proceso de reciclado y supondría un uso masivo de GTR recuperado. Además, el material termoplástico puede actuar como matriz para GTR disperso o como aglutinante en una mezcla en la que el GTR es el componente principal.

Es bien sabido que el comportamiento macroscópico de materiales heterogéneos depende de varios factores como la composición, el comportamiento de cada componente, el tamaño, la forma y la disposición geométrica de las fases, y su adhesión interfacial, así como las condiciones de procesamiento (Fu et al. 2008; Móczó c Pukánszky 2008). En este sentido, uno de los principales problemas al combinar GTR y polímeros es su baja compatibilidad, por lo que resulta necesario promover la interacción interfacial

entre los componentes. Además, el elevado tamaño de partícula de GTR obtenido mediante el proceso de molienda industrial estándar (entre 400 y 600 μm aproximadamente) es otro inconveniente. Se han reportado diferentes estrategias para compatibilizar GTR con polímeros y reducir el tamaño de partícula. En ocasiones, la búsqueda de compatibilidad implica un aumento de costos en detrimento de la premisa inicial de obtener un material económicamente viable (Karger-Kocsis, 2013; Mujal-Rosas et al. 2012). Un primer enfoque consistiría en controlar el tamaño y la morfología de las partículas de GTR (Sonnier et al. 2007).

1.7.2. Reciclado de poliolefinas

Las poliolefinas reciclables más comunes corresponden a HDPE, LDPE y PP. Existen otros polímeros reciclables mecánicamente como el PET, el PVC, el PS y el policarbonato (PC). Los polímeros reciclables y sus códigos de reciclado se muestran en la Figura 1-13.



Figura 1-13. Códigos de identificación de reciclado de plástico.

El reciclado de poliolefinas consiste en las etapas básicas *de recolección, limpieza, clasificación y reducción de tamaño*. La mayor dificultad consiste en separar la gran variedad de plásticos que terminan en los residuos. Lo ideal, es que cada plástico se recicle en forma individual, limpio y homogéneo, lo que presenta mayor facilidad para su reciclado. De acuerdo al origen de los residuos plásticos, estas etapas serán más sencillas o dificultosas. Por ejemplo, los residuos post-industriales (es decir, que provienen de algún sector de la industria) pueden separarse mejor debido a que se conoce de antemano su composición. Por lo tanto, la etapa de clasificación se aplica a los residuos post-consumo (a desechos domiciliarios, comerciales, etc.) con mucha más frecuencia que a los residuos post-industriales. Ésto se debe a que los residuos post-consumo consisten en una mezcla de polímeros muy diversa. Por ejemplo, una bolsa de residuos

puede contener botellas de PET, recipientes de HDPE y PP. Además, puede incluir cantidades considerables de LDPE como envases en bandeja, recipientes de alimentos de poliestireno y envases médicos o juguetes deteriorados de PVC. Conjuntamente, otros polímeros como acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamida (PA) y policarbonato pueden contaminar la mezcla, así como los restos orgánicos de alimentos. Lo mismo ocurre con la etapa de limpieza de residuos, ya que los residuos post-consumo suelen estar más contaminados.

Esta desafiante mezcla de polímeros se puede clasificar por una serie de pasos de limpieza, reducción de tamaño y separación. La metodología más comúnmente utilizada para la separación de plásticos es la técnica de flotación, donde se utilizan equipos como tanques de flotación o hidrociclones, siendo los primeros mucho más sencillos y económicos. Estos equipos se basan en la separación por densidad, es decir, en la diferencia de densidad que existe entre el polímero individual y el agua, sin tener en cuenta la diferencia entre los propios polímeros. Por lo tanto, no pueden separarse las mezclas de diferentes tipos de plástico que se hunden al unísono o que flotan juntos en el agua. Los intervalos de densidad de los plásticos comúnmente usados para los envases aparecen en la Figura 1-14. Las fracciones de poliolefinas (PP, LDPE, HDPE) tienen densidades inferiores a 1 g/cm^3 (densidad del agua), por lo tanto, las partículas o fracciones de estos materiales quedan flotando (Figura 1-15).

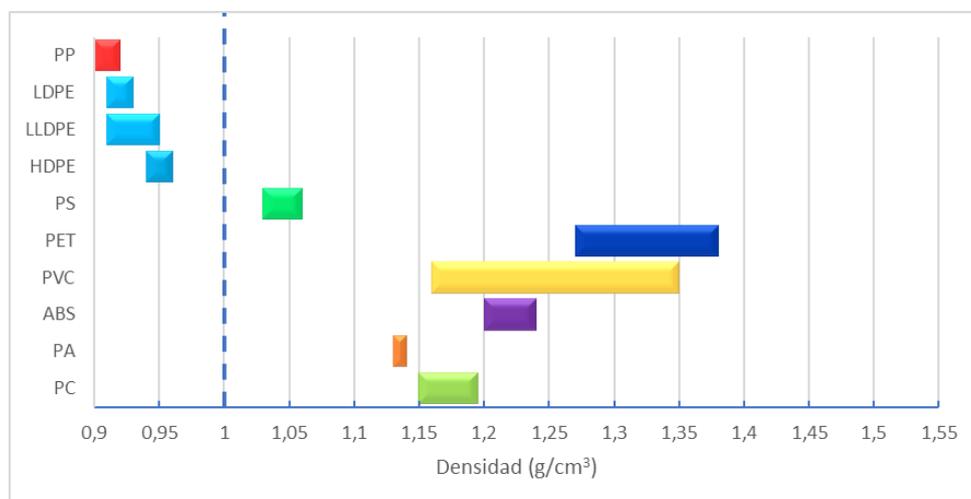


Figura 1-14. Rangos de densidad para polímeros comúnmente encontrados en PSW.

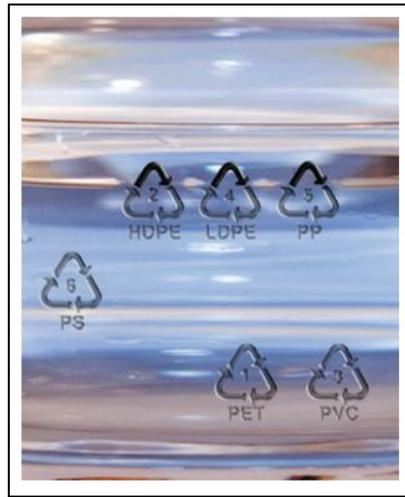


Figura 1-15. Separación por flotación de polímeros más comunes. Fuente: ECOEMBES 2016.

El reciclado mecánico de poliolefinas se esquematiza en la Figura 1-16 y comienza cargando el material en un sistema de correas, que lleva la mezcla a una trituradora donde se reducen los productos a partículas del tamaño de 100-150 mm (primera reducción). Éstos se transportan a un silo de alimentación donde se llevan los residuos al primer lavado. Se trata de una lavadora de tambor giratorio donde las rocas, los metales y el vidrio se separan gravitacionalmente, mientras un flujo de agua proporciona el lavado. Luego, las lavadoras de fricción (segundo lavado) eliminan los residuos orgánicos adheridos a los plásticos. Las partículas grandes se introducen luego en otra trituradora (segunda trituración) donde se reducen a un tamaño aproximado de entre 1 a 12 mm. Inmediatamente después, las escamas se lavan de nuevo en lavadoras de fricción (tercer lavado). Desde allí, son conducidos a la instalación de separación de flotación-hundimiento (separación basada en densidad). En el baño de agua, el PP y el PE flotan mientras que los otros polímeros como PET, PS y PVC se hunden. Como se trata de una técnica a base de agua, las escamas se someten simultáneamente a un cuarto lavado. Se tiene entonces la fracción de flotación (PP + PE) y la fracción de hundimiento. La fracción de hundimiento transita hacia un imán elevado (eliminación de restos ferrosos), a un secador mecánico y está lista como materia prima secundaria, siendo una mezcla de plásticos técnicos. La fracción de flotación también se pasa por otra solución compuesta por agua y alcohol en la que se separa el LDPE+PP (que flota) del HDPE (que se hunde). A continuación, la fracción de flotación continúa hacia un tamiz de viento para una tercera separación basada en masa. Aquí, el flujo de aire ascendente separa todas las partículas

blandas, es decir, las láminas principalmente de LDPE y PP. Las partículas duras más pesadas caerán contra la corriente de aire. La fracción dura (PP restante) puede estar lista como materia secundaria. La fracción blanda (LDPE y algo de PP) tiene una densidad aparente demasiado baja para ser utilizada directamente por los convertidores, por lo que además se somete a un paso de re-granulación final por extrusión. Luego de estas sucesivas etapas de clasificación y limpieza, esta fracción de material se encuentra lista como materia prima secundaria. Según los datos proporcionados por una empresa que se dedica al reciclado mecánico de poliolefinas (Eco oh!), la composición de la mezcla LDPE/PP varía entre 80-65/20-35 según las diversas partidas de residuos (Ragaert et al. 2020).

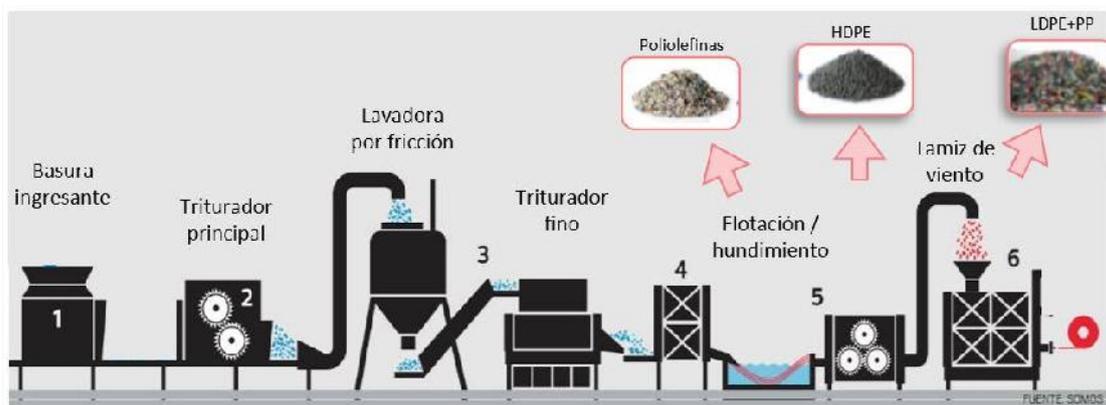


Figura 1-16. Proceso de reciclado de LDPE+PP.

1.7.2.1. Reciclado de mezclas de polímeros

Si los desafíos de clasificación no se superan en la industria del plástico, es importante encontrar valor en esta materia prima impura. La difícil tarea de tratar con mezclas es obtener un material con buenas propiedades mecánicas, ya que la presencia de un polímero disperso en un segundo polímero puede cambiar fuertemente estas propiedades y limitar su uso en aplicaciones convencionales. El problema se enfatiza en el caso de mezclas recicladas que sufren una degradación termo-oxidativa irreversible durante los procesos sucesivos de fabricación, es decir, que usualmente presentan propiedades térmicas y mecánicas más bajas en comparación con las mezclas vírgenes (La Mantia 2004). Entonces, es evidente que uno de los grandes desafíos de la ingeniería del reciclado de termoplásticos es fabricar piezas o productos competitivos en términos

de propiedades mecánicas, como tenacidad o resistencia, para ampliar su campo de aplicación.

Operaciones posteriores para separar LDPE y PP, aunque posibles, son muy costosas. Aparece entonces importante la opción de reciclar estos materiales en forma de mezcla. Hay reportes en la literatura de varios estudios sobre mezclas entre distintos tipos de PE (LLDPE, LDPE, HDPE) y diferentes cantidades de PP (Penava et al. 2013). También, este tipo de mezclas se han compatibilizado con varios copolímeros (Clemons 2010; Radonjič and Gubeljak 2002; Teh et al. 1994; Tselios et al. 1998; Yang et al. 2003) y se han procesado mediante los métodos de procesamiento convencionales de plásticos. Mourad et al. (Mourad 2009) realizaron una completa revisión de la bibliografía actual, especificando la idea de cada investigación (la bibliografía específica de cada tema se discute en el capítulo correspondiente). La comunidad científica ha llevado a cabo un trabajo exhaustivo para comprender cómo la mezcla influye en la morfología, las propiedades térmicas y reológicas y en el comportamiento mecánico de estos materiales (Dhoble et al. 2005; Jin et al. 2015; Jose et al. 2004; Shan et al. 2007; Shanks et al. 2000; Wong 2003; Wu, Li, and Wu 2005). Estos componentes son inmiscibles e incompatibles y, debido a su escasa adhesión interfacial, sus aplicaciones son limitadas. Una mejora de compatibilidad de las mezclas inmiscibles con el objetivo de conferirles valor agregado sigue siendo un desafío para la comunidad científica (Jose et al. 2011).

Las mezclas pueden ser de naturaleza miscible o inmiscible, o incluso pueden presentar ciertos niveles de mezcla entre los extremos. La miscibilidad de las mezclas se puede predecir usando parámetros termodinámicos mediante la energía libre de mezcla de Gibbs. La teoría de Flory-Huggins predice que, cuando la energía libre de Gibbs de la mezcla aumenta para dos polímeros, se desfavorece su mezcla y conducirá a la separación de fases, siendo éste el caso más común de las mezclas poliméricas termoplásticas (Schyns and Shaver 2020).

La característica más importante de una mezcla de polímeros es el comportamiento de las fases. Las mezclas inmiscibles tienen una morfología heterogénea, es decir, la inmiscibilidad provoca la creación de una interfaz nítida que los mantiene separados entre sí. Ésto debilita la adhesión interfacial entre los dos polímeros, e indica la ausencia de interacciones fuertes entre los dos componentes de la mezcla. Generalmente se pueden observar interacciones débiles como el enlace de hidrógeno y

la atracción de van der Waals. Si se combinan dos polímeros y son inmiscibles por naturaleza, la mezcla presenta dos temperaturas de transición vítrea y dos temperaturas de fusión correspondientes a cada componente polimérico (Graziano et al. 2018; Utracki and Wilkie 2014).

Las propiedades de las mezclas poliméricas están directamente relacionadas con su morfología. El desarrollo de la misma durante el procesamiento depende de las diversas propiedades de los polímeros que componen la mezcla, como la relación de viscosidades, la adhesión interfacial, la tensión interfacial, la fracción en volumen y las condiciones de procesamiento. En el caso de mezclas de polímeros inmiscibles, se pueden esperar cuatro morfologías básicas: dispersión de la fase menor en la fase continua mayor (morfología particulada o de dominios), fibras inmersas en la fase principal, fases planas alternadas (morfología de láminas) y morfología co-continua (Ajitha 2019). El equilibrio de la termodinámica favorece la dispersión de las gotas. Las otras morfologías (impuestas principalmente por campos de tensión/deformación) son transitorias (Utracki 2002).

En el caso de la morfología particulada, la fase minoritaria se dispersa en la fase continua principal (matriz), pero la distribución de tamaños de los dominios varía con la composición de los polímeros. Normalmente, el tamaño del dominio del componente disperso aumenta con el incremento en su concentración debido a la coalescencia, y se puede observar una inversión de fase después de una composición particular. Antes de la inversión de fase, en un pequeño rango de composiciones, se puede esperar el desarrollo de una morfología co-continua. Las estructuras co-continuas se pueden definir como la coexistencia de dos o más estructuras continuas inter-penetradas. Según Utracki, en la estructura co-continua al menos una parte de cada fase forma una estructura continua coherente que abarca todo el volumen (Ramachadan and Sabu 2019; Utracki and Wilkie 2014). La Figura 1-17 esquematiza las fases más comunes encontradas en mezclas inmiscibles.

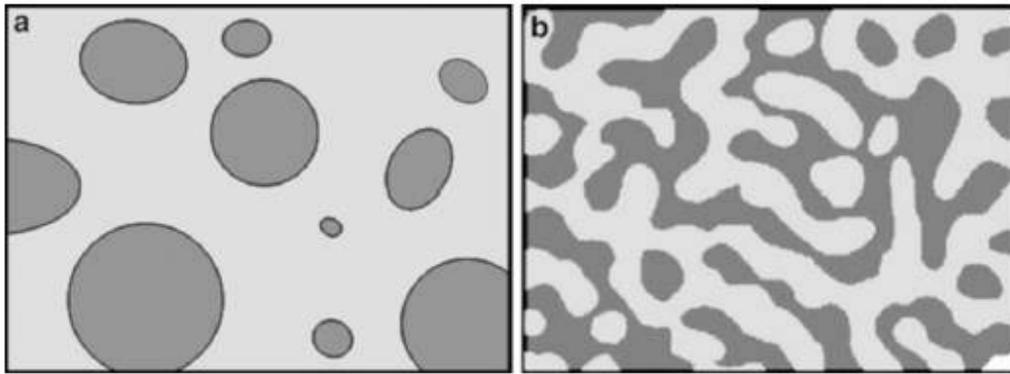


Figura 1-17. Esquema de la separación de fases en mezclas inmiscibles. (a) Morfología particulada; (b) Morfología co-continua.

Se pueden definir dos estrategias opuestas para mejorar el comportamiento mecánico de estas mezclas inmiscibles.

- Atenuar la incompatibilidad

La compatibilización es un método de modificación en el que la morfología de la mezcla de polímeros inmiscibles se puede controlar, con el fin de mejorar las propiedades de la mezcla. Hay tres objetivos para el proceso de compatibilización: ajustar la tensión interfacial, generando el grado de dispersión deseado; asegurar que la morfología generada produzca una estructura óptima; y mejorar la adhesión entre las fases en estado sólido, facilitando la transferencia de esfuerzos y mejorando así el desempeño mecánico (Utracki 2002).

La metodología de compatibilización se puede realizar mediante la adición de una pequeña cantidad de un tercer componente que sea miscible con ambas fases o por compatibilización reactiva, donde se producen uniones químicas entre los componentes (Pracella et al. 2002; Utracki 2002).

El método de compatibilización más comúnmente utilizado es mediante la adición de un tercer componente. En la mayoría de los casos, dicho aditivo es un copolímero de bloque o de injerto, siendo una parte miscible con un polímero de la mezcla y la otra parte con el otro polímero. Dado que el requisito fundamental es la miscibilidad, no es necesario que el copolímero tenga segmentos de cadena idénticos a los de los polímeros principales. Es suficiente que el copolímero tenga segmentos que puedan interactuar de

manera específica con los principales componentes poliméricos (Utracki 2002; Utracki and Wilkie 2014).

Al agregar un copolímero como compatibilizante se espera que el mismo se ubique en la interfaz entre los polímeros de la mezcla inmiscible. Sin embargo, la termodinámica requiere que el copolímero agregado no sólo se concentre en la interfaz, sino que también se disuelva en ambas fases donde puede formar micelas. La adición de un copolímero de bloque o injerto reduce la tensión interfacial y altera la estructura molecular en la interfase. Por lo tanto, la compatibilización por adición no sólo cambia las propiedades interfaciales, sino que puede afectar el comportamiento de flujo (por lo tanto, la procesabilidad) y el comportamiento mecánico. Una de las desventajas del método de adición es la tendencia de los copolímeros añadidos a formar micelas. Éstas reducen la eficiencia del compatibilizante, aumentan la viscosidad de la mezcla y pueden afectar negativamente el desempeño mecánico (Radonjič 2002; Utracki 2002).

Como se mencionó previamente, la morfología se rige por las condiciones del procesamiento, las propiedades del material y las interacciones. La introducción de un compatibilizante que favorezca la formación de una morfología fina es una solución práctica para mejorar el desempeño de las mezclas de polímeros inmiscibles (Vervoort et al. 2018). Los compatibilizantes también pueden prevenir el daño de los contaminantes que migran a las interfaces durante el proceso de extrusión. Incluso un pequeño contenido de un segundo componente polimérico inmiscible puede tener un efecto indeseado sobre las propiedades mecánicas. Ésto ayuda a mezclar los desechos domésticos que tienen niveles más altos de contaminación (Utracki and Wilkie 2014). En general, el deterioro de las propiedades mecánicas provocado por la incompatibilidad de diferentes polímeros es uno de los principales problemas en el reprocesamiento de residuos plásticos mixtos. Por este motivo, es muy importante estudiar la compatibilización de las mezclas poliméricas, buscando mejorar la unión entre las diferentes fases para convertir los desechos plásticos en un producto valioso nuevamente (Radonjič 2002; Vervoort et al. 2018).

- Beneficiarse con la incompatibilidad

Como se mencionó previamente, el reciclado de residuos en forma de mezclas puede recuperar valor en sistemas donde la clasificación de desechos no es factible. La

mezcla de polímeros inmiscibles es un desafío, y una estrategia diferente a la anterior es utilizar la incompatibilidad entre los dos polímeros a favor en lugar de mitigarla.

Recientemente, se han conseguido muy buenas propiedades mecánicas en mezclas de polímeros inmiscibles, PP/PET o PE/PET, mediante la creación de compuestos microfibrilados (MFC por sus siglas en inglés, *Microfibrillar compound*). A diferencia de los materiales compuestos clásicos (polímeros reforzados con fibra), esta variedad de compuestos poliméricos se refuerza con haces de microfibras de uno de los polímeros constituyentes de la mezcla. La preparación de dicho material compuesto es bastante diferente de la de los compuestos convencionales, en la medida en que las fibras no están disponibles como material separado, sino que se generan durante el procesamiento. Por lo tanto, la incompatibilidad de la mezcla es un requisito fundamental (Mishra 2017).

La preparación de MFC incluye tres pasos básicos. La etapa de mezcla, donde dos polímeros inmiscibles (que tienen una amplia diferencia en sus temperaturas de fusión) se funden y se mezclan por extrusión. La segunda etapa corresponde a la de estirado en caliente o en frío del filamento extruido. Generalmente, el estirado de mezclas de polímeros isotrópicos binarios conduce a la formación de microfibras que se originan a partir de ambos componentes de la mezcla. Por último, el procesamiento de la pieza final se realiza por inyección o moldeo por compresión (isotropización), a una temperatura de procesamiento que se encuentra entre las temperaturas de fusión de los dos componentes. Al establecer la temperatura de isotropización entre las temperaturas de fusión de los dos componentes de la mezcla, se produce la fusión del componente con temperatura de fusión menor, formando así la matriz MFC isotrópica y relajada. Al mismo tiempo, las microfibras del componente de mayor punto de fusión conservan su orientación y morfología sin cambios significativos. Los manojos de microfibras alineadas son los que constituyen la fase de refuerzo (Mishra 2017)..

Las propiedades generales de los materiales MFC conocidos son bastante prometedoras. Los MFC en los que intervienen poliolefinas, como PP o LDPE como matriz, reforzados con PET, presentan propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y módulo de Young) superiores a las de las matrices de PP y LDPE puras. Por un lado, por regla general, presentan valores de rigidez y resistencia a la tracción entre un 30% y un 50% superiores a los valores medios de la matriz pura. Este resultado se vuelve comparable con los valores reportados para sistemas reforzados con fibra de vidrio, utilizando la

misma matriz, con la ventaja adicional de reducir el desgaste en los equipos de procesamiento.

Estos sistemas compuestos tienen un gran potencial de aplicación ya que se basan en polímeros que se producen a gran escala, y podrían abrir una nueva vía en el reciclado de desechos de poliolefinas.

1.8. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de tesis es contribuir al conocimiento en lo que respecta al desarrollo/implementación de nuevas estrategias de procesamiento para mejorar la mezcla entre polipropileno y polietileno. El objetivo subyacente es la propuesta de una solución alternativa de bajo costo para el reciclado de mezclas de PP y PE, motivada por el deseo de encontrar una solución a la problemática de los residuos.

Para ello se propone obtener y caracterizar diferentes mezclas evaluando la relación entre su comportamiento mecánico y a la fractura y las variables morfológicas y estructurales.

1.8.1. Objetivos específicos

- Desarrollar mezclas LLDPE/PP con una buena relación morfología-propiedades finales a partir de la selección de un compatibilizante comercial adecuado.
- Obtener mezclas LLDPE/PP compatibilizadas con la composición óptima para lograr el mejor balance de propiedades finales.
- Desarrollar mezclas LLDPE/PP modificadas con partículas de GTR provenientes de caucho reciclado con buenas propiedades mecánicas y de fractura.
- Obtener compuestos microfibrilados por medio de estirado en caliente de mezclas LLDPE/PP extruidas con una buena combinación de propiedades mecánicas y de fractura.

1.9. Organización de la tesis

El trabajo de investigación realizado en esta tesis se presenta en siete capítulos y un anexo. En la Figura 1-18 se muestra un esquema de la organización de la tesis, destacando la relación entre los capítulos.

En el **Capítulo 1** se presenta la introducción con la descripción de la problemática a resolver y se definen los objetivos de esta tesis.

En el **Capítulo 2**, se detallan los materiales seleccionados, se describen las técnicas de caracterización morfológica y térmica, y los ensayos de caracterización mecánica. Se especifican las condiciones experimentales de caracterización y las metodologías empleadas.

El análisis de los resultados experimentales se discute en los **Capítulos 3, 4, 5 y 6**. Los primeros dos (**3 y 4**), se refieren a la búsqueda del compatibilizante y relación LLDPE/PP óptimos, mientras que los **Capítulos 5 y 6** a la implementación de diferentes estrategias para la optimización del comportamiento mecánico de las mezclas. En el **Capítulo 5**, se presentan y discuten los resultados de la incorporación de partículas de caucho reciclado (GTR). En tanto que, en el **Capítulo 6**, se muestran y analizan los resultados sobre la manipulación de la morfología de las mezclas para obtener compuestos microfibrilados (MFC).

Finalmente, las conclusiones generales y los trabajos futuros se plantean en el **Capítulo 7**, donde también se presentan posibles aplicaciones para las mezclas recicladas.

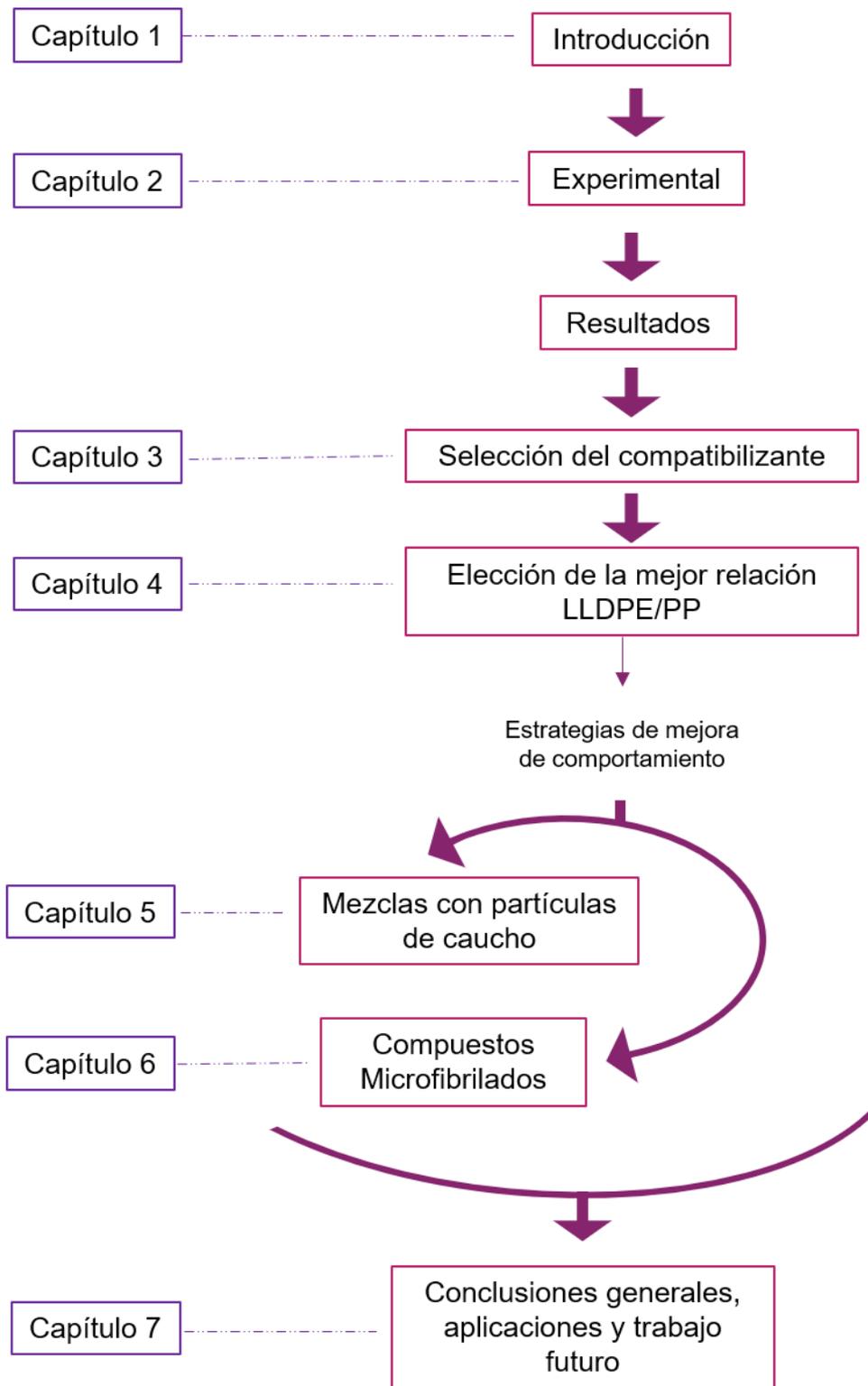


Figura 1-18. Organización de la tesis.

Capítulo 2

Capítulo 2 *MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES*

En este capítulo se presentan, en primer lugar, los materiales que se utilizaron para el desarrollo de esta tesis. Luego se realiza una descripción de las distintas técnicas y metodologías de caracterización utilizadas para el estudio de las diferentes mezclas obtenidas a lo largo del presente trabajo. Los métodos de procesamiento de los distintos materiales se detallan al inicio de cada capítulo



2.1. Materiales

2.1.1. Polietileno de baja densidad y polipropileno vírgenes

Los homopolímeros de polipropileno utilizado en esta tesis son producidos por PETROQUIMICA CUYO (Buenos Aires, Argentina) y REPSOL (España). El polietileno lineal de baja densidad fue suministrado por Dow (Buenos Aires, Argentina), mientras que el polietileno de baja densidad, por Repsol (España). Las principales propiedades de catálogo para las resinas puras se muestran en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Propiedades de catálogo de los materiales componentes de las mezclas.

<i>Material</i>	<i>MFI (g/10 min)</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
<i>PP</i>	<i>25 (ISO 1133)</i>	<i>0.908</i>
<i>LLDPE</i>	<i>20 (ASTM D1238)</i>	<i>0.926</i>
<i>PP</i>	<i>12 (ISO 1133)</i>	<i>0.905</i>
<i>LDPE</i>	<i>7 (ASTM D1238)</i>	<i>0.913</i>

2.1.2. Polietileno de baja densidad y polipropileno reciclados

El material reciclado fue obtenido de diferentes empresas. Ampacet Latin América proporcionó el polietileno y polipropileno reciclados post-consumo; Viomar SAIC suministró el polietileno de baja densidad reciclado y la empresa Baterías Mateo proveyó el polipropileno reciclado post-industrial. En todos los casos el material fue suministrado en forma de gránulos provenientes de máquinas recuperadoras.

2.1.3. Compatibilizantes

Se seleccionaron diversos *masterbatches* (MB) producidos por Ampacet a base de polímeros comerciales PE-PP para ser utilizados como compatibilizantes en las mezclas binarias PE/PP (*Capítulo 3*). En la tabla 2-2 se exhiben las características principales de cada uno según la hoja técnica del fabricante.

Tabla 2-2. Propiedades de catálogo de los materiales compatibilizantes de las mezclas

<i>Compatibilizante</i>	<i>Polímero Base</i>	<i>MFI g/10 min</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>
<i>MB 1</i>	<i>Copolímero en bloque</i>	<i>15.0 (ISO 1133)</i>	<i>0.908</i>
<i>MB 2</i>	<i>Copolímero al azar</i>	<i>10.0 (ASTM D1238)</i>	<i>0.902</i>
<i>MB 3</i>	<i>Terpolímero</i>	<i>5.5 (ASTM D1238)</i>	<i>0.902</i>
<i>MB 4</i>	<i>LLDPE</i>	<i>7.0 (ISO 1133)</i>	<i>0.907</i>

2.1.4. Partículas *Ground Tire Rubber (GTR)*

El GTR utilizado en este estudio fue proporcionado por Phenix Technologies (Francia). Se compone principalmente de caucho de estireno butadieno (SBR) y se originó a partir de las paredes laterales de neumáticos de desecho. Las partículas de GTR fueron suministradas en forma de fracciones de diferentes diámetros: menores a 300 μm , entre 300 y 500 μm , y entre 500 y 800 μm .

2.2. Obtención de piezas a partir de mezclas PE/PP

El método de procesamiento empleado para obtener los materiales que se estudiaron en esta tesis, se describe al inicio de cada capítulo ya que, a lo largo del trabajo, se aplicaron diferentes métodos de procesamiento.

2.3. Técnicas experimentales de caracterización

2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*), es una técnica experimental de amplio uso en el campo de los materiales poliméricos en general, y de sus mezclas en particular, debido a que permite el estudio de su morfología. Aplicada a materiales multicomponentes fracturados, puede aportar información fundamental para establecer la relación entre procesamiento, estructura y propiedades, al permitir analizar la morfología de las fases presentes.

Para obtener las micrografías de las superficies transversales de las muestras estudiadas en esta tesis se utilizaron dos microscopios electrónicos de barrido diferentes: el primero corresponde al modelo SEM JEOL JSM-6460 LV a un voltaje de aceleración de 20 kV perteneciente al Laboratorio de Microscopia de la UNMdP, Mar del Plata, Argentina. El segundo microscopio electrónico de barrido Hitachi S-2700, con un voltaje de aceleración de 15 kV pertenece al laboratorio de POLYMAT, San Sebastián, España.

Para su observación microestructural, todas las muestras fueron sometidas a fractura frágil por inmersión en nitrógeno líquido y a alta velocidad en un péndulo Charpy (3.5 m/s) para observar el interior del material sin alterar la microestructura de las mezclas. Adicionalmente se observaron superficies de las probetas luego de ensayos de fractura en condiciones cuasi-estáticas y dinámicas. Previamente a ser observadas en el microscopio, las muestras se colocaron sobre un soporte y fueron recubiertas con una delgada capa de oro (metalización). De esta forma se consigue evitar la distorsión de la imagen, aumentar la reflectividad electrónica, minimizar el daño causado por el bombardeo electrónico y eliminar la electricidad estática de la superficie del material.

2.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis por difracción de rayos X (XRD, X-ray diffraction) permite obtener información sobre la estructura cristalina, el grado de cristalinidad, y la morfología de los polímeros. El fenómeno de difracción tiene lugar cuando un haz de rayos X, con longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas, interactúa con un material cristalino en el que sus átomos están dispuestos de forma ordenada. La dispersión de parte del haz en determinadas direcciones es interceptada y amplificada por los detectores dando lugar a un patrón de difracción característico del material analizado.

La caracterización mediante XRD de las mezclas se realizó en un difractómetro *PANalytical X'PERT PRO* (INTEMA, Mar del Plata, Argentina) usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), una tensión del generador de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los datos de difracción se obtuvieron en el rango $2\theta = 2-40^\circ$ en un modo de tiempo fijo con un intervalo de paso de $0,10^\circ$, a una velocidad de paso de $1,2^\circ/\text{min}$.

Los difractogramas fueron realizados a diferentes profundidades en el espesor de las piezas inyectadas, con el fin de detectar inhomogeneidades en el espesor. Como el

difractómetro empleado sólo permite analizar la superficie de la muestra, en principio, sólo se pudo analizar la piel de las placas. No obstante, para las placas de 2mm de espesor se realizó un procedimiento para rebajar 1 mm la superficie de la muestra y obtener un difractograma representativo del núcleo. En primer lugar, se cortó una pequeña fracción de las placas inyectadas con un bisturí, como se muestra en la Figura 2-1. Luego se realizó el proceso de desbastado con una pulidora metalográfica de paño, refrigerada con agua, utilizando paños de diferentes granulometrías hasta finalizar con polvo de alúmina.

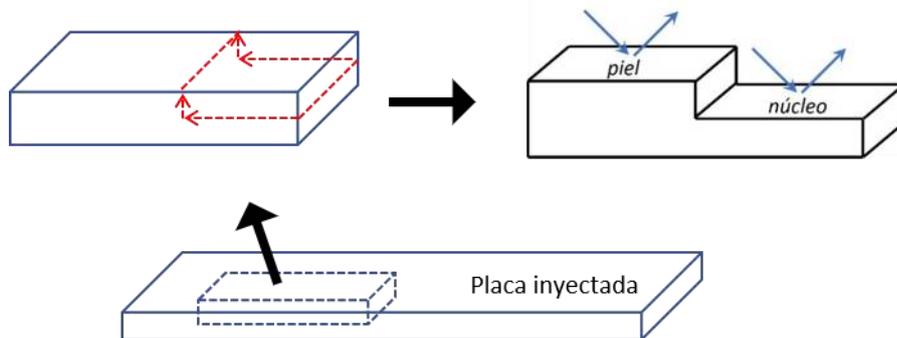


Figura 2-1. Esquema de las profundidades estudiadas en las piezas

2.3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) implica la interacción de la radiación infrarroja con la materia; ya que las moléculas absorben las frecuencias que son características de su estructura al hacer pasar un haz de luz infrarroja a través de ellas. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide generalmente en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, denominado así por su relación con el espectro visible. El infrarrojo medio, aproximadamente entre $000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, se puede utilizar para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada. La espectroscopia IR se usa a menudo para identificar estructuras porque los grupos funcionales dan lugar a bandas características tanto en términos de intensidad como de posición (frecuencia). La espectroscopía IR permite explorar la estructura a través de la interacción de las moléculas a nivel de grupo funcional y es utilizada para analizar las estructuras cristalinas y amorfas de ciertos polímeros. Una forma no destructiva de analizar muestras sólidas es

mediante el método de espectroscopía de reflexión total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflection*). El sustrato a analizar se presiona en contacto íntimo con un prisma de material óptico denso, que es transparente sobre el rango de longitudes de onda IR a estudiar. El haz IR incide en la superficie del prisma, produciéndose una reflexión interna múltiple, y la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características.

Las mezclas procesadas a lo largo de este trabajo fueron caracterizadas mediante espectroscopia FTIR-ATR utilizando un espectrofotómetro FT-IR *Nicolet 6700 Thermo Scientific Instrument* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). Los espectros se obtuvieron en el rango de 4000 - 400 cm^{-1} , realizando 32 barridos superpuestos con una resolución de 4 cm^{-1} , a temperatura ambiente (23 ± 2 °C).

2.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando se mantiene a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando se calienta o enfría a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. En dicha técnica se registran los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia al aplicar un programa de temperatura.

En esta tesis la técnica se utilizó para el estudio y determinación de diversas propiedades térmicas de los materiales obtenidos: temperaturas de cristalización (T_c) y de fusión (T_m), entalpías de cristalización (ΔH_c) y de fusión (ΔH_m), y grado de cristalinidad (X_c) de los materiales. El grado de cristalinidad se determinó empleando la Ecuación 2.1, que considera las áreas de los picos de fusión de cada polímero:

$$Xc_i = \frac{\Delta H_{m,i}}{\Delta H_{m,i}^0 \Phi_i} \times 100\% \quad [\text{Ecuación 2.1}]$$

donde el subíndice i indica cada polímero en la mezcla, Φ es la fracción másica del polímero en la mezcla, ΔH_m es la entalpía aparente de fusión de cada fase en la mezcla y ΔH_m^0 es el calor de fusión de equilibrio asociado a un cristal perfecto (100% cristalino). Estos valores se tomaron de bibliografía: 209 J/g para el polipropileno isotáctico y 293 J/g para el polietileno 100% cristalino (Jose et al. 2004).

Los equipos utilizados en el presente trabajo fueron un DSC *Perkin Elmer Pyris 1* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), y un DSC *Perkin Elmer DSC-7 (POLYMAT, San Sebastián, España)*. Ambos equipos trabajan en atmósfera inerte de nitrógeno con un caudal de 20 mL.min⁻¹. Las muestras se colocaron en crisoles de aluminio, utilizando masas entre 7 y 10 mg.

El programa de temperatura aplicado para el análisis de DSC de los materiales consistió en tres pasos: un primer calentamiento desde 30°C hasta 200 °C a una velocidad de 10°C.min⁻¹, manteniendo la temperatura máxima constante durante 3 min para eliminar completamente la historia térmica del material. Luego se realizó un enfriamiento hasta 30°C, a 40°C min⁻¹. Finalmente, se llevó a cabo un segundo calentamiento desde 30°C hasta 200 °C a 10 °C.min⁻¹.

A partir del primer calentamiento se obtuvieron los valores de T_m y X_c de cada material permitiendo así la determinación de los parámetros teniendo en cuenta los diferentes cambios sufridos durante su procesamiento. A partir del segundo calentamiento, luego de eliminar por completo la historia térmica del material, se obtuvieron los valores de T_m de las fases poliméricas con el fin de compararlas entre sí.

2.3.5. Reometría

El desempeño reológico de las mezclas se evaluó mediante un reómetro Anton Paar, *Physica MCR-301* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), empleando una configuración de platos paralelos de 25 mm de diámetro con una separación entre ellos de 1 mm. Los ensayos se realizaron con una amplitud de tensión de corte, γ , de 0.1%; una frecuencia variable entre 0.01 y 100 Hz a una temperatura de 210°C.

2.3.6. Tracción uniaxial

El estudio del comportamiento en tracción uniaxial se llevó a cabo en dos dinamómetros INSTRON. El primero corresponde al modelo 4467 perteneciente al Laboratorio de Polímeros del INTEMA (Mar del Plata, Argentina), empleada para la caracterización reportada en los *Capítulos 3, 4 y 5*. En este caso se emplearon probetas normalizadas en forma de halterio correspondientes al tipo V de la norma ASTM D 638. Estas probetas fueron extraídas de las placas inyectadas o moldeadas por compresión,

por medio de mecanizado por fresado, utilizando una herramienta de corte acoplada a un robot de tres ejes (Isel Charlyrobot, Cernet).

La segunda máquina de ensayos (utilizada para la caracterización reportada en el *Capítulo 6*) fue el modelo INSTRON 5569 perteneciente al laboratorio de polímeros de POLYMAT (San Sebastián, España). En este caso se emplearon probetas tipo IV según la norma ASTM D 638 obtenidas por moldeo por inyección.

Las probetas fueron ensayadas a una velocidad de separación de mordazas de 5 mm/min y temperatura ambiente (23 °C). En cada condición se utilizaron un mínimo de 5 probetas y se midieron las dimensiones de cada una en al menos tres puntos antes de cada ensayo. A partir de los registros fuerza-desplazamiento (F-d) se calcularon las curvas tensión-deformación (σ - ϵ).

A partir de las curvas tensión-deformación obtenidas se determinaron la tensión de fluencia (σ_f) y el módulo de Young (E). La tensión de fluencia (σ_f) de un material se define como aquella en la que se produce una deformación irreversible, no recuperable. En esta tesis se determinó a partir de la intersección de una recta paralela a la pendiente inicial de la curva desplazada al 0.2% de deformación.

2.3.7. Comportamiento a la fractura

La tenacidad a la fractura es una de las propiedades más importantes que se deben optimizar cuando se diseñan materiales para aplicaciones estructurales. La determinación de la tenacidad a la fractura en base a la teoría de la Mecánica de Fractura ofrece un fundamento sólido sobre el cual guiar el diseño microestructural de nuevos materiales, y en este caso, poliméricos. Ésto se debe a que, a diferencia de los ensayos convencionales, los parámetros críticos de fractura basados en esta teoría, logran separar la propiedad intrínseca del material de los efectos debidos a la geometría del ensayo.

Por ejemplo, en los ensayos convencionales de impacto (Charpy o Izod) se requiere la medición de la energía total consumida para fracturar barras pre-fisuradas del material. La resistencia a la fractura aparente (o “tenacidad al impacto”) se obtiene dividiendo esta energía por el área del ligamento resistente inicial. Estos valores dependen de la geometría y del tamaño de las probetas empleadas, y varían de un método a otro, por lo que no resultan una propiedad intrínseca del material. A pesar de que la industria del plástico acepta la resistencia al impacto Charpy como una medida

válida de la tenacidad, este parámetro no tiene una relación directa con la morfología del material (Gensler et al. 2000).

La premisa básica de la Mecánica de Fractura es la existencia de fisuras o defectos en el material (Karger-Kocsis and Mouzakis 1999). La presencia de estos defectos es muy común en los materiales poliméricos (microhuecos, partículas extrañas, líneas de soldadura), por ello se justifica el uso de la Mecánica de Fractura para la evaluación de la tenacidad del polietileno, polipropileno y sus mezclas estudiados en esta tesis.

La Mecánica de Fractura Lineal Elástica (LEFM, *Linear Elastic Fracture Mechanics*) caracteriza la resistencia al crecimiento de fisura de materiales que tienen un comportamiento lineal elástico y que generalmente exhiben fractura frágil (Anderson 2017). Los criterios de fractura de la LEFM se basan, o bien en el campo tensional generado en el vértice de una fisura (factor de intensidad de tensiones o “tenacidad”, K_I), o en la liberación de energía durante el crecimiento de la fisura (tasa de liberación de energía o energía de fractura, G_c).

Para materiales que no conservan una relación lineal entre tensiones y deformaciones, la LEFM pierde validez y se deben utilizar otros conceptos alternativos para determinar un parámetro de fractura que describa la respuesta del material. Entre estos parámetros, los que se emplean con mayor frecuencia son la Integral- J y el CTOD, basados en los principios de la Mecánica de Fractura Elástico-Plástica (EPFM, *Elastic Plastic Fracture Mechanics*). Estos parámetros son adecuados cuando el material exhibe un comportamiento no lineal debido al desarrollo de plasticidad confinada en el vértice de la fisura o a la propagación inicialmente estable de la fisura. Las etapas involucradas en el proceso de fractura de un material elástico no lineal comprenden, en general, el redondeo del vértice, la iniciación, el crecimiento estable y la propagación inestable de la fisura.

La LEFM y la EPFM se emplean para la caracterización de materiales frágiles o que desarrollan un nivel de plasticidad en la punta de la entalla limitada. Sin embargo, para materiales que presentan una gran ductilidad y en los que se produce fluencia completa del material antes de que la grieta empiece a propagarse, no es posible aplicar las teorías anteriormente descritas. La teoría que permite evaluar la resistencia a la fractura de estos materiales es la Mecánica de Fractura Post-fluencia (PYFM, *Post Yield Fracture*

Mechanics). La Figura 2-2 esquematiza las diferentes metodologías que deben emplearse según el comportamiento a la fractura que presente el material (Anderson 2017).

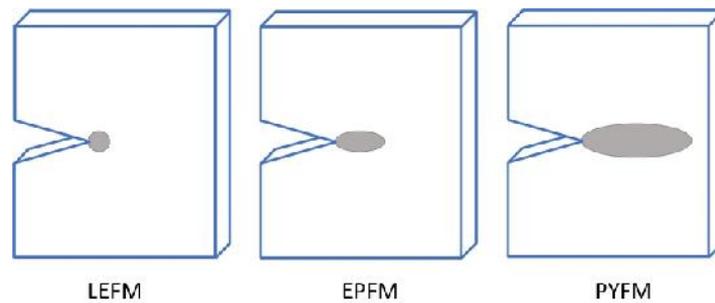


Figura 2-2. Metodología apropiada según el comportamiento a la fractura del material.

El campo de tensiones generado alrededor del vértice de una fisura depende del modo particular de apertura de la misma (Figura 2-3). Existen tres modos y se representan con los números romanos: I (cuando la apertura es perpendicular al plano de la fisura), II (cuando es por corte paralelo al plano de la fisura), y III (cuando es fuera del plano) (Anderson 2017). Una fisura puede crecer bajo alguno de estos tres estados tensionales o bajo cualquier otro que sea combinación de ellos. El Modo I de apertura es el que se utiliza en el diseño ingenieril ya que es la sollicitación más rigurosa, y bajo la que se cree ocurre la fractura de piezas en servicio. Por lo tanto, los parámetros críticos de fractura suelen llamarse G_{Ic} , K_{Ic} , J_{Ic} (para indicar que se determinaron en modo I).

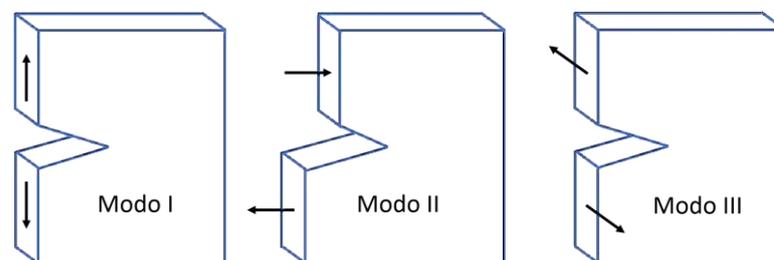


Figura 2-3. Modos de apertura de una fisura.

2.3.7.1. Procedimientos experimentales de fractura utilizados en la presente tesis

Se realizaron ensayos exploratorios, bajo el modo I de fractura en un dinamómetro INSTRON 4467 (Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA, Argentina) a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) a una velocidad de desplazamiento de la

traviesa de 2 mm/min. Se utilizaron dos tipos de probetas como se esquematiza en la Figura 2-4.

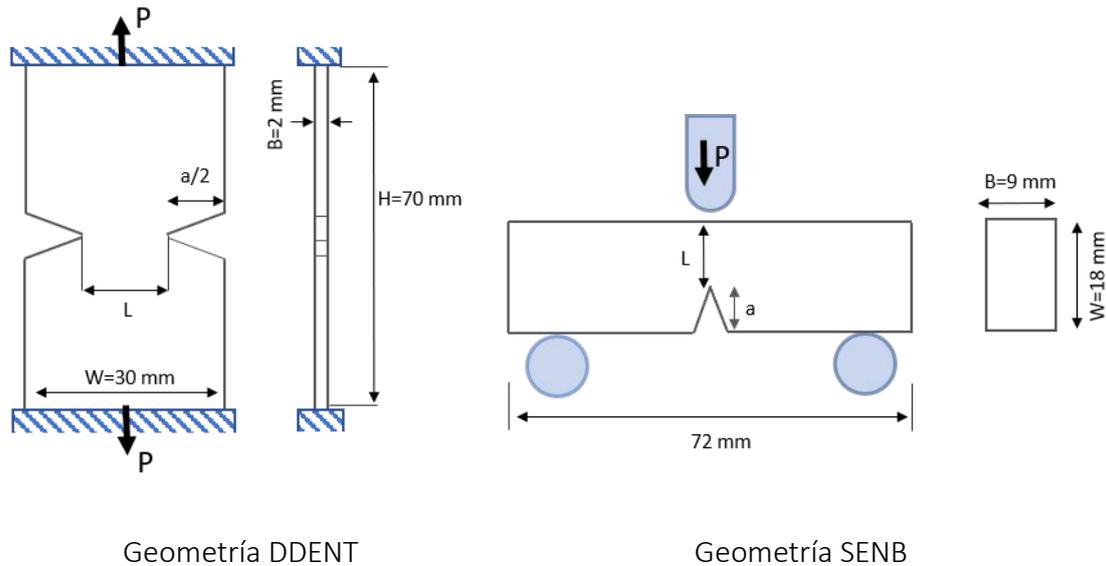


Figura 2-4. Geometrías y dimensiones de las probetas utilizadas en ensayos de fractura.

En los *Capítulos 3, 4 y 5*, se emplearon probetas de forma rectangular de 70 mm x 30 mm y 2 mm de espesor (Figura 2-4) con doble entalla aguda (DDENT, *Deep Double Edge Notched-Tension*). La zona de agarre de las probetas DDENT fue de 15 mm para cada mordaza y las longitudes de ligamento variaron entre 4 y 20 mm.

En el *Capítulo 6* se utilizaron probetas de forma de prisma rectangular con dimensiones 80 mm x 18 mm y 3 mm de espesor, con entalla simple (SENB, *Single Edge Notch Bending*). En este caso las longitudes de ligamento se variaron entre 4 y 12 mm, y la distancia entre los apoyos fue de 72 mm.

En todos los casos, las entallas se maquinaron con una cuchilla aguda (radio del vértice menor a 12 μm) utilizando una máquina Ceast Notchvis, diseñada de manera que permite una alineación perfecta entre las entallas.

Para los ensayos exploratorios, se utilizó una relación entre la longitud de la entalla (a) y el ancho de la probeta (W) de $a/W=0.5$. La longitud de los ligamentos (L) generados se midió con precisión empleando un microscopio portátil y el software libre de procesamiento de imágenes *Image J* (NIH, Estados Unidos).

En algunos casos puede ser útil utilizar un parámetro cuantitativo que se relacione con los distintos tipos de fractura. Puesto que cada tipo de fractura se caracteriza por los

diferentes niveles de deformación alcanzados en la rotura de la probeta, una manera de compararlos sería a partir de un índice de ductilidad a la rotura. Para ello, Martínez y colaboradores introdujeron el concepto de nivel de ductilidad DL (Martinez et al. 2009).

Para muestras $DDENT$, DL se define como la relación entre el desplazamiento máximo y la longitud inicial del ligamento (L). De acuerdo con el valor de DL , el comportamiento a la fractura se clasifica como fractura frágil ($DL < 0.1$), con inestabilidad dúctil ($0.1 < DL < 0.15$), post-fluencia ($0.15 < DL < 1$), post-fluencia y desgarro secuencial ($1 < DL < 1.5$) y formación de cuello ($DL > 1.5$).

Se aplicaron diferentes metodologías de la Mecánica de Fractura para evaluar la tenacidad de las mezclas estudiadas en esta tesis, dependiendo del comportamiento que presentaron durante los ensayos exploratorios. El comportamiento se identificó por el aspecto de la superficie de fractura y la forma de la curva carga-desplazamiento junto con el concepto de nivel de ductilidad (DL). Estos comportamientos se clasificaron, dentro del contexto de esta tesis, en: frágil, con inestabilidad dúctil (semi-frágil y semi-dúctil) y post-fluencia, y los mismos se presentan a continuación.

El estudio de la topología de la superficie de fractura de las muestras $DDENT$ se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido. Previamente a su inspección, las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de oro (metalización). Se examinó la superficie transversal de fractura (región (a) en la Figura 2-5).

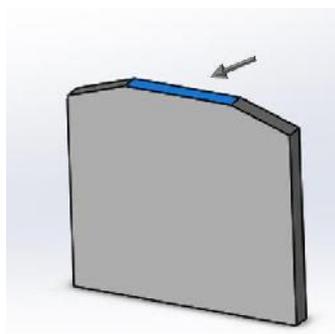


Figura 2-5. Esquema de la superficie transversal de fractura de las probetas $DDENT$ post mortem examinados por SEM.

2.3.8. Metodologías de la Mecánica de Fractura utilizadas en esta tesis.

2.3.8.1. Régimen frágil

El término frágil se usa para describir la fractura en la cual una fisura aguda propaga a través de un cuerpo con limitada deformación plástica localizada alrededor del vértice. En general, ésto conducirá a valores de tenacidad más bajos que los casos en los que hay mayor deformación.

Si el material se comporta de manera lineal elástica previamente a la fractura, la zona plástica desarrollada resulta muy pequeña comparada con las dimensiones en el plano de la fisura. En este caso el valor crítico del factor de intensidad de tensiones K_c resulta ser el parámetro de fractura apropiado para evaluar dicho comportamiento (Anderson 2017).

Por lo tanto, para las mezclas que mostraron una respuesta elástica lineal y una fractura frágil se evaluó la tenacidad mediante el factor crítico de intensidad de tensiones, K_{Ic} , de acuerdo con la Ecuación 2.2 (ASTM D 5045 1999).

$$K_{Ic} = \frac{P_q}{B\sqrt{W/2}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad [\text{Ecuación 2.2}]$$

donde P_q es la carga máxima del registro carga- desplazamiento, B y W son el espesor y el ancho de la probeta, respectivamente, a es la longitud de la entalla y para probetas DSENT, $f(a/W)$ está dado por la siguiente expresión (Williams 2001) :

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\sqrt{\frac{\pi a}{2W}}}{\sqrt{\left(1 - \frac{a}{W}\right)}} \left[1,122 - 0,561 \left(\frac{a}{W}\right) - 0,205 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0,471 \left(\frac{a}{W}\right)^3 + 0,19 \left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]$$

[Ecuación 2.3]

Existe una relación directa entre el factor de intensidad de tensiones, K_c , y la tasa de liberación de energía, G_c , dada por la Ecuación 2.4 (Anderson 2017).

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad [\text{Ecuación 2.4}]$$

donde E es el módulo elástico del material obtenido en tracción. Las unidades en las que se expresa el parámetro K_c son $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, y las unidades para G_c son $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$. En esta tesis,

se ensayaron al menos cinco muestras válidas con $a/W = 0.5$ a una velocidad de 2 mm/min para cada material que presentó comportamiento frágil.

2.3.8.2. Régimen semi-frágil

En este régimen la fractura inestable suele estar precedida por una considerable cantidad de flujo plástico. Este régimen es característico del comportamiento de los materiales en transición dúctil-frágil, en el cual probetas idénticas se rompen consumiendo niveles de energía muy distintos. Si bien no existe una metodología normalizada, se han propuesto algunas modificaciones a los métodos basados en la LEFM y también se han utilizado metodologías basadas en EPFM para evaluar la resistencia a la fractura: el método de la energía equivalente y el método de la Integral-J (ASTM E1820 1996; Plati and Williams 1975).

El valor de la Integral-J en la inestabilidad, J_c , basado en los principios de la EPFM, se utilizó para evaluar la tenacidad de los materiales que presentaron curvas carga-desplazamiento con una brusca caída de carga en el punto de fractura, es decir, un comportamiento de falla cuasi-frágil o en el régimen de transición dúctil-frágil.

Bajo régimen de comportamiento elástico no lineal y para probetas *DDENT* con entallas profundas (de $0.45 < a/W < 0.55$), J_c puede evaluarse a través de la Ecuación 2.5 en el punto de inestabilidad de carga:

$$J_c = \frac{\eta U_{tot}}{B(W-a)} \quad [\text{Ecuación 2.5}]$$

donde U_{tot} es la energía de fractura hasta ese punto de inestabilidad, es decir, el área bajo la curva carga-desplazamiento, B es el espesor de las muestras analizadas y η es un factor geométrico que para las probetas *DDENT* se expresa como (Grellmann and Reincke 2004):

$$\eta = -0.06 + 5.99 \left(\frac{a}{W}\right) - 7.42 \left(\frac{a}{W}\right)^2 + 3.29 \left(\frac{a}{W}\right)^3 \quad [\text{Ecuación 2.6}]$$

Las unidades para J_c son kJ.m^{-2} . En este trabajo se ensayaron al menos cinco muestras válidas con $a/W=0.5$ a una velocidad de 2 mm/min para cada material que presentó comportamiento semi-frágil.

2.3.8.3. Régimen semi-dúctil

En este régimen se desarrolla un gran volumen de deformación plástica, el crecimiento de la fisura en las etapas iniciales ocurre por desgarro dúctil y la propagación es, en principio, estable. Sin embargo, luego de una cierta cantidad de propagación estable (variable), el modo de propagación sufre un cambio. La energía de fractura medida experimentalmente es una combinación de la absorbida tanto en la iniciación como en la propagación de la fisura, incluyendo el trabajo consumido en deformar plásticamente el material.

Bajo este régimen, no es posible ni alcanzar los requisitos de la LEFM ni determinar la curva de resistencia del material a fin de extrapolar el parámetro de iniciación J_C . Como solución de compromiso, el parámetro de fractura adoptado para caracterizar este tipo de comportamiento es el valor de la Integral- J en el máximo del registro carga-desplazamiento ($J_{máx}$). Si bien este parámetro no es una propiedad intrínseca del material, puede utilizarse de manera comparativa (Gensler et al. 2000).

El parámetro de fractura $J_{máx}$ se calcula a partir de la ecuación 2.5. En este caso, la energía U se considera el valor hasta la carga máxima del registro carga-desplazamiento.

2.3.8.4. Régimen post-fluencia

Para las mezclas que exhibieron un comportamiento a la fractura de post-fluencia, la resistencia a la fractura se evaluó mediante el método del Trabajo Esencial de Fractura (EWF, *Essential Work of Fracture*) que pertenece a la PYFM (Clutton 2000; Karger-Kocsis 2000b; Martinez et al. 2009).

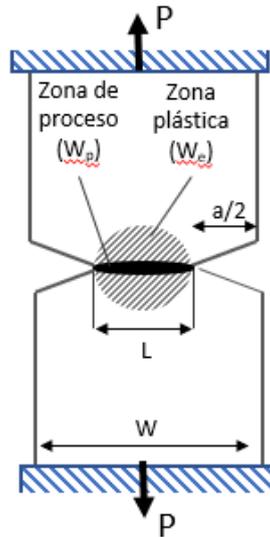


Figura 2-6. Esquema de las diferentes zonas relacionadas con el proceso de fractura.

De acuerdo con la teoría del trabajo esencial de fractura, el trabajo total (W_f) requerido para fracturar una probeta con entalla aguda puede ser dividido en dos componentes (Cotterell and Reddel 1977). En la Figura 2-6 se presenta un esquema de ambas zonas. El primer término es el trabajo esencial de fractura (W_e) y está relacionado con la energía necesaria para crear nuevas superficies, es decir, es la energía disipada para fracturar el polímero en su zona de proceso y es proporcional a la sección del ligamento LB . La segunda parte es el trabajo no-esencial de fractura (W_p) y es la energía disipada por diversos mecanismos de deformación en la zona donde ocurre la deformación plástica, está relacionada con una zona que rodea la zona de proceso y la energía involucrada allí es proporcional al volumen de la región deformada. Durante la propagación de la fisura gran parte del trabajo de fractura disipado en la zona plástica no se asocia directamente con el proceso de fractura, es decir, con la creación de nuevas superficies. Sólo aquel trabajo que se emplea en el proceso de fractura es una constante del material (Karger-Kocsis 2000a). Se puede escribir, por lo tanto:

$$W_f = W_e + W_p = w_e \cdot LB + \beta w_p \cdot LB \quad [\text{Ecuación 2.7}]$$

Dividiendo la ecuación 2.7 por el área del ligamento LB , se obtiene el trabajo específico de fractura (designado con la letra w en minúscula), w_f :

$$w_f = W_f/(LB) = w_e + \beta w_p \quad [\text{Ecuación 2.8}]$$

donde w_e es el trabajo esencial específico de fractura (por unidad de área del ligamento), w_p es el trabajo específico no-esencial de fractura (por unidad de volumen), B es el espesor de la muestra y β es el factor de forma de la zona plástica.

A partir de una serie de ensayos realizados sobre probetas con distintas longitudes de entalla (diferentes ligamentos) se puede graficar el trabajo específico w_f vs L y a partir de la regresión lineal de los datos, se pueden determinar los valores de w_e y βw_p como la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente (Clutton 2000; Martínez et al. 2009).

Sin embargo, para que se pueda aplicar correctamente la metodología del EWF, es preciso observar que se cumplan ciertos requisitos experimentales y metodológicos, que se detallan a continuación.

- Longitud de ligamento máxima y mínima

El límite máximo de longitud de ligamento en las probetas DDENT debe garantizar que el campo de deformaciones no se vea afectado por los bordes de la probeta. Estos criterios se combinan mediante la siguiente condición:

$$L_{\text{máx}} < \text{Mín} (2 \cdot r_p, W/3)$$

Siendo W el ancho de la probeta y r_p el radio de la zona plástica. Tanto el criterio de $W/3$ como el de $2 \cdot r_p$ se han puesto en duda en numerosos trabajos por ser muy conservadores, habiéndose aplicado la técnica del EWF con éxito en longitudes de ligamento superiores (Chan and Williams 1994; Hashemi 1997; Karger-Kocsis and Czigány 1996; Maspoeh et al. 2000).

El criterio de longitud mínima se aplica debido al cambio de estado tensional conforme se reduce la longitud del ligamento. En ligamentos largos, el estado tensional es de tensión plana, pero si el ligamento es muy corto, entonces las zonas de proceso de las dos entallas interactúan y la propagación de la grieta ocurre bajo mayores condiciones

de triaxialidad, incorporando más características de deformación plana conforme se reduce la longitud de ligamento. Otro aspecto a considerar, a la hora de establecer la longitud del ligamento mínima, es que las entallas estén orientadas perpendicularmente a la aplicación de la fuerza. En base a estas consideraciones, el protocolo ESISTC4 define la longitud mínima del rango a ensayar como:

$$L_{min} > M\acute{a}x (3 \cdot 5 \cdot B, 5\text{mm})$$

- Criterio de uniformidad tensional

Para evitar la aparición de estados de tensión en modo mixto, los ensayos del EWF se limitan a longitudes de ligamento en el rango mencionado previamente (Clutton 2000). Sin embargo, hay que destacar que en numerosos sistemas este número no es exacto (Wu and Mai 1996). Por lo tanto, Clutton (2000) propuso un criterio por el cual es posible identificar cuándo ocurre la transición de una condición de tensión plana a un estado mixto de tensiones, de acuerdo a los valores máximos de tensión soportados por las probetas DDENT:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = P_{m\acute{a}x} / L \cdot B$$

Se debe calcular el valor promedio de todos los esfuerzos máximos registrados ($\sigma_m = \Sigma (\sigma_{m\acute{a}x}) / i$), y luego verificar que los valores se encuentren en el rango de $0.9 \sigma_m < \sigma_{m\acute{a}x} < 1.1 \sigma_m$ para que prevalezca la condición de tensión plana. Los datos calculados que se encuentran fuera de estos límites se deben eliminar.

- Criterio de similitud geométrica de las curvas carga-desplazamiento

Para que el método del EWF pueda aplicarse, la propagación de la grieta en las probetas DDENT debe transcurrir de la misma manera para todas las longitudes de ligamento. Esta condición se puede comprobar de forma experimental si las curvas son similares entre sí y pueden superponerse aplicando un factor de escala. Cuando aparecen inhomogeneidades en el material o se producen errores experimentales en la colocación de la probeta o en el proceso de entalla, se suelen obtener desviaciones en las curvas.

- Otras consideraciones

El número de probetas a ensayar no está estipulado y su número óptimo varía según el material. A partir de estudios estadísticos (Marchal 1997) se observa que es necesario ensayar un mínimo de quince longitudes de ligamento, siendo 20 el número recomendable. También se recomienda rechazar, de la regresión lineal, los puntos que se desvíen de la recta más de dos veces la desviación estándar de la regresión (Moore 2001). Por otro lado, la calidad de la entalla también afecta considerablemente a los resultados de w_e siendo recomendable garantizar un radio de entalla inferior a 40 μm .

Como pequeñas desviaciones en la determinación de la longitud del ligamento (L) afectan notablemente a los valores de w_e y β_{wp} , ésta tiene que ser determinada con exactitud (después de agudizar las entallas), con algún instrumento que permita una precisión mínima de 0.01 mm.

Las unidades en las que se expresa el parámetro w_e son $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, y las unidades para β_{wp} son MJ/m . En este trabajo, se ensayaron al menos veinte muestras con nueve longitudes de ligamento diferentes pertenecientes al rango $3B \leq L \leq W/3$, a una velocidad de 5 mm/min para cada material que presentó comportamiento dúctil.

Por otro lado, el interés por determinar las contribuciones de iniciación y propagación de la grieta por separado ha sido objeto de estudio en la aplicación del método del EWF. El hecho de que algunos materiales presenten curvas carga-desplazamiento con una caída brusca en el momento de la iniciación de la propagación de la grieta sugiere el interés en separar las contribuciones energéticas de iniciación y de propagación, para así poder interpretar mejor los términos involucrados en el método del EWF y obtener parámetros correspondientes a los diferentes procesos que intervienen durante la deformación y la fractura de probetas DDENT (Karger-Kocsis 1997).

Karger-Kocsis (2000 b) propone un método en el que la fuerza máxima de la curva carga-desplazamiento divide la energía de fractura en dos componentes: $W_{f,y}$ (trabajo de fluencia) y $W_{f,n}$ (trabajo de formación del cuello). El procedimiento se esquematiza en la Figura 2-7. Esta partición es aplicable a las curvas carga-desplazamiento que tienen un comportamiento característico donde la fluencia está separada de la formación de cuello

por una caída evidente de la carga. Este punto debe identificarse fácilmente y significa una transición clara entre el comienzo y la propagación de la fisura. La primera parte corresponde al trabajo requerido para entrar en fluencia (hasta la caída de la carga) mientras que la segunda parte está relacionada con el trabajo requerido para formar el cuello.

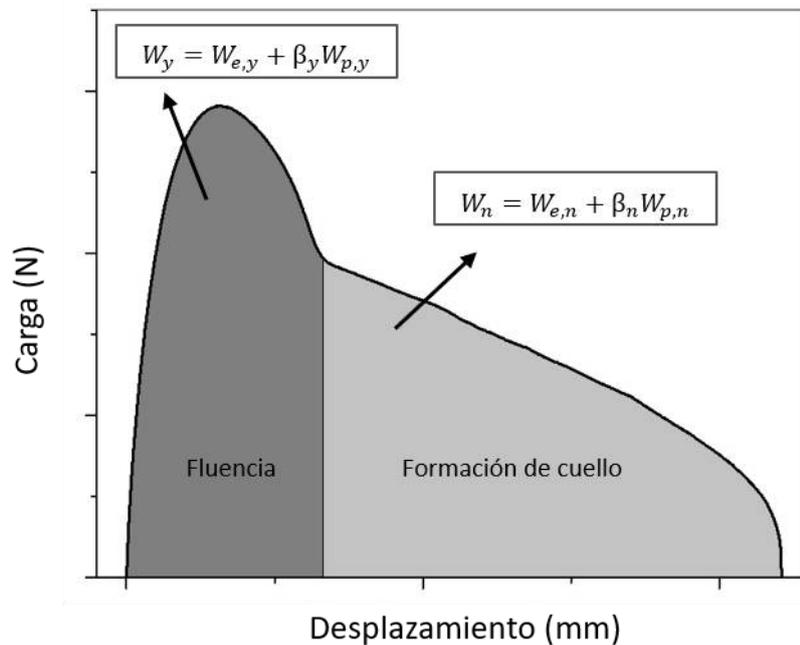


Figura 2-7. Representación esquemática de la partición de energía entre fluencia y formación del cuello durante el ensayo de EWF en probetas DDENT.

Esta separación energética surge del interés por conocer en profundidad los términos involucrados en el EWF. Sin embargo, este enfoque se ha utilizado también para materiales que no cumplen con la condición de similitud geométrica de curvas carga-desplazamiento, criterio necesario para la aplicación del EWF. Mouzakis et al. (2001) propone realizar una división de energía entre la zona donde ocurre la fluencia y la formación del cuello, en curvas donde el criterio de similitud geométrica se cumple al menos hasta el punto donde la fluencia se separa de la formación del cuello, es decir, hasta la caída de la carga máxima. Este enfoque ha sido aplicado por varios autores (Haghnegahdar 2017; Maspoch 1999; Mehrabi 2015).

La Ecuación 4.1 representa esta división de energías entre fluencia y formación del cuello. De esta manera, el valor $w_{e,y}$ representa el parámetro de iniciación de la fractura inherente del material.

$$w_f = w_y + w_n = (w_{e,y} + \beta_y w_{p,y} L) + (w_{e,n} + \beta_n w_{p,n} L) \quad [\text{Ecuación 4.1}]$$

Donde $w_{e,y}$ y $w_{e,n}$ son el trabajo esencial específico de fluencia (*yielding*) y formación del cuello (*necking*), respectivamente. Además, $w_{p,y}$ y $w_{p,n}$ son el trabajo no esencial de fluencia y formación del cuello, respectivamente. Los valores β_y y β_n son factores geométricos asociados con la forma de la zona plástica durante la deformación y la formación del cuello, respectivamente.

2.3.9. Comportamiento bajo condiciones severas

Los ensayos de impacto son pruebas mecánicas que sirven para evaluar la tenacidad de los materiales, dando una visión realista de las situaciones de impacto en servicio (cercanas a las condiciones de la vida real).

La resistencia al impacto es la capacidad de un material para resistir la rotura bajo una carga de choque o la capacidad de resistir la fractura bajo tensión aplicada a alta velocidad. Las propiedades de impacto de los materiales poliméricos están directamente relacionadas con la tenacidad general del material, que se define como la capacidad del polímero para absorber la energía aplicada. Cuanto mayor sea la energía de impacto de un material, mayor será su tenacidad y viceversa (Grellmann and Seidler 2007; Shah 2007).

El objetivo de la prueba de impacto Izod o Charpy es medir la susceptibilidad relativa de una muestra a la carga de impacto tipo péndulo. Los resultados se expresan en términos de la energía cinética consumida por el péndulo para romper la muestra. La energía requerida para romper una probeta estándar es en realidad la suma de las energías necesarias para deformarlo, iniciar su fractura y propagarla. La prueba Izod requiere que una muestra se sujete verticalmente como una viga en voladizo para ser golpeada por la oscilación de un péndulo liberado desde una altura fija. Se utiliza una configuración similar para la prueba Charpy, excepto que el posicionamiento de la muestra es diferente. En el método Charpy, la muestra se sostiene horizontalmente como una viga simple y se fractura por un golpe del péndulo en el medio. La ventaja obvia de la prueba Charpy sobre la prueba Izod es que la muestra no tiene que sujetarse y, por lo

tanto, está libre de variaciones en las presiones de sujeción (Grellmann and Seidler 2007; Shah 2007).

Las pruebas de impacto en tracción son especialmente útiles para materiales muy flexibles o delgados que no pueden ser ensayados en las geometrías Charpy o Izod. También es un ensayo útil para muestras de materiales que deben ser extraídas directamente de la pieza final, y no puedan ser estudiados con el método de caída de dardo (tensión biaxial), a pesar de que este tipo de carga es más cotidiana que la carga uniaxial (Karger-Kocsis et al. 1999; Shah 2007).

En el desarrollo de esta tesis se evaluó el comportamiento en impacto de las mezclas utilizando dos métodos diferentes, que se detallan a continuación.

2.3.9.1. Impacto en tracción

Este ensayo se utilizó para comparar el desempeño al impacto de las mezclas empleando un péndulo Wollpert instrumentado (Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología, Buenos Aires, Argentina). Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$), sobre probetas halterio (Figura 2-8), a una velocidad de incidencia de 3.6 m/s de acuerdo a la norma ISO 8256. Se ensayaron un mínimo de 10 probetas por mezcla.

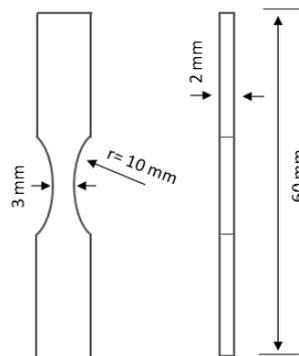


Figura 2-8. Geometría y dimensiones de las probetas de impacto en tracción.

A partir de los registros carga-desplazamiento obtenidos, se determinó la energía normalizada respecto al espesor (U/B), que se calculó como la energía total para romper la muestra (U , área total bajo la curva carga-desplazamiento) dividida por el espesor (B).

2.3.9.2. Impacto Izod

La determinación de la resistencia al impacto Izod se realizó utilizando un péndulo CEAST 6548/000 con una masa de 4 J. Los ensayos se llevaron a cabo sobre probetas con

una sección de $3.2 \times 12.5 \text{ mm}^2$ (Figura 2-9) obtenidas mediante moldeo por inyección, de acuerdo a la norma ASTM D-256. En cada serie se ensayaron un mínimo de 8 probetas. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$). La resistencia al impacto se calculó como el cociente entre la energía perdida por el péndulo durante el choque, teniendo en cuenta la energía perdida por el rozamiento con el aire, y el espesor de la probeta.

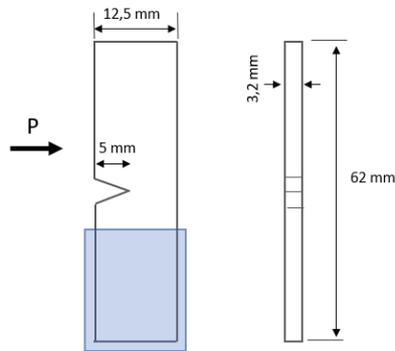


Figura 2-9. Geometría y dimensiones de las probetas de impacto Izod.

Capítulo 3

Capítulo 3 SELECCIÓN DEL COMPATIBILIZANTE

En este capítulo se presenta, en primer lugar, una caracterización completa de mezclas LLDPE/PP vírgenes con diferentes compatibilizantes con el objetivo de seleccionar el más eficiente para estas mezclas. Luego, se muestran los resultados del estudio del porcentaje óptimo del mismo. Por último, se evalúa la posibilidad de extrapolar los resultados obtenidos en mezclas vírgenes, a mezclas recicladas post-consumo.



3.1. Mezclas LLDPE/ PP vírgenes

3.1.1. Materiales y método de procesamiento

Los materiales empleados en esta etapa fueron suministrados por la empresa Ampacet Latin America, en forma de gránulos. Las mezclas LLDPE/PP se obtuvieron en una extrusora monotornillo *LabTech LE25* (Planta de procesamiento de Ampacet, Buenos Aires, Argentina), empleando temperaturas de procesamiento que variaron desde la tolva hasta el cabezal entre 190 y 240 °C, simulando las condiciones de procesamiento industrial.

Las mezclas a estudiar se formularon de la siguiente manera: en primer lugar, se utilizó una relación másica constante de LLDPE y PP (50% en peso). Al mismo tiempo, se adicionaron diferentes tipos de *masterbatchs* (MB), con el objetivo de estudiar el compatibilizante más efectivo (detallados en la sección 2.1.3 del *Capítulo 2*). La proporción de compatibilizante se mantuvo constante e igual a 10% en peso de la mezcla final. Las formulaciones estudiadas se detallan en la Tabla 3-1 a continuación.

Tabla 3-1. Formulaciones estudiadas en mezclas vírgenes.

<i>Nombre de la mezcla</i>	<i>LLDPE (%)</i>	<i>PP (%)</i>	<i>Masterbatch (%)</i>
<i>PR-0</i>	50	50	0
<i>PR-10MB1</i>	45	45	10
<i>PR-10MB2</i>	45	45	10
<i>PR-10MB3</i>	45	45	10
<i>PR-10MB4</i>	45	45	10

En una etapa posterior, las mezclas obtenidas se moldearon por compresión a 210°C en una prensa hidráulica *EMS, AMS 160/335DE* (Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). Para ello se utilizó un marco rectangular de 150 mm x 200 mm y 2 mm de espesor. Para evitar la adhesión del material a las placas de la prensa se utilizaron dos films de aluminio colocando los gránulos en el centro del marco entre ambas placas, y se mantuvieron a la temperatura seleccionada, sin aplicar

presión durante 15 minutos hasta completar la fusión del material. Seguidamente, se aumentó la presión hasta 10 MPa para moldear el material fundido y eliminar las burbujas de aire atrapadas durante la fusión. Estas condiciones se mantuvieron durante 8 minutos. Transcurrido el tiempo, las placas poliméricas obtenidas, aún dentro del molde, se enfriaron con corriente de agua hasta alcanzar la temperatura ambiente.

3.2. Caracterización general

3.2.1. Caracterización morfológica

La morfología de los distintos materiales se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) a partir de la observación de las superficies de corte transversal generadas al fracturar criogénicamente muestras extraídas de las placas obtenidas por compresión.

Las micrografías SEM (Figura 3-1) revelaron morfologías heterogéneas presentando distintas microestructuras que confirman la separación bifásica de las mezclas. Para todas ellas se observa una morfología similar: una matriz, la fase continua, con una superficie lisa típica de un material frágil. Para las inclusiones (fase dispersa) se distingue una superficie de fractura irregular, característica de un material dúctil fácilmente deformable. Ésto indicaría que las inclusiones están formadas por LLDPE y la matriz por PP. No obstante, se observa un cambio en la forma de los dominios de LLDPE con la adición de los compatibilizantes. Mientras que la mezcla sin compatibilizante (PR-0) presenta principalmente dominios esféricos, la mezcla PR-10MB1 exhibe inclusiones de forma elíptica, y las mezclas PR-10MB2, PR-10MB3 y PR-10MB4 (Figura 3-1) muestran una combinación de inclusiones con estructura de fase co-continua. La morfología co-continua consta de dos fases coexistentes, continuas e interconectadas en el volumen de la mezcla (Michelle et al. 2006). Para sistemas inmiscibles e incompatibles como PR-0, la tensión interfacial es elevada, es decir, las inclusiones de la segunda fase tenderán a ser esféricas para minimizar la energía superficial. Si se agrega un compatibilizante que consiste en dos partes, cada una miscible o compatible con cada polímero en la mezcla, se espera que el mismo se localice en la interfase entre ambos polímeros. Como resultado, se obtiene un aumento de adhesión entre las fases y una disminución de la tensión interfacial (Kunjappan et al. 2018; Mourad 2009; Penava et al. 2013; Tselios et al. 1998). Por lo tanto, a medida que aumenta la compatibilidad también se incrementa el

área de contacto entre las fases, lo que conduce a un cambio en la forma de las inclusiones, es decir, partículas más pequeñas, elípticas y estructuras co-continuas, como se observa en las imágenes de SEM.

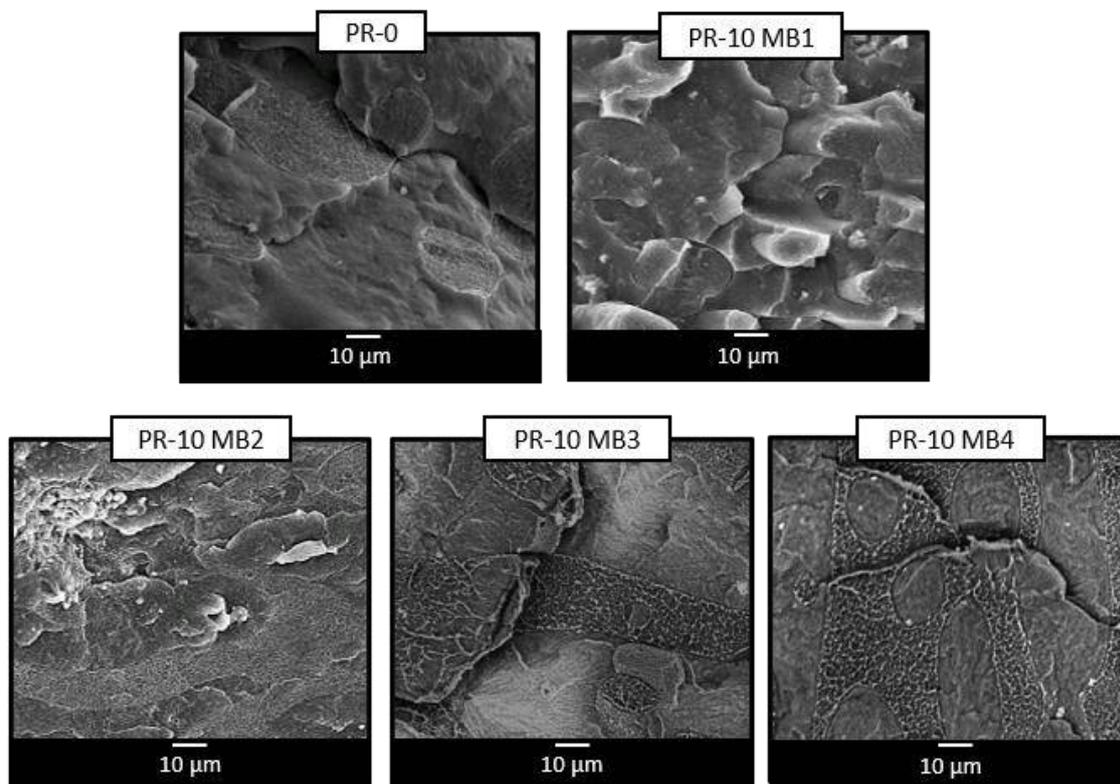


Figura 3-1. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de mezclas vírgenes: PR-0; PR-10MB1; PR-10MB2; PR-10MB3; PR-10MB4.

Otra característica distintiva en componentes inmiscibles es la adhesión entre las fases. Las mezclas incompatibles poseen interfaces nítidas, como consecuencia de la ausencia de interacciones fuertes entre los dos componentes. Generalmente, las interacciones que se observan son enlaces de hidrógeno o de van der Waals (Ramachadan and Sabu 2019). Todas las mezclas estudiadas en este capítulo presentaron límites claros entre fases. Además, en el caso de PR-0 y PR-10MB1, las fases no adheridas se ven claramente en las imágenes de SEM obtenidas (Figura 3-2), mientras que no se observan evidencias de desprendimiento entre las fases en PR-10MB2, PR-10MB3 y PR-10MB4.

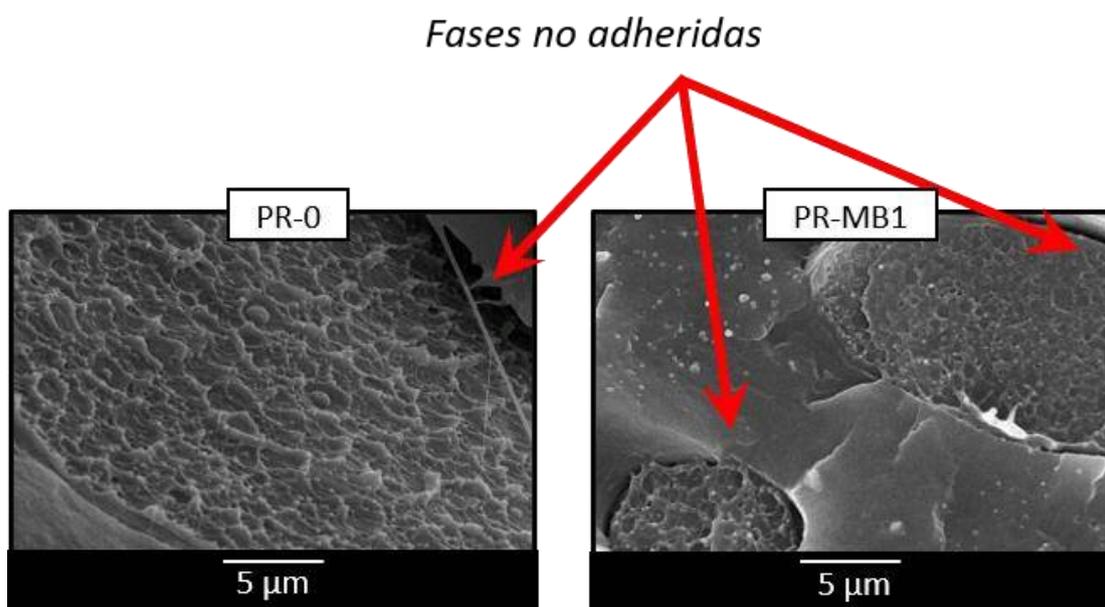


Figura 3-2. Micrografías SEM para las mezclas PR-0 y PR-10MB1.

3.2.2. Caracterización microestructural

Se realizó el análisis por difracción de rayos X (XRD) con el fin de estudiar la estructura cristalina de las mezclas. EL LLDPE tiene la capacidad de cristalizar desde el estado fundido en forma de celda ortorrómbica. El PP, en cambio, puede formar varios tipos de cristales, dependiendo de las condiciones de cristalización y las características moleculares (Furukawa et al. 2006; Wu et al. 2005).

Para una mejor comprensión de los difractogramas de las mezclas LLDPE/PP, en la Figura 3-3 se muestran los patrones de difracción para LLDPE y PP puros. El LLDPE analizado en este trabajo presenta dos picos de difracción intensos cuyos máximos se registraron en $2\theta = 21.4^\circ$ y 23.7° . Ambos picos son característicos de la fase ortorrómbica β del LLDPE y corresponden a los planos (110) y (200), respectivamente. Por su parte, el patrón de difracción del PP presenta los cuatro picos característicos de la fase monoclinica α ubicados en 14.2 , 17.1 , 18.6 y un pico complejo a 21.9 correspondientes a los planos (110), (040), (130) y (-131/311), respectivamente (Borovanska et al. 2012; Jin et al. 2015).

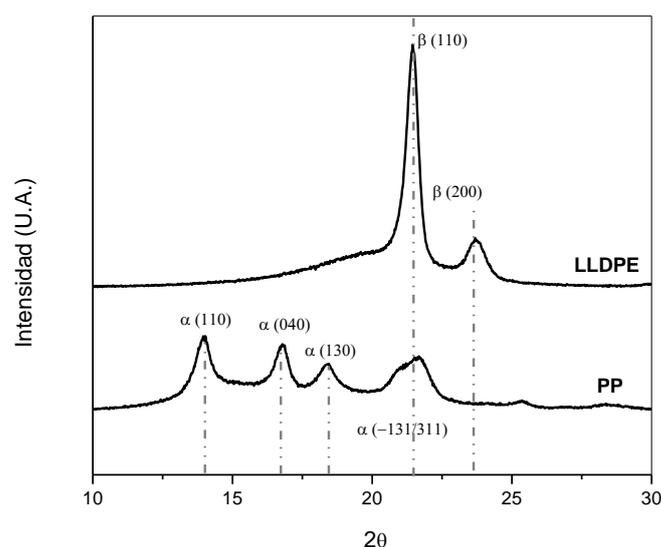


Figura 3-3. Patrones de XRD para LLDPE y PP puros.

La Figura 3-4 muestra los patrones de XRD para todas las mezclas LLDPE/PP vírgenes. Los difractogramas exhiben los picos de difracción característicos de la fase α de PP (2θ de 14.2 (110), 17.1 (040), 18.6 (130) y 21.9 (-131/311)), y también los picos cristalinos característicos de cristales ortorrómbicos de LLDPE (2θ de 21.4 (110) y 23.7 (200)). De la evaluación de los patrones se desprende claramente que los compatibilizantes no afectan la estructura cristalina de los constituyentes en la mezcla, como ya lo habían confirmado otros autores para mezclas polietileno-polipropileno (Chiu 2010; Fang et al. 2013). Sin embargo, en presencia del MB4 se observa un corrimiento mínimo de todos los picos, lo que indica algún cambio en los cristales desarrollados durante el enfriamiento. Ésto podría deberse a la presencia de ceras de bajo peso molecular en este compatibilizante, que aumentan la interacción entre las fases presentes y por lo tanto influyen en la cristalización de las poliolefinas, distorsionando los cristales resultantes.

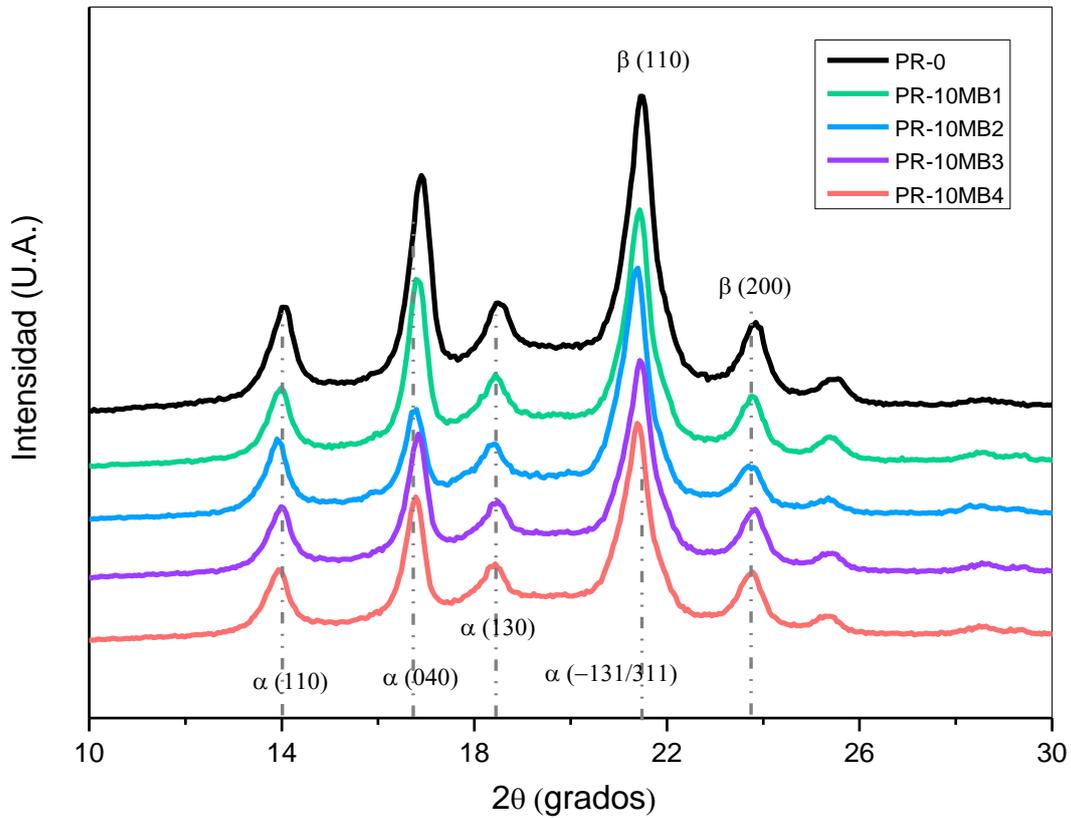


Figura 3-4. Patrones de XRD para mezclas vírgenes con distintos compatibilizantes.

3.2.3. Caracterización térmica

La caracterización térmica de las mezclas se realizó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) aplicando las condiciones detalladas en la sección 2.3.4 del *Capítulo 2*. A partir de las curvas obtenidas (Figura 3-5), se determinaron las temperaturas de fusión de las mezclas y adicionalmente se evaluó el grado de cristalinidad (Figura 3-6) utilizando la Ecuación 2.1 (sección 2.3.4 del *Capítulo 2*). Como referencia se agregaron las curvas de los componentes puros, LLDPE y PP. De todos modos, la influencia de cada componente en la cristalización se analiza en el *Capítulo 4*.

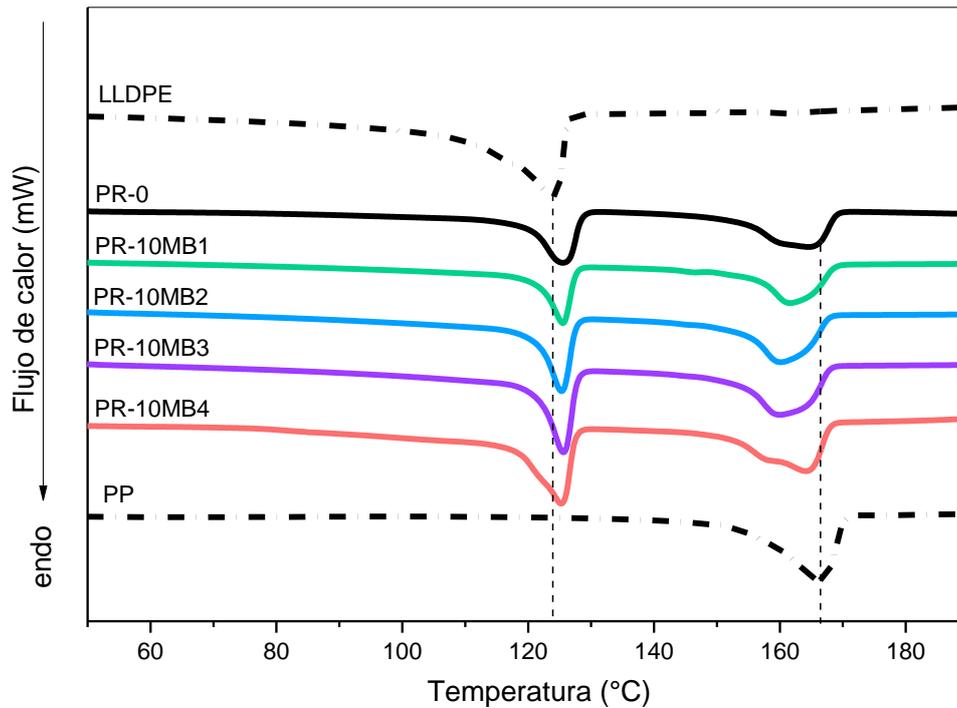


Figura 3-5. Termograma de calentamiento para componentes puros y mezclas vírgenes LLDPE/PP con diferentes compatibilizantes.

Los termogramas de las mezclas vírgenes muestran dos picos endotérmicos correspondientes a la fusión de las fases de LLDPE y PP, independientemente del compatibilizante utilizado. Las temperaturas de fusión, tomadas en el mínimo de cada endoterma resultan iguales a 125 y 165°C respectivamente. Ésto demuestra que la mezcla entre PP y LLDPE es inmisible, lo que proporciona otra clara evidencia de la separación de fases entre PP y LLDPE. Al observar las líneas verticales incluidas en la Figura 3-5, es evidente que tanto la temperatura de fusión del LLDPE como la del PP en las mezclas se desplazan hacia mayor y menor temperatura respecto del LLDPE y PP puros, respectivamente. En esta instancia no es posible determinar si dicho cambio se debe a la presencia del compatibilizante o a la presencia del segundo constituyente en la mezcla. Para ello, la comparación debe realizarse entre la mezcla sin compatibilizante (PR-0) y las mezclas compatibilizadas. De esta manera, se puede observar en la Figura 3-5 que la temperatura de fusión del LLDPE se mantiene constante para todas las mezclas, mientras que la del PP sufre un ligero cambio. La temperatura de fusión del PP se desplaza hacia temperaturas más bajas para las mezclas PR-10MB1, PR-10MB2 y PR-10MB3, indicando que el agregado de compatibilizante forma enlaces con el PP, interfiriendo en

su cristalización. Como resultado se obtienen cristales más chicos para esas mezclas, haciendo que comience antes la fusión y disminuya su temperatura de fusión global. Según Runt (Runt 2001), este resultado es una indicación de una leve miscibilidad. A su vez es posible observar el desdoblamiento del proceso endotérmico del PP en la mezcla sin compatibilizante y en la mezcla compatibilizada con MB4, siendo este efecto más notorio en el último caso. Este desdoblamiento en el pico de fusión del PP se debe, probablemente, a la coexistencia de distintos tamaños de cristales. Además, en el moldeo por compresión, durante la etapa de enfriamiento bajo presión, al no ser un proceso automatizado, está sujeto a variaciones entre unas placas y otras, generando también una mayor variabilidad del proceso de cristalización (Fang et al. 2013; Mourad et al. 2010; Bertin and Robin 2002)

El porcentaje de cristalinidad (X_c) del PP como del LLDPE en las mezclas se presenta en la Figura 3-6. Tanto los valores del porcentaje de cristalinidad del LLDPE como del PP se mantuvieron constantes, lo que indica que la presencia de los diferentes compatibilizantes no conduce a variaciones significativas en la cristalinidad de los componentes.

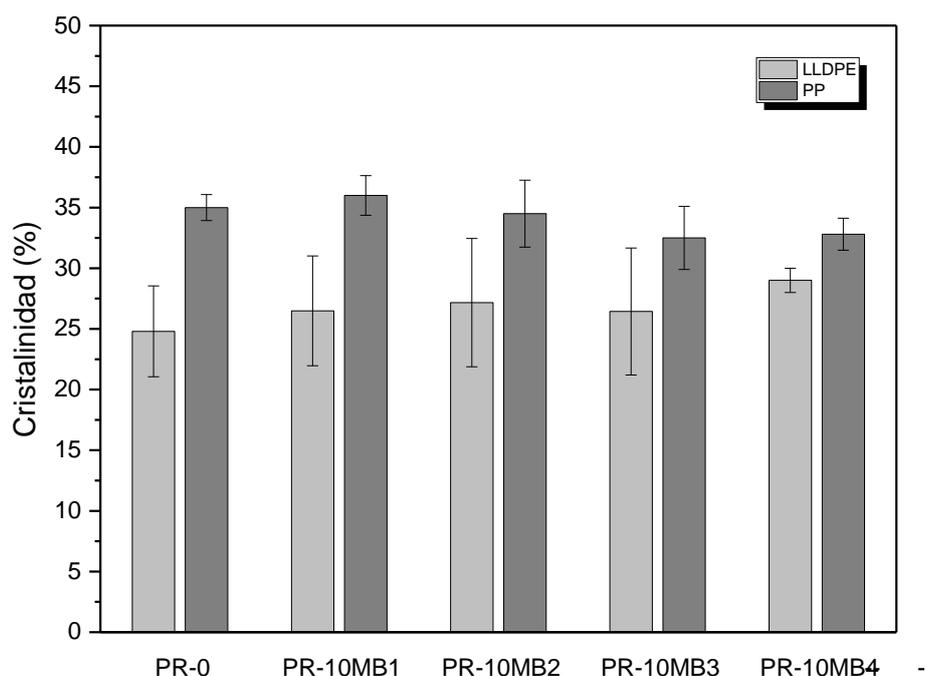


Figura 3-6. Porcentaje de cristalinidad de las fases LLDPE y PP dentro de cada mezcla compatibilizada.

3.2.4. Comportamiento reológico

El comportamiento reológico de los polímeros se estudia con el fin de investigar la estructura y disposición espacial de las macromoléculas, lo cual brinda información sobre las diferentes interacciones intra e intermoleculares. Las mezclas en estado fundido pueden considerarse soluciones heterogéneas y los compatibilizantes pueden actuar como emulsionantes que evitan la aglomeración de la fase dispersa. Por lo tanto, las propiedades reológicas de fusión de las mezclas constituyen un método sensible para la caracterización interfacial de la mezcla, así como el efecto compatibilizante. De hecho, el comportamiento reológico de mezcla depende no sólo de las características de los componentes, sino también del tamaño de partícula y las interacciones entre las fases (Kallel et al. 2003; Taguet 2019). El comportamiento reológico de diversas mezclas compatibilizadas como una medida de la eficiencia del compatibilizante fue utilizado por muchos autores (Nasrollah Gavgani et al. 2018; Van Puyvelde, Velankar, and Moldenaers 2006).

La Figura 3-7 muestra el gráfico de la viscosidad compleja frente a la frecuencia aplicada. En el rango de frecuencias explorado, las mezclas presentan curvas de viscosidad compleja muy cercanas. Además, se observa una caída continua, es decir, una disminución de dicha viscosidad con el aumento de la frecuencia, para todas las mezclas. Este comportamiento, denominado “shear thinning” se debe a la destrucción gradual de las fuerzas de interacción existentes (fuerzas de van der Waals) al aumentar la frecuencia (Liao et al. 2016). Con el agregado de un compatibilizante efectivo, se espera que la viscosidad de una mezcla aumente, es decir, aumente la resistencia a fluir como resultado del incremento de las interacciones entre los componentes (Iza 2001). En las mezclas estudiadas en esta tesis se observa que al agregar 10% de cualquier compatibilizante se genera un aumento de la viscosidad de la mezcla, respecto de la mezcla sin compatibilizar, lo que demuestra que los compatibilizantes mejoran la interacción entre los componentes en estado fundido (Da Silva Cirilo et al. 2017; Vervoort et al. 2018). Además, el MB4 parece ser el compatibilizante más efectivo ya que produce un aumento mayor de la viscosidad respecto a los demás compatibilizantes. Este resultado podría deberse a la presencia de ceras de bajo peso molecular que componen el MB4, lo que provoca una interacción más profunda entre las moléculas de LLDPE y PP (Bousmina et al. 1995; Cho et al. 1998; Utracki 1998). A bajas frecuencias (hasta 10 s^{-1}) los movimientos

de las cadenas son independientes de la frecuencia debido a la baja tensión interfacial. A altas frecuencias, las curvas tienden a converger debido a que el efecto del compatibilizante disminuye con el aumento de la velocidad de corte. Es decir que, a altas frecuencias, la tensión interfacial no tiene efecto significativo sobre la viscosidad en mezclas inmiscibles (Kallel et al. 2003).

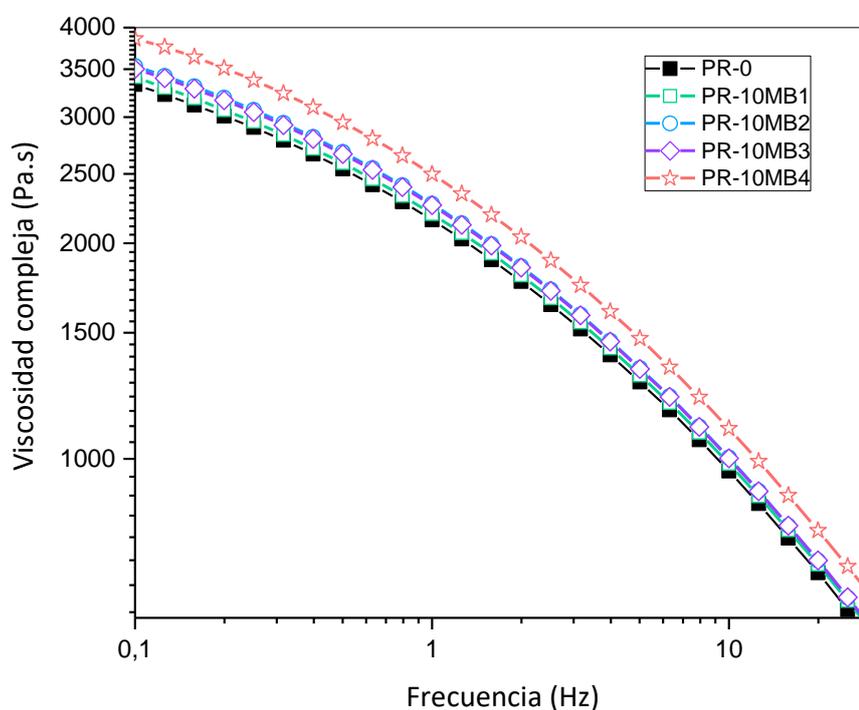


Figura 3-7. Viscosidad compleja en función de la frecuencia para las mezclas LLDPE/PP vírgenes con diferentes compatibilizantes.

3.3. Comportamiento mecánico

Mediante ensayos mecánicos de tracción uniaxial se estudió la efectividad de los compatibilizantes agregados. Las curvas tensión-deformación representativas de las mezclas LLDPE/PP vírgenes se muestran en la Figura 3-8. Durante la tracción inicial de la probeta se produce una deformación homogénea y la curva tensión-deformación muestra un aumento constante de la carga al aumentar la deformación. Luego, la curva alcanza el máximo, correspondiente al inicio de la formación de cuello en la probeta. Finalmente, una mayor extensión del cuello provoca una caída de la carga seguida de la rotura.

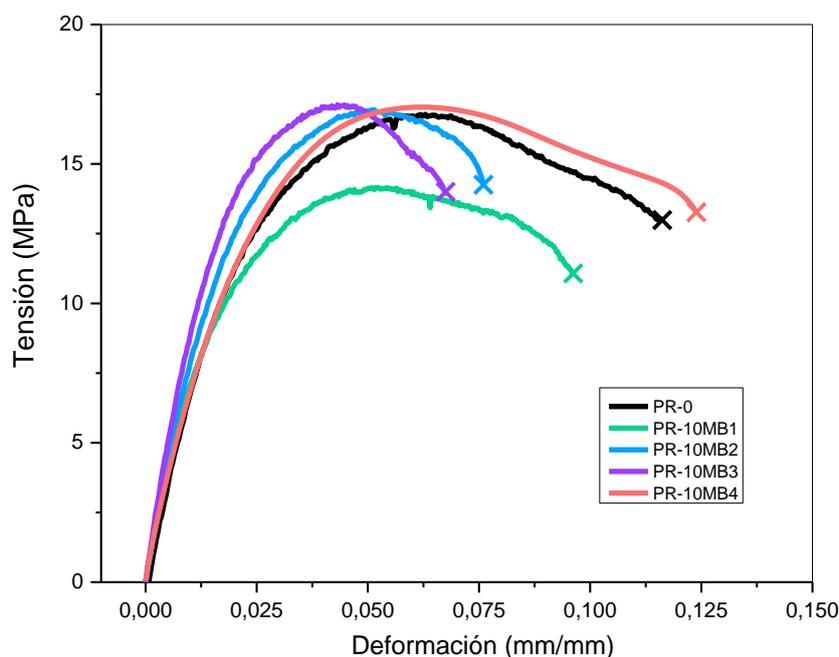


Figura 3-8. Curvas tensión-deformación para las mezclas LLDPE/PP vírgenes con diferentes compatibilizantes.

La Tabla 3-2 lista los parámetros de tracción para las mezclas estudiadas. La tensión de fluencia disminuye con la presencia de MB1 y MB2, mientras que MB3 y MB4 no tienen ningún efecto significativo sobre esta propiedad, lo que podría deberse a una menor cohesión entre las cadenas poliméricas en la interfase de las mezclas. El módulo de Young se incrementa levemente con el agregado de MB2 y MB3, en detrimento de la deformación a la rotura. El incremento del módulo elástico es indicativo del aumento de la rigidez de los materiales. A su vez, la rigidez está relacionada con la cristalinidad del material, entre otros factores; a mayor cristalinidad, o cristales más perfectos, se espera un aumento de las propiedades mecánicas en tracción (Li 2000). Como se puede observar, la tendencia del módulo de Young (Tabla 3-2) para las mezclas, es similar a la de la cristalinidad total de las mezclas determinada a partir del análisis por DSC (Figura 3-6).

Por otro lado, las propiedades de tracción de las mezclas inmiscibles dependen de algunos factores interrelacionados: la adhesión entre las fases y el tamaño del dominio del componente disperso, ambos controlados principalmente por la tensión interfacial (Borovanska et al. 2012). Yang et al. (2003) proponen otro factor a tener en cuenta a la hora de analizar las propiedades mecánicas de estas mezclas, que corresponde a los

diferentes niveles de contracción entre LLDPE y PP. Al presentar diferentes coeficientes de expansión térmica (siendo entre $180\text{-}390 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el LLDPE y $90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para el PP), se pueden inducir tensiones residuales en la interfase durante el enfriamiento que pueden afectar el comportamiento mecánico de las mezclas inmiscibles. Teniendo en cuenta estos factores se puede exponer que, la morfología co-continua es la que se ve menos afectada por los factores antes mencionados y es la responsable del leve aumento en las propiedades mecánicas de las mezclas PR-10MB3 y PR-10MB4. En cambio, la morfología particulada presentada en la mezcla PR-10MB1, muestra un resultado negativo en la compatibilización de LLDPE y PP.

Sin embargo, es difícil definir cuál MB sería el mejor compatibilizante a partir de los resultados de los ensayos de tracción únicamente. Se podría decir que, aunque el agregado de MB4 mejora la miscibilidad de la mezcla, la fluencia y la rigidez no se ven afectadas significativamente.

Tabla 3-2. Parámetros de tracción de mezclas vírgenes con diferentes compatibilizantes.

<i>Material</i>	<i>Módulo de Young E (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia σ_f (MPa)</i>	<i>Deformación a rotura ϵ_b (mm/mm)</i>
<i>PR-0</i>	706 ± 57	15.4 ± 1.7	17.4 ± 2.9
<i>PR-10MB1</i>	766 ± 78	13.2 ± 1.0	11.6 ± 1.9
<i>PR-10MB2</i>	812 ± 65	14.7 ± 1.3	8.0 ± 2.5
<i>PR-10MB3</i>	910 ± 45	16.1 ± 0.7	7.8 ± 2.0
<i>PR-10MB4</i>	752 ± 87	16.0 ± 0.8	10.2 ± 2.0

3.4. Comportamiento a la fractura

Se ha demostrado que la Mecánica de Fractura es más sensible para detectar microestructuras y diferencias en las morfologías (Anderson 2017; Karger-Kocsis 1999; Ward and Sweeney 2004), por lo que se realizó este estudio con el objetivo de identificar el compatibilizante que induce una mejora más significativa en el comportamiento mecánico de las mezclas. Las curvas típicas de fractura carga-desplazamiento para las mezclas vírgenes se presentan en la Figura 3-9.

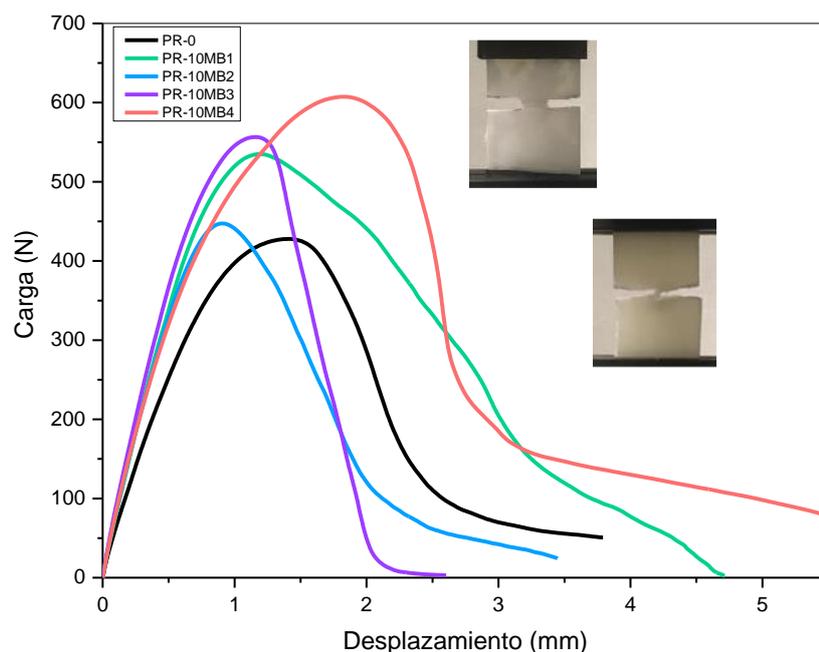


Figura 3-9. Curvas carga-desplazamiento para mezclas vírgenes LLDPE/PP, junto con fotografías del daño macroscópico.

Todas las mezclas mostraron un comportamiento estable con redondeo de la punta de la fisura y emblanquecimiento de la zona deformada. El emblanquecimiento puede deberse a la aparición de micro fisuras, micro huecos o *crazes*. Este mecanismo de cavitación consiste en la generación de un sistema interpenetrado de microvacíos que se desarrollan en el plano perpendicular a la dirección de tracción principal (Ward and Sweeney 2004). Estos microvacíos están estabilizados por microfibras de material por lo que no llegan a coalescer (Kinloch and Young 1995). Las microfibras actúan como puentes entre las superficies del *craze*, permitiendo la transmisión de la carga, estabilizando al *craze* y aportando resistencia.

En las mezclas analizadas se observó con el avance de la propagación de la fisura una desviación del camino de la misma: no se desarrolló en el plano que contenía la entalla aguda inicial, sino que se desvió de ese camino. Ésto puede deberse a que se encuentra con caminos alternativos donde las uniones son más débiles, como por ejemplo en los límites entre las fases. También se observó, que para una misma muestra existió una competencia entre la propagación estable de la fisura y el estiramiento del ligamento.

Para la elección de la metodología de fractura a aplicar, se identificó el comportamiento de las mezclas según el aspecto de la superficie de fractura y el nivel de ductilidad (DL). Para las mezclas estudiadas en este capítulo, los niveles de ductilidad se encontraron en el límite entre los regímenes de inestabilidad dúctil y post-fluencia (Figura 3-10). Las probetas utilizadas en este capítulo se extrajeron de placas moldeadas por compresión. Aunque las placas presentaban en general un buen aspecto superficial, se podían apreciar algunos rechupes aislados. Por ello, antes de preparar las probetas, se tuvo cuidado en que la zona de fractura y los alrededores presentaran una superficie uniforme y libre de defectos. Sin embargo, debido a la desviación en los valores de DL (desviación estándar) y a la variación en la forma de las curvas carga-desplazamiento entre sí, se decidió utilizar la metodología de la Mecánica de Fractura Elasto-Plástica, identificando un régimen semi-dúctil y se utilizó el parámetro $J_{máx}$ de acuerdo a la descripción realizada en la sección 2.3.8.3 del Capítulo 2.

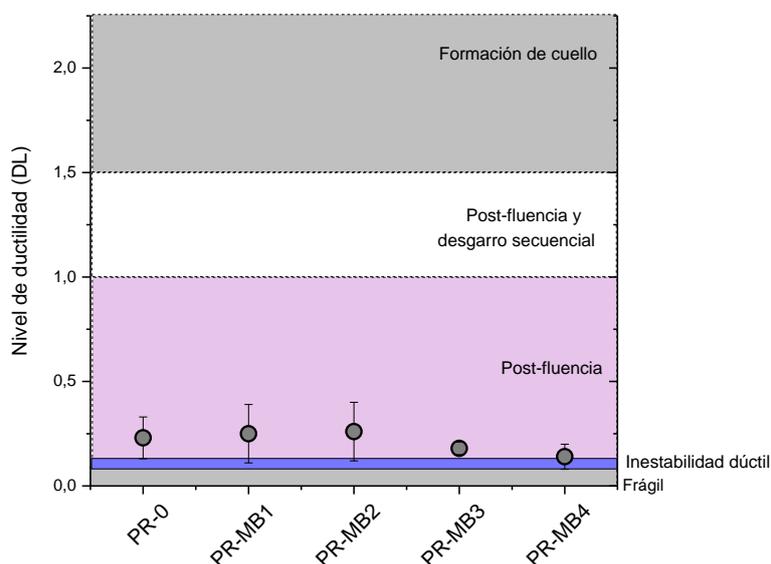


Figura 3-10. Nivel de ductilidad para mezclas LLDPE/PP con diferentes compatibilizantes.

El parámetro $J_{máx}$ presentó aproximadamente el mismo valor para todas las mezclas vírgenes con excepción de la mezcla PR-10MB4 que exhibió el valor de $J_{máx}$ más alto, lo que se traduce en una mejora en la resistencia a la iniciación de la fisura. La causa de la alta desviación estándar del parámetro de fractura representado en la Tabla 3-3 se debe a la competencia entre la propagación estable y el estiramiento del ligamento, antes

mencionada, probablemente debido a inhomogeneidades inducidas por el procesamiento.

Tabla 3-3. Valores de $J_{m\acute{a}x}$ para mezclas vírgenes con diferentes compatibilizantes.

<i>Material</i>	<i>Tenacidad a la fractura $J_{m\acute{a}x}$ (KJ/m²)</i>
<i>PR-0</i>	17.3 ± 4.6
<i>PR-10MB1</i>	14.0 ± 2.1
<i>PR-10MB2</i>	15.8 ± 3.9
<i>PR-10MB3</i>	16.8 ± 4.8
<i>PR-10MB4</i>	26.3 ± 2.8

Cuando se analizan las superficies de fractura por microscopía electrónica (Figura 3-11), se observa para las mezclas PR-0 y PR-10MB1 un comportamiento dúctil con fibrilación masiva. Por otro lado, en las mezclas de PR-MB2, PR-10MB3 y PR-10MB4 se distinguen dos mecanismos diferentes: dúctil caracterizado por fibrilación masiva y frágil, por superficie de fractura lisa. Estos dos mecanismos compiten durante la propagación de la fisura que finalmente se inestabiliza.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye que la mezcla virgen que presenta el mejor desempeño global es PR-10MB4, es decir, un mejor comportamiento a la fractura sin pérdida de las propiedades de tracción convencionales. A partir de estos resultados se decidió seguir trabajando sólo con este compatibilizante, el *masterbatch 4*, considerándolo como el compatibilizante más efectivo dentro de los estudiados.

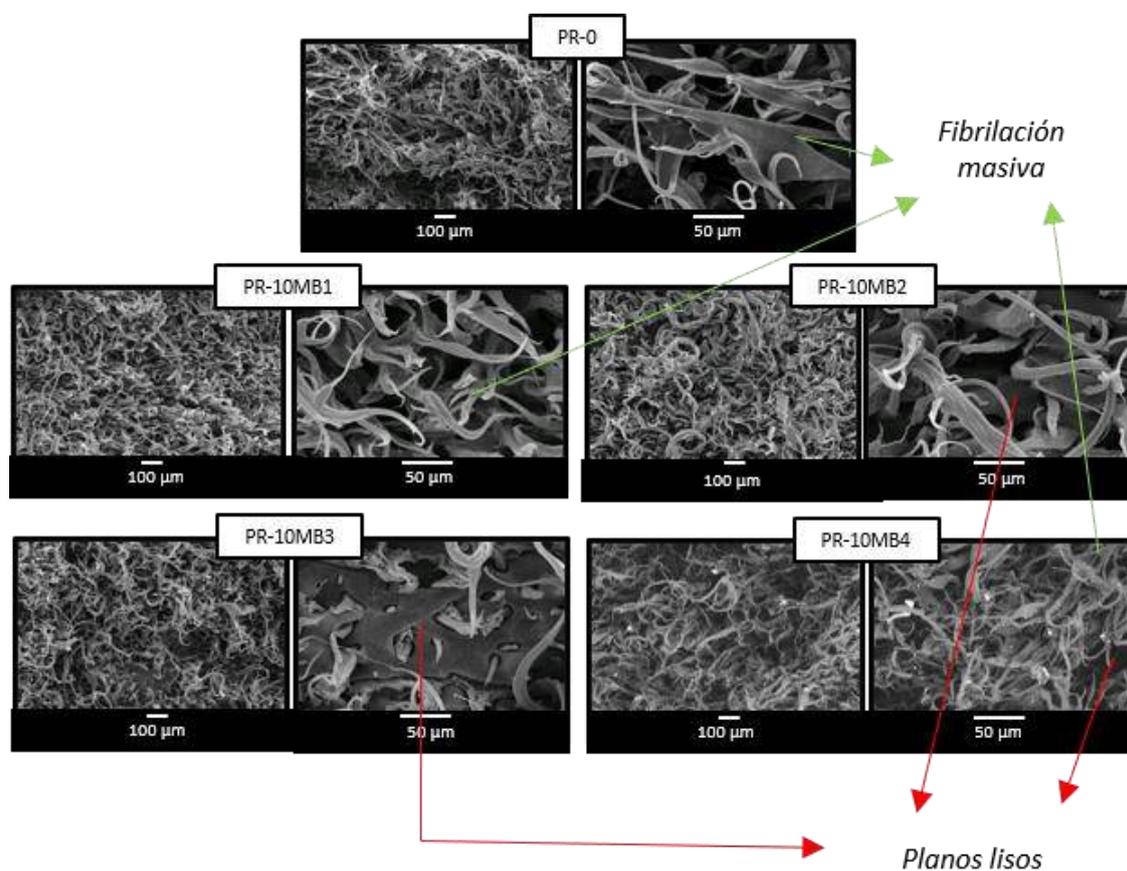


Figura 3-11. Micrografías SEM de las superficies de fractura de mezclas vírgenes.

3.5. Elección del porcentaje de compatibilizante

Una de las desventajas de usar compatibilizantes es su costo relativamente alto y, por lo tanto, su contenido debe mantenerse lo más bajo posible. De hecho, los MBs están formulados para ser dosificados en la menor proporción posible. El límite inferior viene dado a menudo por la capacidad de los equipos industriales para dosificar cantidades bajas de manera controlada. En general, las industrias de reciclado cuentan con equipos de dosificación económica. Por ejemplo, una dosis de 1% en peso, aunque deseable, sería muy imprecisa y difícil de controlar en un dispensador volumétrico (comunicación personal con profesionales expertos de la industria). Es por eso que se eligió un valor de compromiso entre precio y confiabilidad de la dosificación (3% en peso), y se procesó una nueva mezcla de LLDPE/PP 50/50 vírgenes utilizando dicha dosis de MB4.

Una vez obtenida la mezcla, procesada en las mismas condiciones que las mezclas anteriores (descritas en la sección 3.1), se procedió a realizar la caracterización completa de la misma. Las curvas de DSC y de reometría se muestran en la Figura 3-12,

mientras que la caracterización mecánica en tracción y a la fractura se presentan en la Figura 3-13. Como se puede observar, todas las curvas son muy similares entre sí, demostrando que no hay evidencias de un cambio significativo en el comportamiento por la disminución del porcentaje de compatibilizante.

El porcentaje de cristalinidad, los parámetros de tracción (módulo de Young, tensión de fluencia) y el parámetro de fractura ($J_{máx}$) se resumen en la

Tabla 3-4.

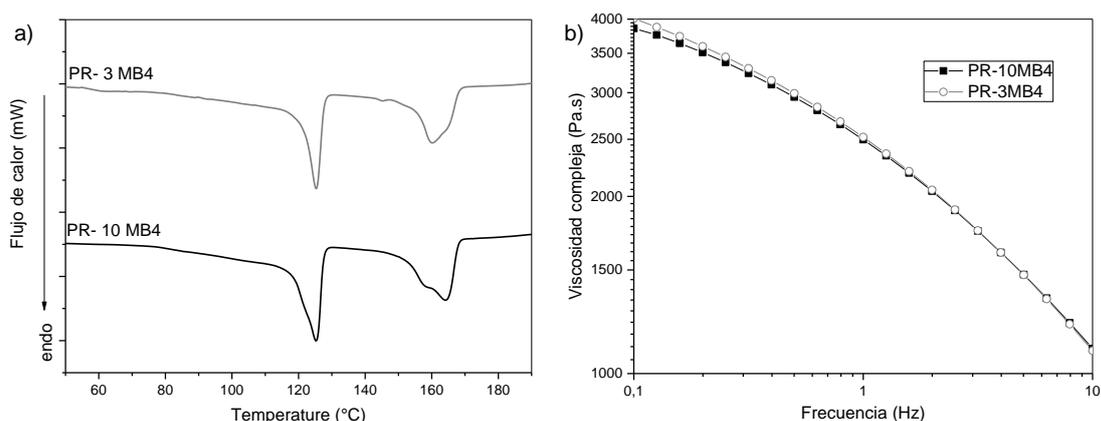


Figura 3-12. a) Comportamiento térmico y b) reológico de las mezclas LLDPE/PP 50/50 con 3 y 10% del compatibilizante MB4.

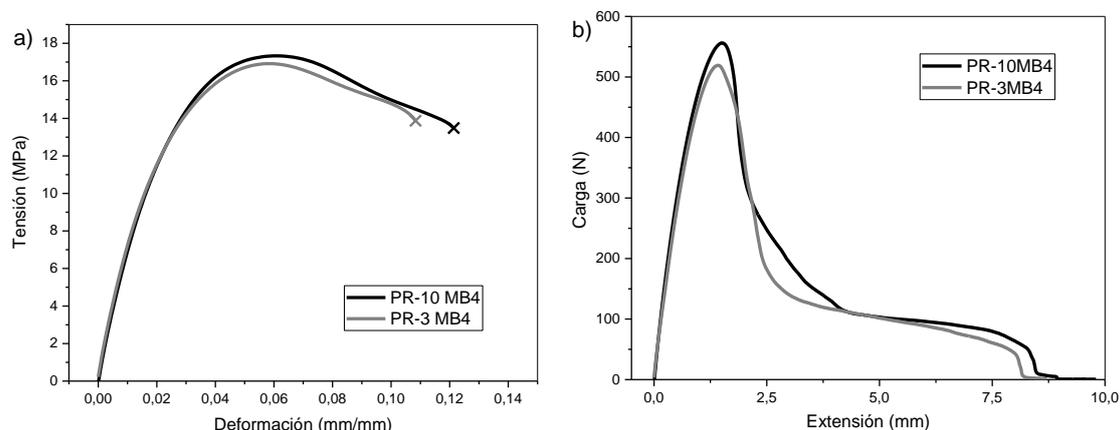


Figura 3-13. a) Curvas de tracción y b) de fractura.

Como se puede observar en la

Tabla 3-4, la caracterización completa realizada sobre las dos mezclas compatibilizadas con MB4 (con 3% y 10%) condujo a resultados similares para cada

parámetro calculado. Por lo tanto, se obtuvo el mismo nivel de compatibilización con el beneficio de poseer un costo más bajo.

Tabla 3-4. Comparación de las propiedades de la mezcla virgen con 3% y 10% en peso de MB4.

<i>Material</i>	<i>Cristalinidad X_c (%)</i>	<i>Módulo de Young E (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia σ_f (MPa)</i>	<i>Tenacidad a la fractura J_{máx} (KJ/m²)</i>
PR-0	LLDPE	25 ± 3	706 ± 57	15.4 ± 1.7
	PP	37 ± 1		
PR-3MB4	LLDPE	30 ± 1	798 ± 55	15.2 ± 0.5
	PP	32 ± 4		
PR-10MB4	LLDPE	36 ± 1	812 ± 65	15.9 ± 1.0
	PP	31 ± 1		

En base a estos resultados se seleccionó entonces 3% como el porcentaje de MB4 a utilizar en estudios posteriores. Además, se decidió emplear dicho compatibilizante en mezclas LLDPE/PP, provenientes de desechos sólidos urbanos, con el objetivo de verificar su eficacia en materiales recuperados.

3.6. Mezclas LLDPE/PP recicladas post-consumo

3.6.1. Materiales utilizados y método de procesamiento

Las mezclas LLDPE/PP recicladas se obtuvieron de la separación de residuos sólidos urbanos (post-consumo). Este material recuperado, fue reprocesado en una máquina de reciclado Erema Pp300 perteneciente a la empresa AMPACET (Figura 3-14), que cuenta con una línea continua de procesamiento. En primer lugar, recibe el material en forma de films y lo tritura. Luego lo calienta y funde por medio de una extrusora y por último, lo pelletiza. Seguidamente, las mezclas se procesaron en las mismas condiciones que las mezclas vírgenes, en la extrusora monotornillo LabTech LE25 (Planta de procesamiento de Ampacet, Buenos Aires, Argentina), con temperaturas de procesamiento que variaron desde la tolva hasta el cabezal entre 190 y 240 °C.



Figura 3-14. Etapas del reciclado de LLDPE/PP post-consumo (PCR).

Las mezclas recicladas se formularon de la siguiente manera: una sin compatibilizante (PCR-0) y otra con 3% en peso de MB4 (PCR-3MB4). Las formulaciones estudiadas se detallan en la Tabla 3-5 a continuación.

Tabla 3-5. Formulaciones estudiadas en mezclas recicladas.

<i>Material</i>	<i>LLDPE (%)</i>	<i>PP (%)</i>	<i>Copolímero (%)</i>
<i>PCR-0</i>	<i>50</i>	<i>50</i>	<i>0</i>
<i>PCR-3MB4</i>	<i>48.5</i>	<i>48.5</i>	<i>3</i>

En una etapa posterior, las mezclas obtenidas se moldearon por compresión a 210 °C en una prensa hidráulica EMS, AMS 160/335DE (Laboratorio de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina), aplicando las mismas variables de procesamiento que a las mezclas vírgenes (detalladas en la sección 3.1.1).

3.7. Caracterización general

3.7.1. Caracterización morfológica

La morfología de las mezclas LLDPE/PP de residuos post-consumo se analizó mediante microscopía electrónica de barrido a partir de observar muestras extraídas de las placas fracturadas criogénicamente.

La morfología de las mezclas recicladas resultó similar a las de las mezclas vírgenes (Figura 3-15), es decir, una estructura co-continua en la que se observa una matriz de polipropileno con islas de polietileno conteniendo oclusiones del material de la matriz. Una vez más, la adición de MB4 modificó la morfología de los dominios de la segunda fase desde una forma esférica a una forma elíptica o amorfa, como resultado de la disminución de la tensión interfacial (Kunjappan et al. 2018; Mourad 2009; Penava et al. 2013).

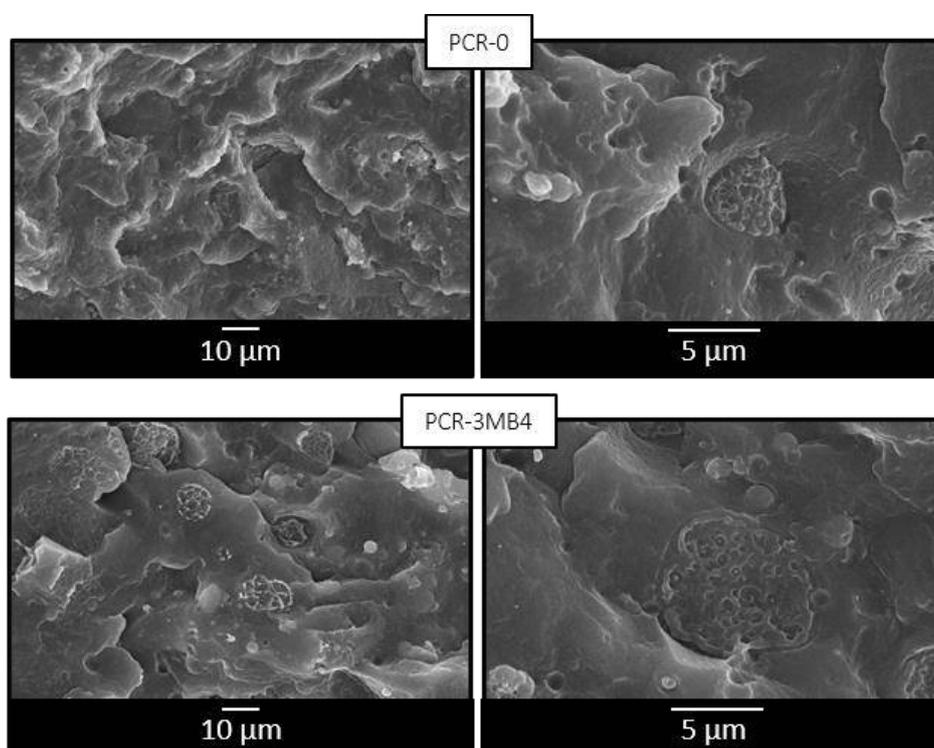


Figura 3-15. Micrografías SEM de superficies crio-fracturadas que muestran la morfología de mezclas recicladas: PCR-0 y PCR-3MB4.

La observación de la morfología de la mezcla es esencial para entender su comportamiento mecánico. Es evidente una diferencia en la superficie del componente que actúa como matriz (PP). En este caso, la morfología se presenta más heterogénea que para las mezclas vírgenes. Ésto podría deberse a que la mezcla de material

recuperado presenta una cantidad significativa de impurezas propias del proceso de reciclado industrial (Figura 3-16).



Figura 3-16. Imagen de microscopio óptico de un film perteneciente a mezclas LLDPE/PP recicladas.

3.7.1. Caracterización microestructural

Se realizó el análisis por difracción de rayos X sobre las mezclas LLDPE/PP recicladas. Los difractogramas obtenidos exhiben, nuevamente, los picos característicos de la fase α del PP (2θ de 14.2 (110), 17.1 (040), 18.6 (130) y 21.9 (-131/311)), y también los picos cristalinos de cristales ortorrómbicos del LLDPE (2θ de 21.4 (110) y 23.7 (200)). El análisis de los patrones de difracción demuestra dos hechos. En primer lugar, que las mezclas recicladas presentan la misma estructura cristalina que las mezclas vírgenes; y en segundo lugar, que la presencia del compatibilizante tampoco afecta el tipo de estructura cristalina en la mezcla reciclada (Figura 3-17).

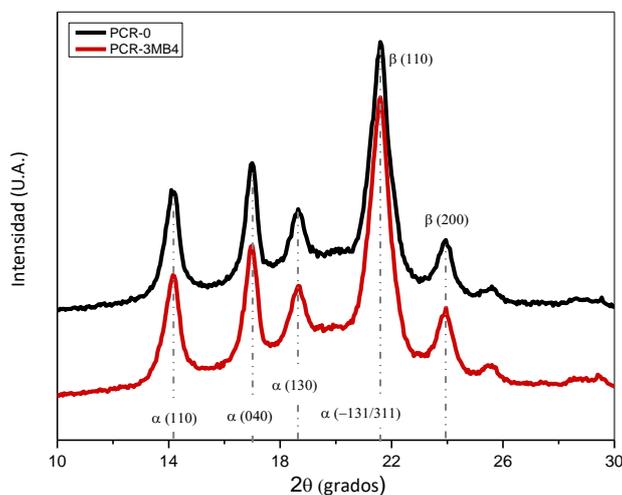


Figura 3-17. Patrones XRD para mezclas LLDPE/PP de material reciclado.

3.7.1. Caracterización térmica

La caracterización térmica de las mezclas de material recuperado se realizó por calorimetría diferencial de barrido aplicando las mismas condiciones utilizadas para las mezclas vírgenes, detalladas en el *Capítulo 2 (sección 2.3.4)*. A partir de las curvas obtenidas (Figura 3-18.a), se encontraron las temperaturas de fusión de los componentes en las mezclas y adicionalmente se evaluó el grado de cristalinidad utilizando la ecuación 2.1 del *Capítulo 2 (Figura 3-18.b)*.

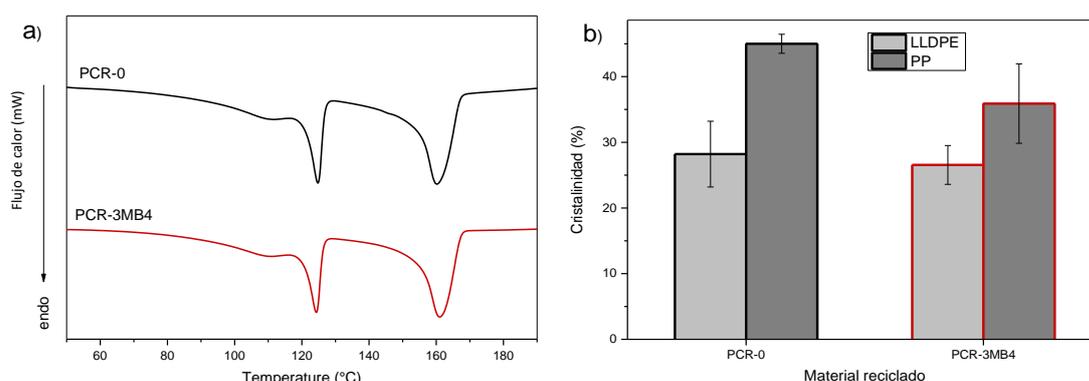


Figura 3-18. Resultados de DSC para material post-consumo reciclado. a) Termogramas de DSC, b) porcentaje de cristalinidad.

En la Figura 3-18.a, se observan dos endotermas correspondientes a la fusión de las fases de PP y LLDPE, a 160 y 125 °C respectivamente, demostrando nuevamente la inmiscibilidad de las mezclas. Esta vez, no se evidencia corrimiento alguno de las temperaturas de fusión con el agregado del compatibilizante. La cristalinidad global (la suma entre la cristalinidad del LLDPE y del PP) de PCR-3MB4 es más baja que la de PCR-0 (Figura 3-18.b), lo que sería un indicio de mayor miscibilidad como consecuencia de la presencia del compatibilizante. Si aumenta la compatibilidad es porque se mezclan los diferentes tipos de moléculas, por lo tanto, la probabilidad de que se forme un cristal, crezca y sea más perfecto disminuye (Li et al. 2000).

3.7.2. Comportamiento reológico

La Figura 3-19 muestra la viscosidad compleja frente a la frecuencia aplicada. En el rango de frecuencias analizado, las mezclas presentan curvas de viscosidad compleja muy cercanas. Al igual que en las mezclas vírgenes, se observa una caída continua de la

viscosidad con el aumento de la frecuencia, para ambas mezclas de material recuperado, y también presentan el comportamiento de “shear thinning”, como consecuencia de la destrucción gradual de las fuerzas de interacción existentes (fuerzas de van der Waals) con el aumento de la frecuencia (Liao et al. 2016). Al agregar un compatibilizante efectivo como el MB4, se observa que la viscosidad de la mezcla reciclada aumenta, como resultado del incremento de las interacciones entre los componentes (Iza et al. 2001; Da Silva Cirilo et al. 2017; Vervoort et al. 2018).

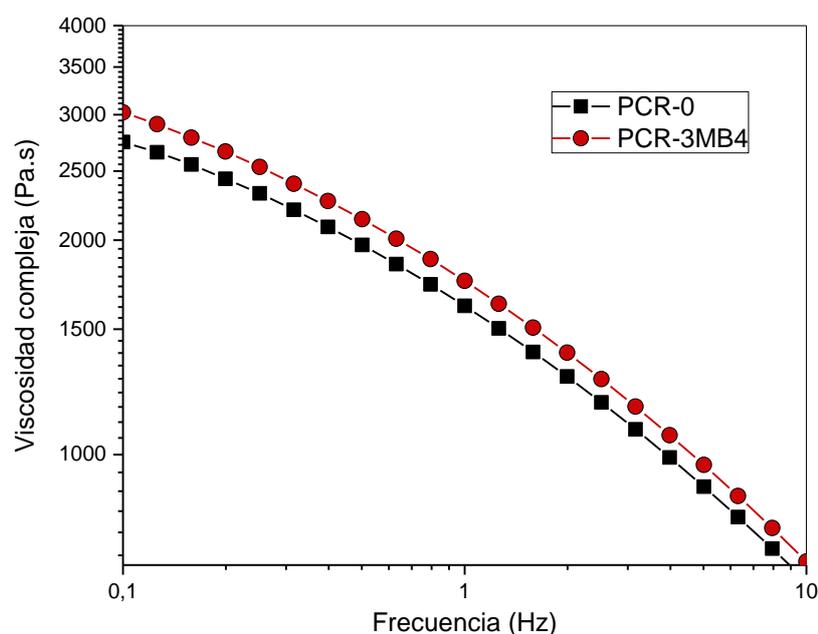


Figura 3-19. Viscosidad compleja en función de la frecuencia para las mezclas LLDPE/PP de material recuperado.

3.8. Comportamiento mecánico y a la fractura

Se llevaron a cabo ensayos mecánicos de tracción uniaxial para verificar la eficiencia del MB4 en la mezcla recuperada. Las curvas tensión-deformación representativas de las mezclas recuperadas se muestran en la Figura 3-20, y a partir de ellas se determinaron los parámetros de tracción (Tabla 3-6).

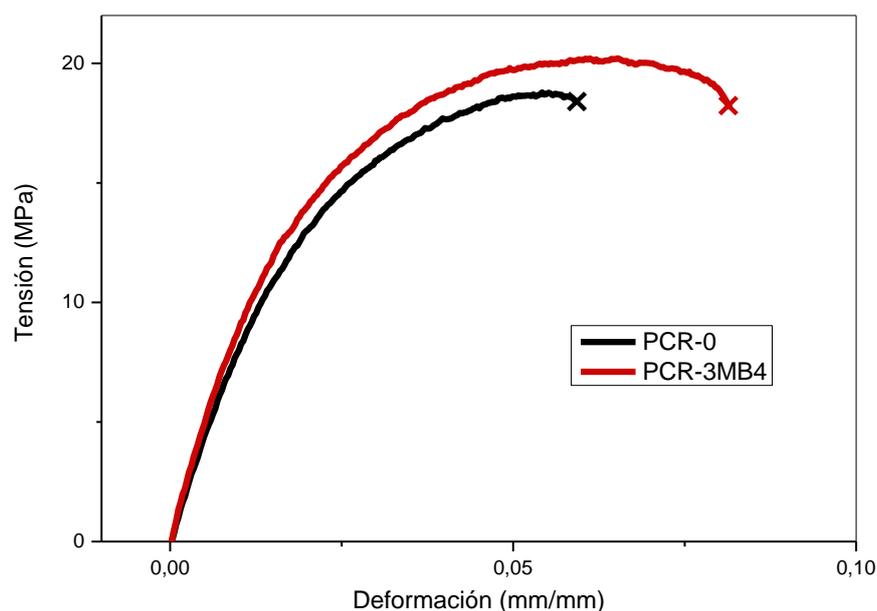


Figura 3-20. Curvas tensión-deformación de mezclas recuperadas.

Tabla 3-6. Parámetros de tracción y fractura de mezclas recuperadas.

<i>Material</i>	<i>Módulo de Young E (MPa)</i>	<i>Tensión de Fluencia σ_f (MPa)</i>	<i>Deformación a la rotura ϵ_b (mm/mm)</i>	<i>Tenacidad a la fractura $J_{m\acute{a}x}$ (KJ/m²)</i>
<i>PCR-0</i>	936 ± 47	17.7 ± 0.8	6.3 ± 0.8	13.1 ± 2.1
<i>PCR-3MB4</i>	1015 ± 32	18.4 ± 0.4	7.7 ± 1.1	18.4 ± 2.1

La presencia de MB4 mejora levemente el módulo de Young y la resistencia a la tracción de la mezcla reciclada (Tabla 3-6). Las mezclas recicladas (tanto PCR-0 como PCR-3MB4) exhiben una mayor rigidez y resistencia que las mezclas vírgenes (

Tabla 3-4). Ésto podría deberse, a la presencia de impurezas que aumentan la rigidez del sistema (Ajitha et al. 2018).

En la Figura 3-21 se muestran las curvas carga-desplazamiento correspondientes al ensayo de fractura. Las mezclas recuperadas presentaron un régimen de fractura semi-dúctil, revelado por deformación plástica y, en principio, propagación estable. Luego se observa una fractura frágil inestable caracterizada por la caída abrupta de la carga después de alcanzar carga máxima. A medida que la fisura principal avanza, aparecen grietas secundarias junto con emblanquecimiento por deformación plástica (imagen del daño macroscópico insertada en la Figura 3-21). Este comportamiento también es

compatible con la presencia de impurezas rígidas, es decir, la heterogeneidad microestructural puede resultar en caminos preferenciales para la propagación de la/s fisura/s (Anderson 2017).

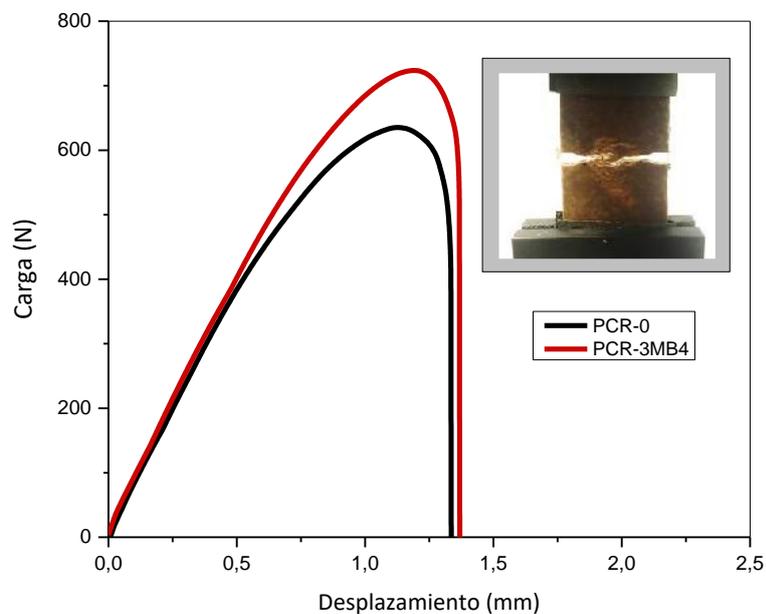


Figura 3-21. Curvas carga-desplazamiento para mezclas recicladas junto con daño macroscópico.

Se calculó el parámetro $J_{máx}$ a partir de la ecuación 2.5 de la sección 2.3.8.3 (Tabla 3-6), siendo 13.1 y 18.4 KJ/m^2 para las mezclas PCR-0 Y PCR-3MB4, respectivamente. Los valores muestran que la mezcla compatibilizada (PCR-3MB4) presenta una mayor resistencia al inicio de la propagación de la fisura que la mezcla sin compatibilizar (PCR-0). La incorporación del MB4 como compatibilizante, fue el responsable de mejorar la tenacidad de la mezcla reciclada. Al aumentar la adhesión interfacial se transmite la carga aplicada más eficientemente, evitando la separación entre las fases y dificultando el inicio de la propagación de la fisura.

En la Figura 3-22 se presentan las micrográficas SEM obtenidas de las superficies de fractura de las mezclas recicladas. Estas imágenes también muestran una competencia entre dos mecanismos de falla: un mecanismo de deformación dúctil con fibrilación y uno frágil donde se suprime la fibrilación de los dominios de LLDPE. Además, se observa que la mezcla PCR-3MB4 presenta mayor deformación plástica en la matriz, lo cual se condice

con una curva carga-desplazamiento con mayor área y, por ende, con una mayor energía absorbida durante el proceso.

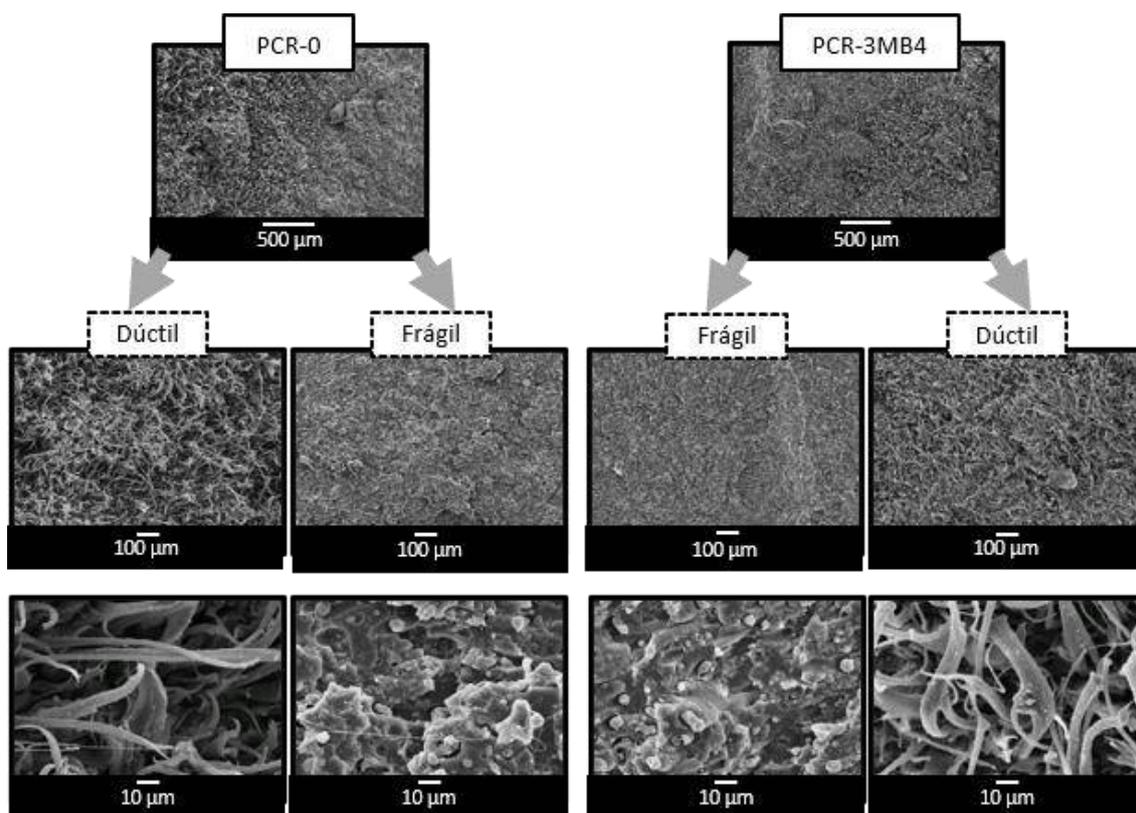


Figura 3-22. Micrografías SEM de superficies de fractura de mezclas recicladas.

3.9. Conclusiones

En el presente capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural, morfológica, térmica, reológica, mecánica convencional y a la fractura de mezclas LLDPE/PP vírgenes y recicladas.

En primer lugar, se describe el estudio del sistema LLDPE/PP con diversos compatibilizantes. Se obtuvieron las respectivas mezclas con una relación másica constante de LLDPE y PP (50/50), adicionando 10% en peso de cada MB. El objetivo fue estudiar la compatibilidad y miscibilidad entre ambos polímeros al variar el compatibilizante, y realizar una evaluación completa del comportamiento de las mezclas.

A partir de las caracterizaciones estructural, morfológica y térmica se encontró que el LLDPE y el PP son completamente inmiscibles y que los mismos se separan en dos fases, aunque exhiben cierta interacción con alguno de los compatibilizantes agregados. Todas las mezclas mostraron dos temperaturas de fusión diferentes, confirmando la obtención de materiales bifásicos y sugiriendo inmiscibilidad entre LLDPE y PP. Sin

embargo, se produjo una pequeña reducción de la T_m del PP, lo que podría deberse a una cierta interacción molecular entre los componentes en presencia de compatibilizante. Por otra parte, el análisis por XRD, indicó la presencia de las fases características de cada componente, demostrando nuevamente la inmiscibilidad entre ellos. Por último, en los ensayos de reología se observó que todas las curvas compatibilizadas se encontraban por encima de la mezcla sin compatibilizar, lo que, según algunos autores, es un indicio de una leve compatibilidad.

Los ensayos mecánicos de tracción revelaron un comportamiento similar para todas las mezclas vírgenes, es decir, valores cercanos de los parámetros de tracción, módulo de Young y tensión de fluencia. En consecuencia, no fue posible detectar el efecto de la compatibilización en las pruebas de tracción.

Sin embargo, se encontró que el comportamiento a la fractura es sensible a las diferencias en la microestructura inducida por la presencia de MB. Se demostró que el compatibilizante MB4 mejora la tenacidad a la fractura, conduciendo a un parámetro de iniciación más elevado para la mezcla correspondiente.

En base a todos los resultados antes mencionados, se puede concluir que la mezcla LLDPE/PP compatibilizada con 10% del MB4 presenta un comportamiento mecánico superior comparado con la mezcla sin compatibilizar.

Una vez seleccionado el compatibilizante más efectivo, se estudió el efecto que podría tener la adición de una menor proporción del mismo. En base a datos económicos y dificultades que se manejan en la industria, como la obtención de una dosificación precisa en la línea de procesamiento, se optó por incorporar sólo un 3% de compatibilizante (mezcla PR-3MB4). Al realizar una caracterización completa sobre esta muestra, se demostró que la morfología y el comportamiento térmico, reológico y mecánico, se mantienen similares a los de la mezcla compatibilizada con mayor cantidad del mismo MB (PR-10MB4).

Por último, una vez seleccionado el compatibilizante más efectivo (MB4) y la proporción más conveniente (3%) se prepararon mezclas de material reciclado, con el objetivo de determinar si el compatibilizante elegido, conduciría a las mismas mejoras en las mezclas recicladas que en las mezclas vírgenes. Efectivamente, se encontró que las mezclas vírgenes y recicladas presentan un comportamiento similar en términos de las características evaluadas, lo que indica que un estudio en mezclas vírgenes podría

extrapolarse a mezclas recicladas como un primer enfoque simple. Por esta razón, se optó por trabajar en los siguientes capítulos con materiales vírgenes, para simplificar el trabajo experimental, asumiendo que los resultados obtenidos serán válidos también para mezclas recicladas.

Finalmente, se concluyó que el empleo de un compatibilizante adecuado es eficaz para mejorar el rendimiento de una mezcla compuesta por LLDPE y PP. La adición de solamente el 3% de un compatibilizante comercial induce mejoras en el comportamiento a la fractura en comparación con mezclas sin compatibilizar.

Capítulo 4

Capítulo 4 EFECTO DE LA RELACIÓN LLDPE/PP

En este Capítulo se presenta una caracterización completa de las mezclas LLDPE/PP con diversas proporciones relativas de los constituyentes. El objetivo es seleccionar una composición de mezcla con el comportamiento térmico/mecánico más confiable, para ser utilizada como matriz cuando se apliquen diferentes estrategias para mejorar su

rendimiento y obtener un compuesto de ingeniería. Siguiendo esta idea, este capítulo se centra en la relación entre la morfología del material y el comportamiento mecánico, tanto en condiciones de carga estática como dinámica en tracción, así como el desempeño a la fractura en condiciones cuasi-estáticas, en el caso de mezclas con contenido relativo variable de LLDPE y PP.



4.1. Materiales y método de procesamiento

Los materiales utilizados en esta etapa corresponden a los descriptos en la *sección 2.1 del Capítulo 2*. Se prepararon mezclas LLDPE/PP de material virgen compatibilizadas con 3% de MB4 según lo explicado en el *Capítulo 3*.

Se mezclaron LLDPE y PP en diversas relaciones másicas con el objetivo de seleccionar la mezcla adecuada para obtener un material con propiedades mejoradas. De este modo se procesaron mezclas con las siguientes relaciones en peso LLDPE/PP: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Los materiales estudiados en este capítulo se presentan en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Composición y nomenclatura de los materiales analizados.

Nombre mezcla	LLDPE (%)	PP (%)	Compatibilizante (%)
LLDPE	100	0	0
7525	72.75	24.25	3
5050	48.5	48.5	3
2575	24.25	72.75	3
PP	0	100	0

Los gránulos de LLDPE y PP se mezclaron manualmente en un contenedor y luego fueron mezclados en estado fundido en una extrusora de doble tornillo *Doble Argentina L 25/30* (Laboratorio de Compuestos Termoplásticos, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). El perfil de temperatura aplicado a las diferentes zonas, entre la tolva y el cabezal, fue T: 170 180 190 190 200 200 °C, y se empleó una velocidad rotacional de tornillo de 80 rpm.

En una etapa posterior, las mezclas extruidas y peletizadas se moldearon por inyección a 210°C, en una inyectora *Multiplast 10T* (Laboratorio de Materiales, INTEMA, Mar del Plata, Argentina). El molde utilizado permite obtener placas de sección 100 mm x 60 mm y 2 mm de espesor. Una característica importante de la matriz elegida, es que posee dos puntos de inyección, lo que genera una línea de soldadura en las piezas finales (Figura 4-1). Para evitar la adhesión del material al molde se aplicó a las caras de la matriz metálica, desmoldante siliconado en aerosol cada 10 ciclos. Los parámetros de

procesamiento utilizados se hallaron experimentalmente, es decir, se fueron modificando las variables de inyección (velocidad de inyección, temperatura, velocidad del tornillo, presión de inyección, etc.) con el fin de eliminar defectos macroscópicos que aparecían en las piezas (burbujas, zonas alabeadas, llenado incompleto, visualización de la línea de soldadura). Una vez obtenidos los parámetros óptimos (velocidad de inyección: 45 mm/s, presión de inyección: 22 MPa, tiempo de inyección: 3 s, tiempo de mantenimiento: 15 s), se realizó el procesamiento de todas las mezclas manteniendo los mismos parámetros. Se utilizó un perfil de temperatura de la inyectora igual a $T=190-200-210^{\circ}\text{C}$ con el molde a temperatura ambiente (23°C).

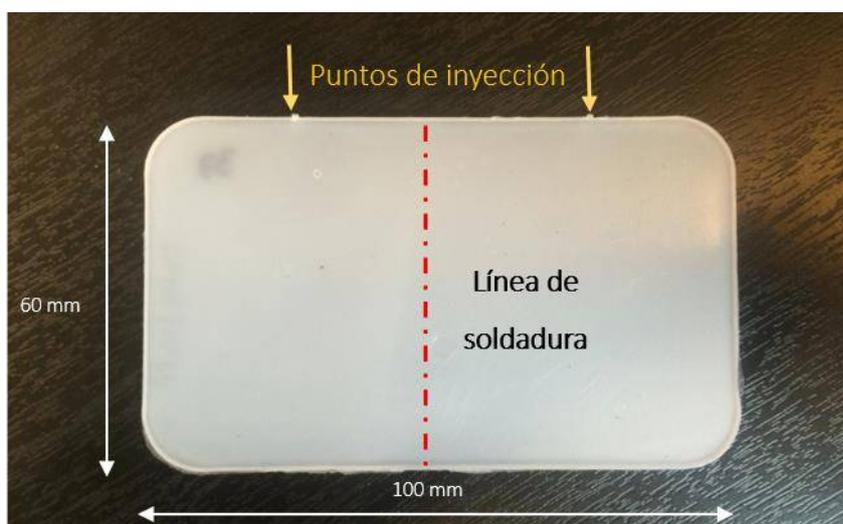


Figura 4-1. Pieza obtenida por moldeo por inyección.

4.2. Caracterización general

4.2.1. Caracterización morfológica

Con el fin de revelar la morfología de los materiales, se realizaron micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de muestras de los polímeros puros y las mezclas LLDPE/PP extraídas de las placas obtenidas por inyección (Figura 4-2).

Las imágenes revelaron nuevamente, microestructuras que confirman la separación en fases de las mezclas. A medida que la relación másica de los componentes va cambiando, la morfología varía desde una típica morfología particulada de la fase minoritaria para la mezcla 7525 (matriz de LLDPE y partículas de PP), pasando por una

estructura co-continua para la mezcla 5050, y finalizando en otra morfología particulada pero invertida para la mezcla 2575 (matriz de PP con partículas de LLDPE). Estos resultados son coherentes con los observados por otros autores para mezclas PE/PP de composiciones similares (Luciani and Jarrin 1996; Mourad 2009; Shan et al. 2007; Teh et al. 1994).

Como el PP tiene una compatibilidad limitada con el LLDPE, se forman pequeños huecos en la superficie de fractura debido al desprendimiento de las gotas de LLDPE o PP durante la crio-fractura. En el caso de la mezcla 7525, se pueden observar fácilmente partículas de PP de menos de 1 μm de diámetro en una matriz de LLDPE, mientras que la mezcla 2575 presenta gotitas de polietileno de 200 nm dispersas en una matriz de PP. Con respecto a la mezcla 5050, dentro de la estructura co-continua, se observa una morfología que se asimila a una estructura del tipo "salami". Esta morfología se compone de partículas grandes de un componente que, al mismo tiempo, contienen partículas más pequeñas ocluidas del otro constituyente (el mismo componente de la matriz). Este tipo de morfología se ha descrito ampliamente en la literatura para el poliestireno de alto impacto (HIPS) (Sharma and Socrate 2009), y era esperable luego del estudio reportado en el *Capítulo 3*.

Los parámetros de procesamiento influyen en gran medida en la morfología final de las mezclas. La alta velocidad de los tornillos de extrusión induce un tamaño más pequeño del componente disperso, es decir, una morfología más fina. Sin embargo, este refinamiento en la morfología alcanza un límite a partir del cual ya no se obtiene una reducción adicional del tamaño de la segunda fase. Otros autores observaron un tamaño de partícula similar al obtenido en este estudio utilizando una velocidad de tornillo de 100 rpm (Kallel et al. 2003), mientras que las velocidades de rotación de tornillo de 60 rpm inducen tamaños de segunda fase más grandes (Bertin and Robin 2002; Jose et al. 2004). Estos hallazgos permiten inferir que la velocidad de tornillo utilizada de 80 rpm fue suficiente para lograr un buen refinamiento de la segunda fase.

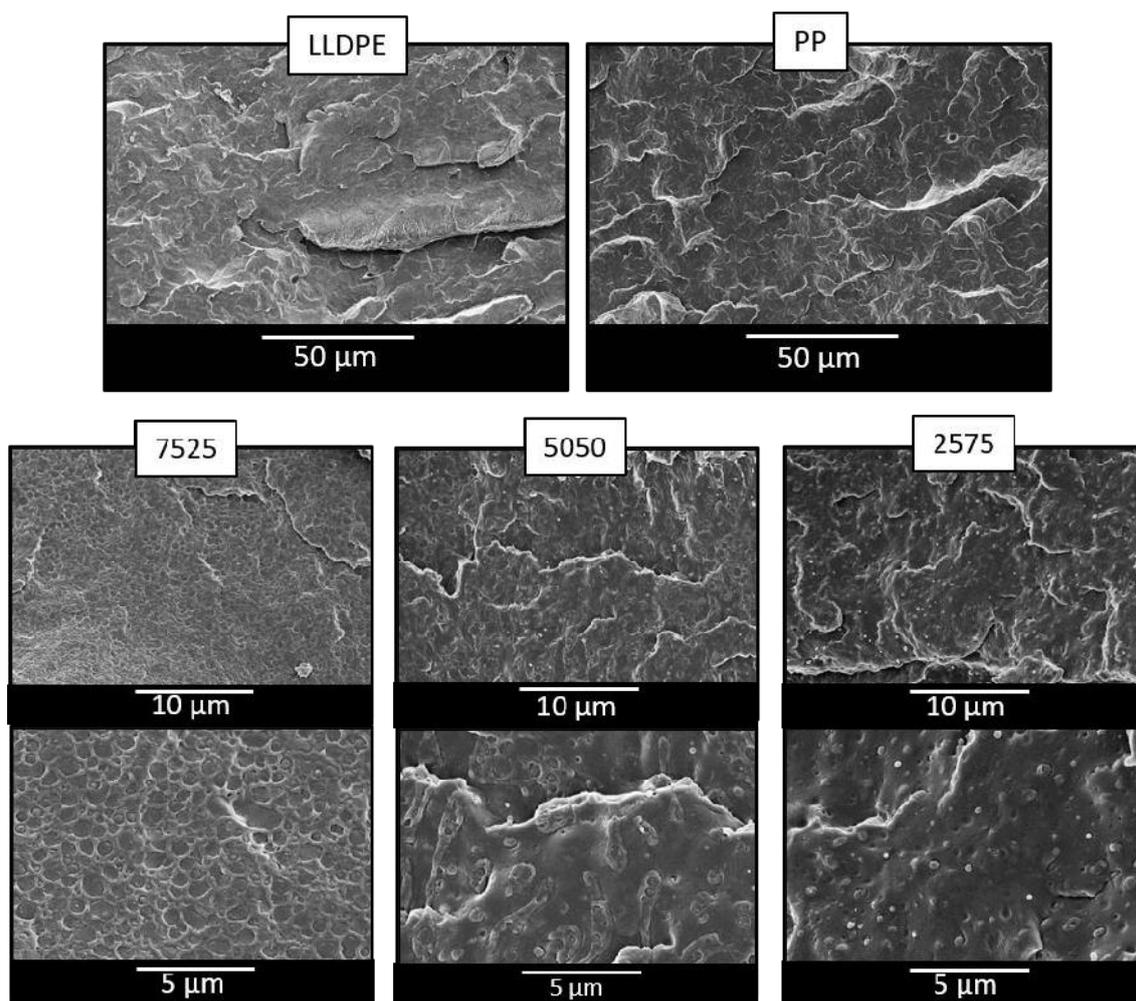


Figura 4-2. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de LLDPE, PP y sus mezclas.

En todas las mezclas se observan algunas “cadenas” o “cuerdas” entre la matriz y las partículas de segunda fase (Figura 4-3). Estas cuerdas sujetan las partículas en los orificios de la matriz, a pesar de que se observa una separación entre ellas. Dichas “cadenas” son una evidencia de adhesión interfacial entre ambas fases, que puede atribuirse a una cierta miscibilidad y/o a la presencia del compatibilizante (Yang et al. 2003).

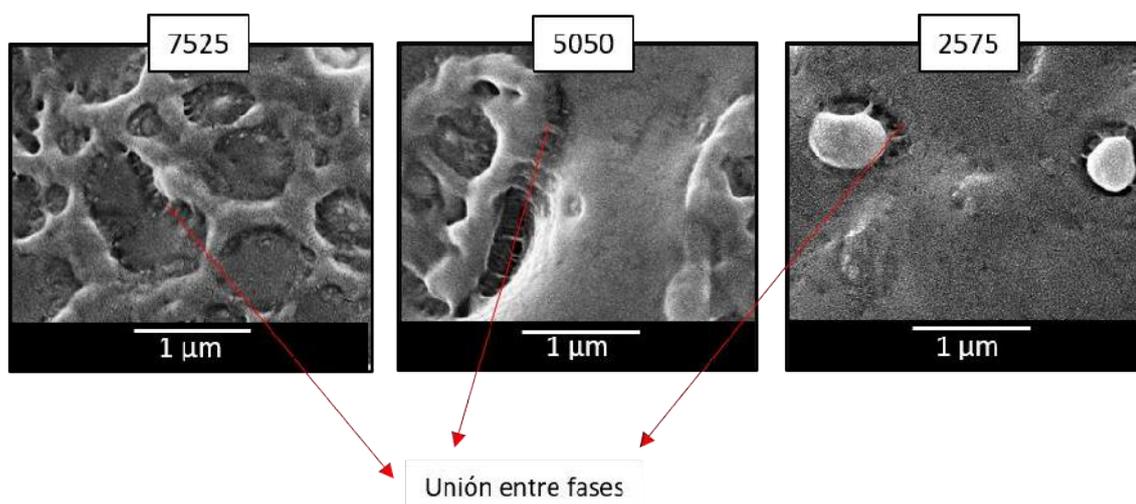


Figura 4-3. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de las mezclas donde se observa la unión entre las fases de LLDPE y PP.

Con el objetivo de evaluar la influencia de la geometría del molde en la morfología de las mezclas, se tomaron también imágenes en la zona de la línea de soldadura (Figura 4-4). Con respecto a la morfología en esta zona, se observaron diferencias en el caso de las mezclas 7525 y 2575: presencia de partículas alargadas probablemente debido a las tensiones de elongación inducidas por el flujo durante el llenado del molde.

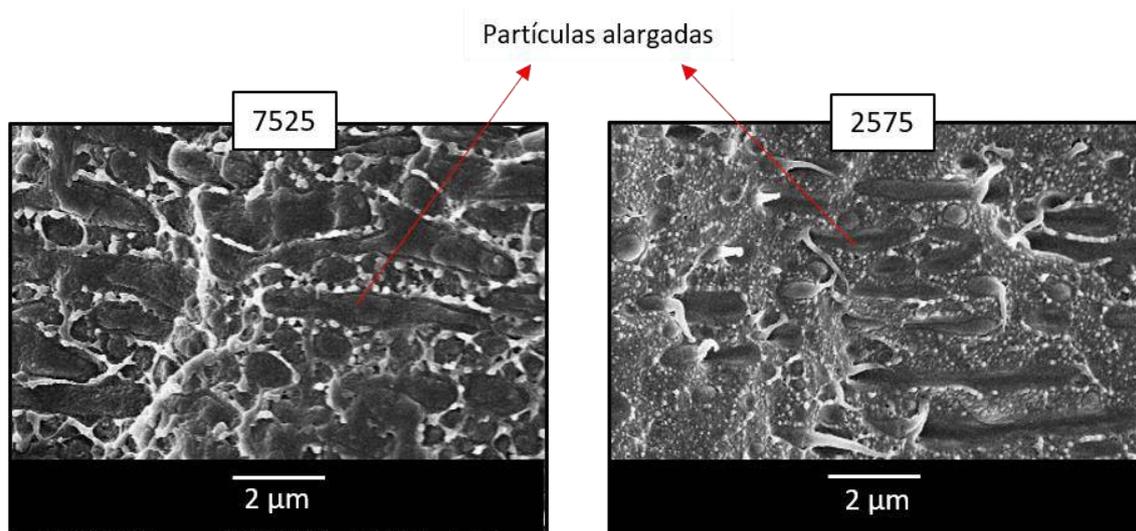


Figura 4-4. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas en la zona de la línea de soldadura de las mezclas 7525 y 2575.

4.2.2. Caracterización microestructural

Se realizó el análisis por difracción de rayos X con el fin de estudiar la estructura cristalina de las mezclas. Los difractogramas de los materiales puros, LLDPE y PP, y sus

mezclas se muestran en la Figura 4-5. Se observan los picos de difracción característicos de la fase monoclinica del PP en los ángulos de dispersión $2\theta = 14.2^\circ$ (110), 17.1° (040), 18.6° (130) y 21.9° (-131/311). También se registran los picos característicos de los cristales ortorrómbicos del LLDPE en 21.4° (110) y 23.7° (200) (Borovanska et al. 2012; Jin et al. 2015). Ésto sugiere claramente que los cristales característicos de PP y LLDPE se retienen, es decir, la estructura cristalina intrínseca de cada uno no se ve afectada por la presencia del otro constituyente (Borovanska et al. 2012).

Sin embargo, la difracción de rayos X muestra diferencias en las morfologías de la piel y del núcleo. Los picos de los difractogramas son más intensos en la muestra de la piel que en la del núcleo. Ésto indica que la morfología de la piel presenta un ordenamiento molecular más elevado que se puede atribuir a estructuras de tipo shish-kebab desarrolladas durante la cristalización bajo ciertos niveles de cizalla cerca de las paredes del molde (Fujiyama 2000).

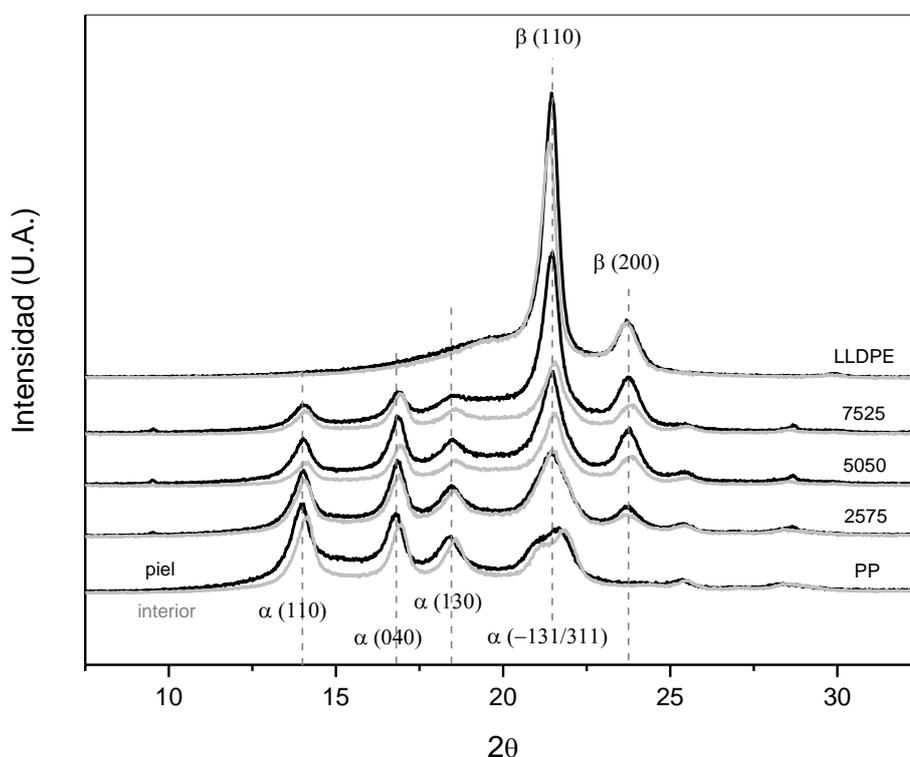


Figura 4-5. Difractogramas de rayos X para LLDPE, PP y sus mezclas.

4.2.3. Análisis por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis por FTIR se realizó sobre muestras de las piezas inyectadas de los componentes LLDPE y PP puros y sus respectivas mezclas. Los espectros IR obtenidos se muestran en la Figura 4-6 y la asignación de los picos de absorción del espectro IR se enumeran en la Tabla 4-2.

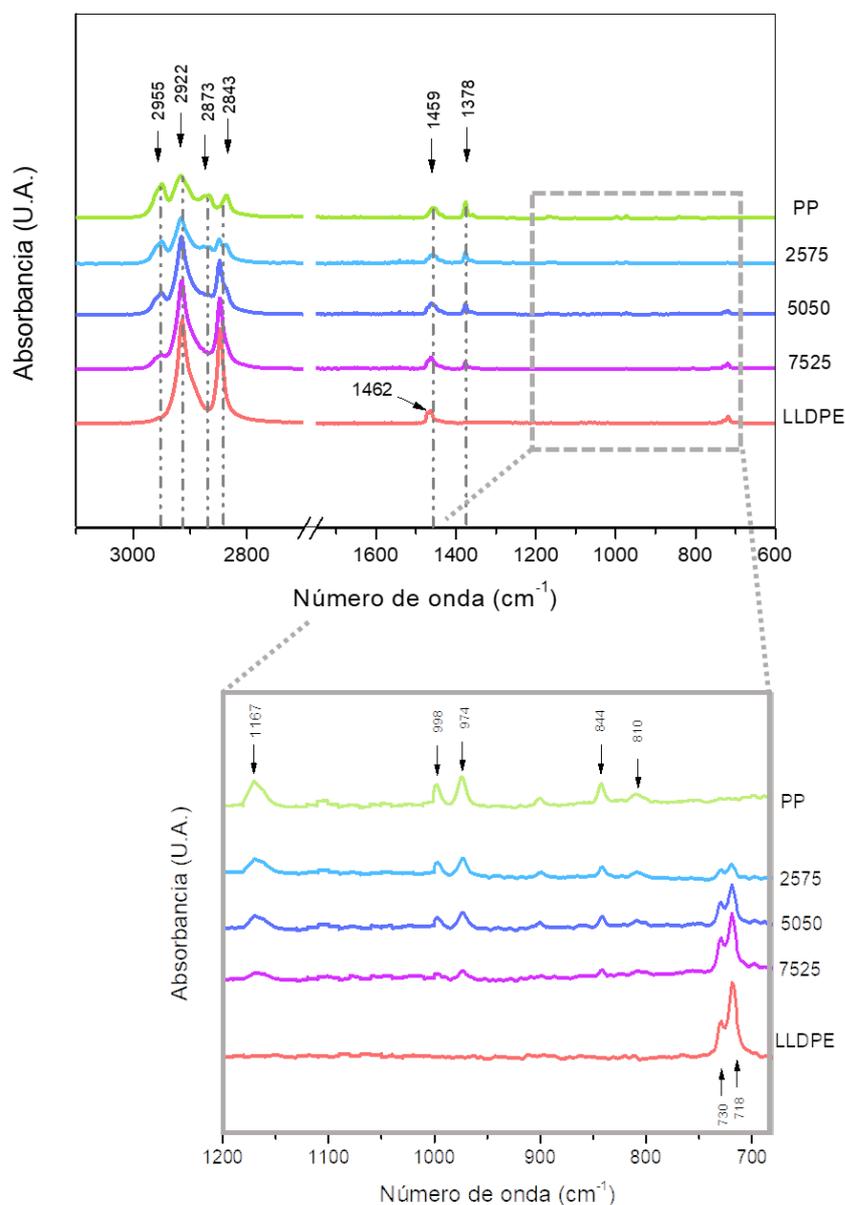


Figura 4-6. Espectros FTIR para LLDPE, PP y sus mezclas.

Tabla 4-2. Asignación de grupos funcionales según el pico de absorción obtenido por FTIR.

<i>Longitud de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Grupo asignado</i>	<i>Presencia</i>
2955	estiramiento asimétrico CH ₃	PP
2922	estiramiento asimétrico CH ₂	PP, LLDPE
2873	estiramiento simétrico CH ₃	PP
2843	estiramiento simétrico CH ₂	PP, LLDPE
1462	vibraciones de tijera CH ₂	LLDPE
1459	deformación asimétrica CH ₃	PP
1378	deformación simétrica CH ₃	PP
1167	estiramiento asimétrico CH ₂ balanceo asimétrico CH ₃	PP
998	balanceo asimétrico de CH ₃	PP
974, 901	balanceo asimétrico de CH ₃ estiramiento simétrico y asimétrico CH ₂	PP
844	balanceo de CH ₂	PP
810	balanceo de CH ₂	PP
730	balanceo CH ₂ , fase cristalina	LLDPE
718	balanceo CH ₂ , fase amorfa	LLDPE

La región del espectro entre 3000 y 2800 cm⁻¹ posee dos bandas características del LLDPE y cuatro bandas características del PP. Las bandas más destacadas para la identificación del PP se deben a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-H debido a la presencia de los grupos metilo (CH₃) en 2955 y 2873 cm⁻¹. Las bandas de 2922 y 2843 cm⁻¹ son características de las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-C, y obviamente, están presentes en ambos componentes. Observando números de onda más bajos (después del quiebre en el gráfico), hay cinco picos adicionales: a 1459 y 1378 cm⁻¹ causados por vibraciones de deformación asimétrica y simétrica del grupo metilo CH₃ presente en el PP. Uno de estos picos se superpone con el movimiento de doblamiento de la cadena helicoidal (CH₂) en el LLDPE, ubicado en la banda 1462 cm⁻¹. El espectro ATR-FTIR también muestra numerosos pequeños picos en el rango de 1200-700 cm⁻¹, que se observan en la imagen ampliada. La banda a 1167 cm⁻¹ puede atribuirse al estiramiento asimétrico de los enlaces

C–C y al balanceo asimétrico del grupo CH₃. El pico a 998 corresponde a las vibraciones de balanceo asimétrico de CH₃. Las bandas a 974 y 901 cm⁻¹ se deben a las vibraciones de balanceo asimétrico de CH₃ y a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico C-C. Los picos a 844 y 810 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de balanceo de CH₂. Finalmente, la banda a 730 cm⁻¹ es debida a la vibración oscilante de CH₂ de la fase cristalina; y la 718 cm⁻¹ se atribuye a la vibración oscilante de CH₂ de la fase amorfa, ambas pertenecientes al LLDPE (Al-Salem et al. 2019; Morent et al. 2008; Wu and Wang 2020).

En los espectros correspondientes a las mezclas, se observan claramente las regiones mencionadas anteriormente. Se puede apreciar que las bandas características del PP (o del LLDPE) son más pronunciadas al aumentar el contenido relativo de ese componente. Ésto indica que los mismos grupos funcionales están presentes, pero en diferentes proporciones (Petrovich 2015), y no se inducen cambios en la estructura química como consecuencia de la mezcla. Se ha señalado en la literatura que cuando se produce una amplia compatibilización entre los constituyentes de una mezcla, la técnica de FTIR puede detectar cambios estructurales (Morent et al. 2008; Wu and Wang 2020). A pesar de que no se observaron cambios estructurales en las mezclas analizadas, se concluye que no hay evidencia de una compatibilización extensa entre los componentes independientemente de la composición de la mezcla.

4.2.1. Caracterización térmica

La caracterización térmica de los diferentes materiales se realizó mediante DSC aplicando las condiciones de ensayo detalladas en la *sección 2.3.4 del Capítulo 2*. La Figura 4-7 muestra las curvas obtenidas para las piezas inyectadas de los materiales puros y sus mezclas, durante el primer calentamiento. El LLDPE y el PP exhiben temperaturas de fusión de 124 y 168°C, respectivamente. En las endotermas de las mezclas estudiadas es posible observar dos temperaturas de fusión, correspondientes a cada polímero, independientemente de la composición de la mezcla. Ésto evidencia nuevamente la inmiscibilidad entre LLDPE y PP, y concuerda con las observaciones de SEM. Sin embargo, los valores de T_m del PP en las mezclas resultaron menores que el valor hallado para el PP puro, variando entre 0.9 y 2.8 °C, lo que se atribuye a una posible interacción entre ambos polímeros. Resultados similares fueron hallados por otros autores (Bertin and Robin

2002; Mourad et al. 2010; Shan et al. 2007), considerándolos como un indicio de miscibilidad parcial entre LLDPE y PP, especialmente en mezclas ricas en LLDPE. No obstante, este efecto sólo se observó en este trabajo en el comportamiento del PP, ya que la T_m del LLDPE en las mezclas permaneció invariante e igual a la T_m del LLDPE puro.

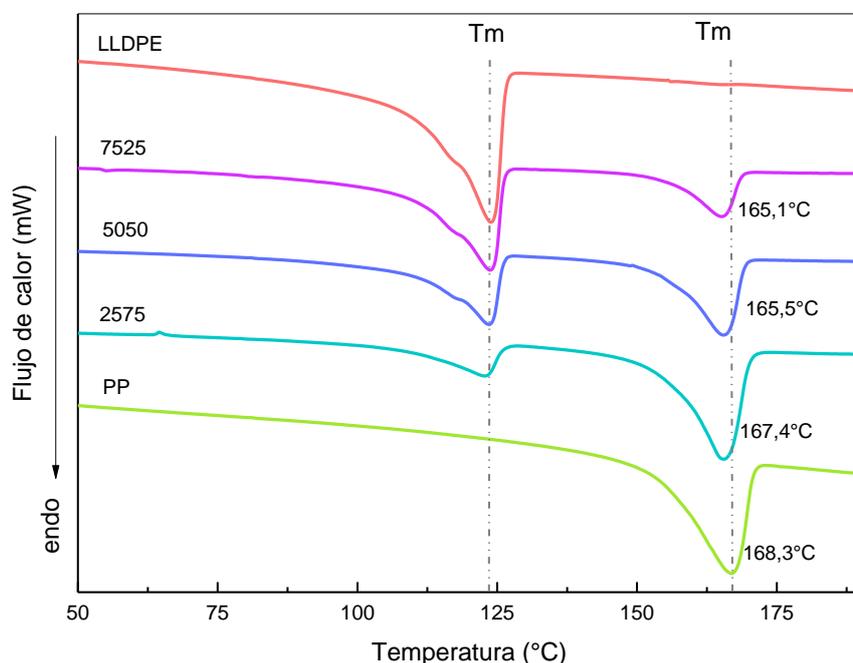


Figura 4-7. Termograma de calentamiento para componentes puros y mezclas LLDPE/PP.

Las áreas de los picos de fusión están directamente relacionadas con la cantidad respectiva de las fases de PP y LLDPE. Por lo tanto, es posible apreciar el aumento o disminución de cada fase según aumente o disminuya uno de los componentes. Se observa la presencia de un pequeño hombro en la región de temperatura más baja en el LLDPE, debido posiblemente a la presencia de cristales más pequeños.

A partir de las entalpías de fusión para las diferentes composiciones de mezcla, y utilizando la ecuación 2.1 de la sección 2.3.4 del Capítulo 2, fue posible obtener el grado de cristalinidad (X_c) del LLDPE y del PP en las mezclas. En la Figura 4-8 se observa la influencia de cada componente en la cristalinidad de cada fase.

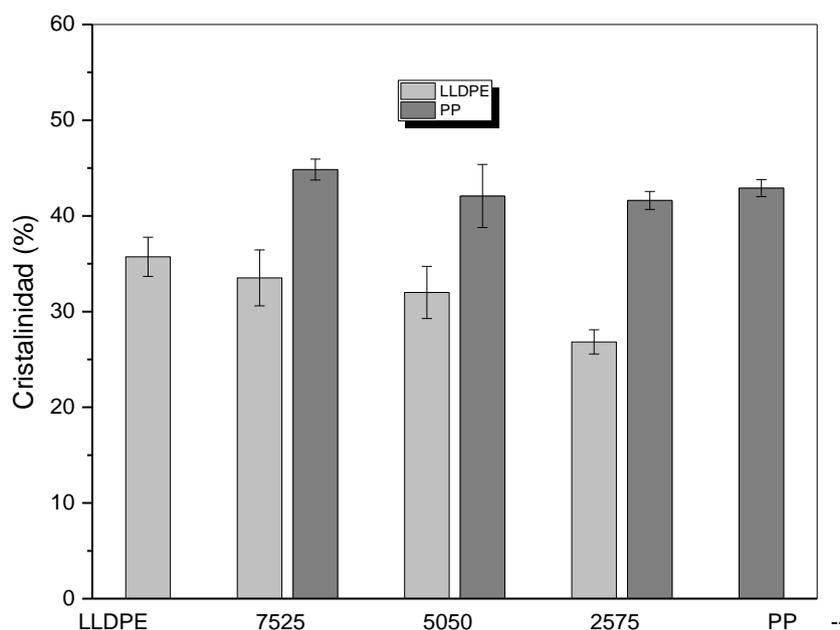


Figura 4-8. Porcentaje de cristalinidad de las fases de LLDPE y PP.

La cristalinidad del PP permanece prácticamente invariante a medida que aumenta el contenido de LLDPE en la mezcla. Por el contrario, la cristalinidad del LLDPE disminuye con la incorporación de PP. Ésto puede deberse al hecho de que, durante el enfriamiento, el PP cristaliza antes que el LLDPE (aproximadamente a 130°C mientras que el LLDPE cristaliza a 110°C). Las esferulitas de PP comienzan a formarse en un mar de LLDPE fundido, el cual parecería no interferir en la formación de cristales de PP, y por lo tanto, la cristalinidad del PP se mantiene constante. Sin embargo, cuando el LLDPE comienza a cristalizar, las esferulitas de PP ya se encuentran formadas, ofreciéndole al LLDPE una obstrucción, y conduciendo así a la disminución observada en la cristalinidad del LLDPE (Jose et al. 2004; Mourad 2009).

Cabe destacar que los valores de cristalinidad obtenidos en este capítulo no son comparables a los obtenidos en el capítulo anterior. Ésto se debe a los distintos procesamientos utilizados en cada caso. En el procesamiento de moldeo por compresión los polímeros cristalizan a partir de una masa fundida estable y la morfología es mayormente esferulítica. En el moldeo por inyección, en cambio, los polímeros cristalizan a partir de una masa fundida que ha estado expuesta a variaciones de flujo, cizallamiento y temperatura. En consecuencia, la cristalinidad de las muestras procesadas por moldeo por inyección es mayor que la de las mezclas procesadas por moldeo por compresión (Jose et al. 2004). Además, la temperatura de inyección y la temperatura del molde

afectan el gradiente de temperatura y la velocidad de corte en el moldeo por inyección, dos variables que se espera que influyan en la cristalización (Costantino et al. 2015). El gradiente de temperatura también se ve afectado por el espesor y la geometría de la pieza. Por lo tanto, no siempre es posible hacer una comparación directa con los resultados de otros trabajos de la literatura. Sin embargo, la misma tendencia se encontró en investigaciones para mezclas similares (Clemons 2010; Shan et al. 2007).

4.3. Comportamiento mecánico convencional

Los ensayos de tracción para LLDPE y PP puros, y sus mezclas se llevaron a cabo según se detalló en el apartado 2.3.6 del *Capítulo 2*. Las probetas tipo halterio se extrajeron de las placas inyectadas en la dirección de flujo (DF), de modo de evitar la zona de soldadura que generalmente actúa como una inhomogeneidad. A partir de las curvas tensión-deformación obtenidas (Figura 4-9), se determinó el módulo de Young, la tensión de fluencia y la deformación a la rotura. Los valores correspondientes se resumen en la Tabla 4-3.

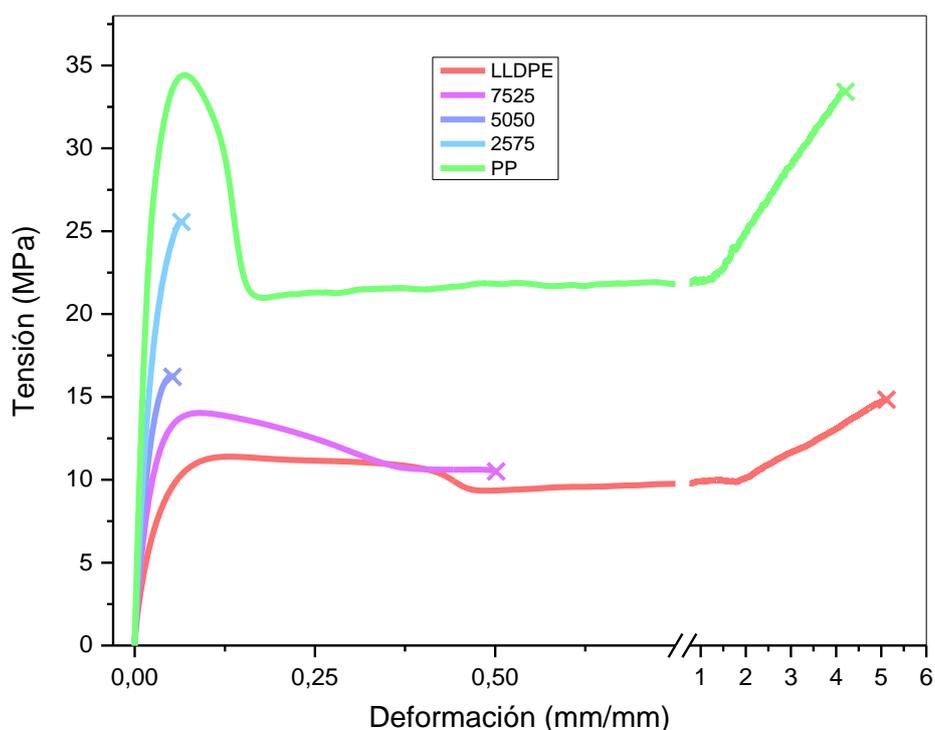


Figura 4-9. Curvas tensión-deformación para LLDPE, PP y sus mezclas.

Se pueden considerar dos modos principales de comportamiento en un polímero sólido sometido a carga. El primero corresponde a un comportamiento frágil, caracterizado por una breve dependencia casi lineal de la deformación con la carga antes

de la fractura. El segundo comportamiento, dúctil, se caracteriza por el flujo plástico del material. Este comportamiento se manifiesta por una disminución de la pendiente en la curva carga-desplazamiento hasta alcanzar la tensión máxima (Galeski 2003). Todos los materiales estudiados mostraron un comportamiento dúctil bajo carga en tracción, alcanzando el máximo en la curva tensión-deformación que se relaciona con la iniciación de la fluencia. Sin embargo, las mezclas 2575 y 5050, fallaron en forma prematura, cerca de la tensión máxima. La caída en las curvas, luego de alcanzar dicha tensión, representa la formación de cuello en la probeta, y fue evidente para LLDPE y PP puros, y para la mezcla 7525 (Figura 4-9). Esta deformación dúctil requiere una adecuada flexibilidad de los segmentos de cadena del polímero para asegurar el flujo plástico a nivel molecular en una escala de tiempo similar a la velocidad de deformación (Galeski 2003).

Tabla 4-3. Propiedades mecánicas en tracción para LLDPE, PP y las mezclas LLDPE/PP.

<i>Material</i>	<i>Módulo de Young E (MPa)</i>	<i>Tensión de fluencia σ_f (MPa)</i>	<i>Deformación a la rotura ϵ_b (mm/mm)</i>
<i>LLDPE</i>	387 ± 22	8.7 ± 0.5	5.4 ± 0.5
<i>7525</i>	609 ± 21	12.9 ± 0.3	0.4 ± 1.2
<i>5050</i>	933 ± 42	16.3 ± 1.1	0.8 ± 0.3
<i>2575</i>	1158 ± 121	24.9 ± 1.7	1.3 ± 1.7
<i>PP</i>	1367 ± 55	31.9 ± 1.9	3.4 ± 1.2

El PP puro presentó los mayores valores de resistencia a la tracción y rigidez (Tabla 4-3). Ésto se debe a que el PP tiene un grupo rígido metilo unido a cada segundo átomo de la cadena principal de carbonos. Esta estructura del PP produce una restricción en la rotación de la cadena, por lo que se obtiene un material resistente pero menos flexible (Smith and Hashemi 2006). Por otra parte, el LLDPE exhibió un comportamiento elástico con pendiente menos pronunciada, por lo que presentó menor rigidez (Salih et al. 2013). Los parámetros de las mezclas exhibieron valores intermedios a los de los homopolímeros puros, es decir, estuvieron dentro del rango de los valores obtenidos para LLDPE y PP. Para una mejor observación de la variación de los parámetros de tracción, los valores de tensión de fluencia y módulo de Young para los diferentes materiales estudiados, se

presentan en la Figura 4-10. Se puede notar que dichos valores fueron muy dependientes de la composición de la mezcla, aumentando claramente con el contenido de PP, debido a la mayor cristalinidad y rigidez del PP con respecto al LLDPE (Strapasson et al. 2005). En el gráfico de la Figura 4-10 se trazó, además, la predicción de la regla de las mezclas. Es posible observar cómo los valores se ajustan a dicha tendencia (Clemons 2010; Jose et al. 2004; Strapasson et al. 2005). Sólo la mezcla 5050 se desvía del ajuste lineal correspondiente a la regla de las mezclas, en coincidencia con los resultados reportados por otros autores. Ésto se atribuye a la estructura co-continua de esta mezcla (Guerfi and Bensemra 2014).

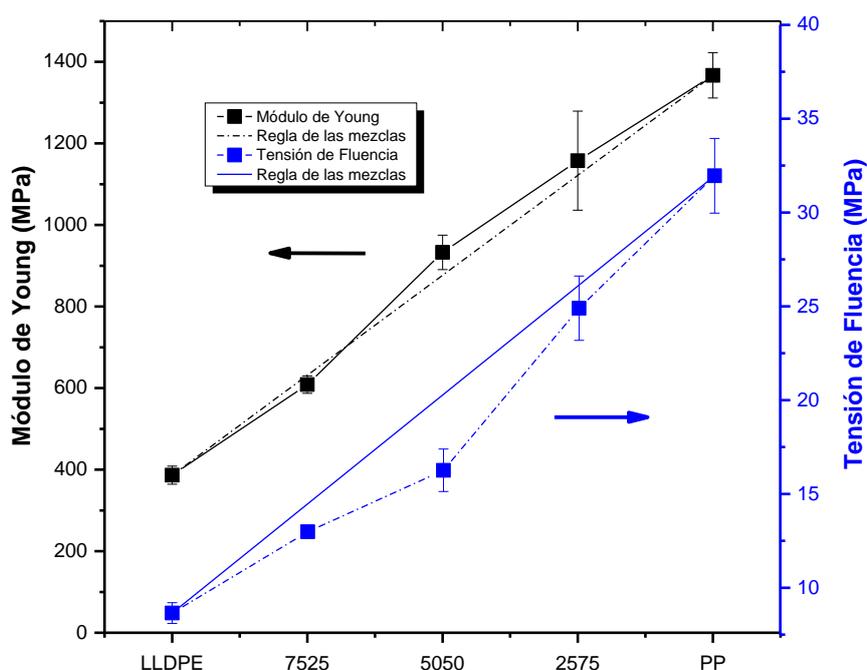


Figura 4-10. Parámetros de tracción para LLDPE, PP y mezclas LLDPE/PP.

Con respecto a la deformación a la rotura (Tabla 4-3), la ductilidad de las mezclas fue menor que la de los homopolímeros puros, es decir, las mezclas fallaron mucho antes que el LLDPE y el PP, evidenciando una vez más la incompatibilidad entre ambos polímeros. En los valores de la Tabla 4-3, se puede apreciar que dicho parámetro se encuentra lejos de acompañar la regla de las mezclas. El comportamiento durante el estiramiento de un polímero está relacionado con la estructura morfológica y la naturaleza de la interfase entre los dos componentes (Shan et al. 2007). La desviación negativa observada respecto de la regla de las mezclas demuestra la fragilidad existente

en mezclas de polímeros incompatibles debido a la adhesión interfacial pobre, como lo han mencionado otros autores (Clemons 2010; Guerfi and Bensemra 2014).

Los resultados observados en este trabajo, es decir, la variación lineal del módulo elástico y la tensión de fluencia con la composición de la mezcla, junto con una disminución de la deformación a la rotura, concuerdan con los resultados obtenidos por Kolarik (1996), quien encontró que el módulo y la tensión de fluencia de mezclas de PP o PE con un copolímero PP-PE eran funciones monótonas de la composición de la mezcla. Sin embargo, otros estudios reportaron un aumento del módulo elástico con el contenido de PP de acuerdo con una regla de mezclas logarítmica (Liang et al. 1997). Los mismos autores también encontraron que la tensión de fluencia aumentaba con el contenido de PP, mientras que la deformación a la rotura presentaba un mínimo en la mezcla compuesta por 80% de PP. Para otro PP (con un MFI menor) encontraron que el alargamiento a la rotura exhibía dos mínimos, para 20% y 100% de PP. Otros investigadores (Tselios et al. 1998) hallaron un mínimo en la tensión de fluencia y la deformación a la rotura para 25% de PP, mientras que Yang, et al. (2003) observaron que la deformación a la rotura y la tensión de fluencia alcanzaba un máximo en mezclas de 30 a 50% de PP, y que el comportamiento del material cambiaba de dúctil a frágil. Las posibles explicaciones para la aparente divergencia entre los resultados encontrados en esta tesis y los reportados en la bibliografía puede residir en el historial de procesamiento, los componentes utilizados y la composición de las mezclas. Los consiguientes cambios morfológicos y microestructurales obtenidos a partir de la modificación de las variables de procesamiento, serían responsables de la obtención de un comportamiento distinto para diferentes composiciones (Strapasson et al. 2005). De la discrepancia de los resultados observados, se puede concluir que la caracterización mecánica convencional no es suficiente a la hora de realizar una elección de composición basada en el desempeño mecánico.

4.4. Comportamiento en condiciones de impacto

Las curvas típicas carga-desplazamiento registradas bajo condiciones de impacto en tracción para los diferentes materiales se muestran en la Figura 4-11. A partir de dichas curvas, se calculó la tensión máxima, la energía de impacto y la elongación a la rotura. Los valores correspondientes se resumen en la Tabla 4-4.

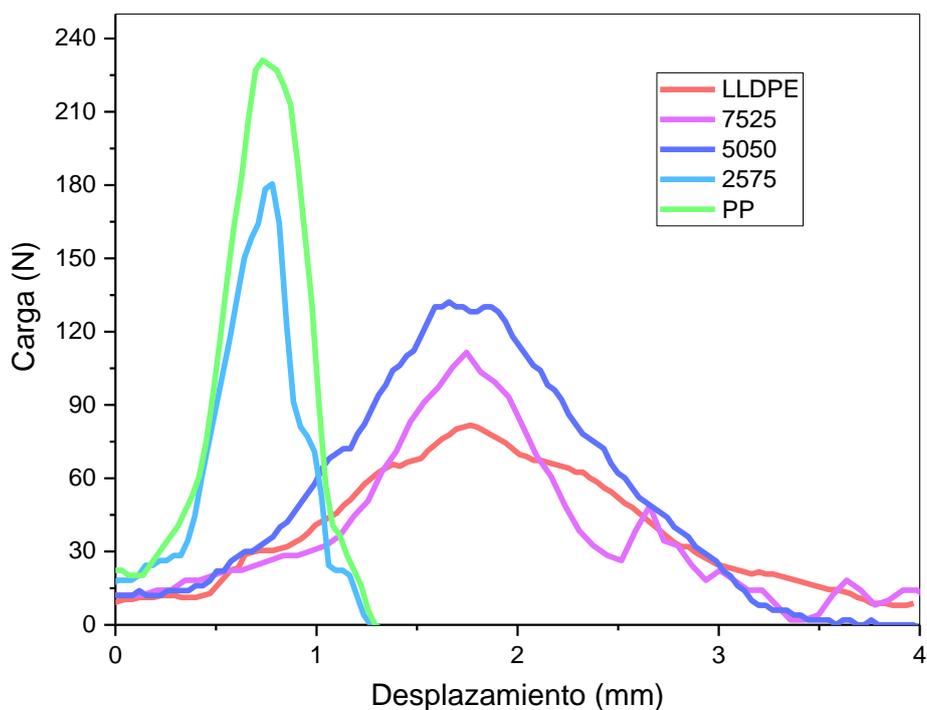


Figura 4-11. Curvas típicas carga-desplazamiento bajo condiciones de impacto en tracción para LLDPE, PP y sus mezclas.

Las curvas de la Figura 4-11 evidenciaron una marcada dependencia del comportamiento mecánico con la composición, presentando un aumento cuasi lineal de la carga en todos los casos. Una vez alcanzado el máximo, se observa un descenso abrupto de la carga en el PP, y dicho descenso se vuelve más gradual a medida que aumenta la proporción de LLDPE en las mezclas.

Tabla 4-4. Parámetros de impacto en tracción para LLDPE, PP y sus mezclas.

Material	Energía de impacto (KJ/m²)	Tensión máxima (MPa)	Elongación a la rotura (mm)
LLDPE	28.1 ± 1.7	8.6 ± 0.9	5.5 ± 0.3
7525	22.9 ± 3.0	13.8 ± 2.8	5.2 ± 0.6
5050	24.0 ± 5.7	13.9 ± 4.8	4.5 ± 0.7
2575	23.9 ± 6.1	19.9 ± 4.6	3.8 ± 0.4
PP	28.9 ± 6.5	20.7 ± 5.0	3.3 ± 0.6

La tensión máxima alcanzada en cada material exhibió una tendencia dependiente de la composición. Al mismo tiempo, es notable una relación inversa entre la tensión máxima y la elongación a la rotura (Figura 4-12). Se observó una disminución de la tensión máxima y un aumento de la elongación con el incremento de la cantidad relativa de LLDPE en la mezcla; como consecuencia de la menor rigidez de éste respecto al PP.

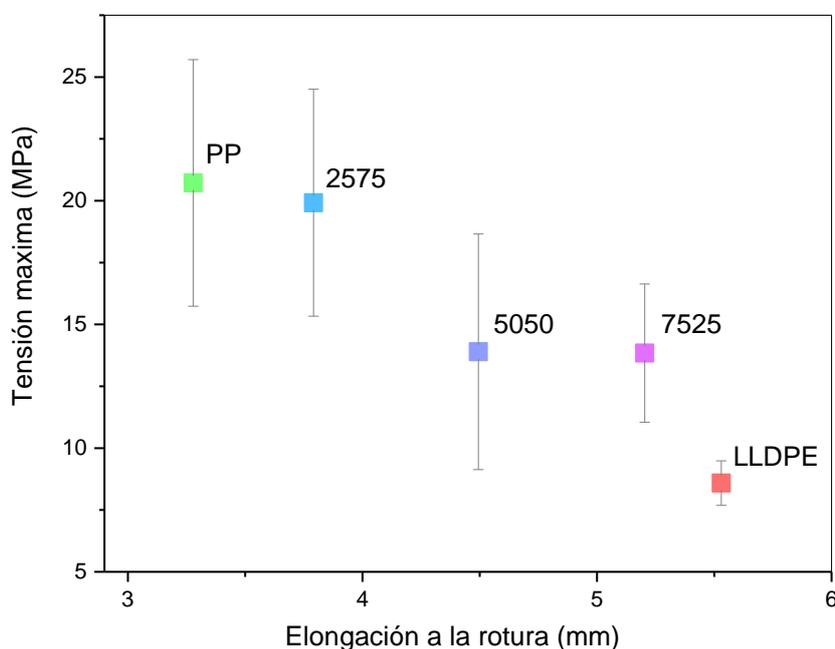


Figura 4-12. Tensión máxima vs. elongación a la rotura para los materiales estudiados.

Sin embargo, fue posible apreciar la independencia de la resistencia al impacto (energía de impacto) con la composición de la mezcla. Los valores obtenidos para las mezclas 7525, 5050 y 2575 se encuentran entre los valores del LLDPE y el PP puro. La misma tendencia fue observada por Shan et al. (2007), pero es contradictoria respecto a los resultados hallados por otros autores (Clemons 2010; Penava et al. 2013; Strapasson et al. 2005; Yang et al. 2003b). Estos últimos, reportaron valores de tenacidad en la mezcla similares a la del PE puro en mezclas con un máximo de 20% de PP. Para valores de PP mayores, la tenacidad disminuía con el contenido de ese polímero. Sin embargo, existe una diferencia muy importante con los trabajos reportados en la literatura ya que los mismos se basan en pruebas de impacto Izod, Charpy o biaxial, mientras que el presente estudio se realizó mediante el ensayo de impacto en tracción que involucra una sollicitación mucho más severa.

En términos de resistencia al impacto en tracción, no existen tantos estudios (Major et al. 2016) porque la literatura se centra principalmente en la dependencia de algunas propiedades mecánicas con la velocidad de deformación. Básicamente, en todos los trabajos, se analiza el efecto de la velocidad de deformación sobre la resistencia, el módulo y la deformación de los materiales. Se concluye que, en general, la resistencia al impacto en tracción y el módulo aumentan con el incremento de la velocidad de carga (Major et al. 2016; Plati and Williams 1975; Reis et al. 2018). Ésta es la razón por la que nuestros resultados no son comparables con los resultados de la literatura. Este hecho fue confirmado por Shan et al. (2007) quienes evaluaron la respuesta al impacto mediante tres configuraciones distintas (Izod, Charpy y biaxial) y encontraron diferentes tendencias para los mismos materiales.

En la Figura 4-13 se muestran las superficies de fractura observadas por SEM luego del ensayo de impacto en tracción. Se presenta una imagen macroscópica y una amplificación adicional de cada imagen para identificar los mecanismos de deformación. Es notable que el LLDPE puro y la mezcla 7525 fallaron de manera dúctil. La flexibilidad de las moléculas juega un papel importante en el comportamiento del material. La presencia mayoritaria de LLDPE en estas muestras, les otorga mayor flexibilidad, donde grandes segmentos de moléculas pueden moverse y responder rápidamente frente a sollicitaciones de impacto. Al observar la micrografía ampliada del LLDPE puro, se puede ver el estiramiento y la deformación, junto con la recuperación después de la fractura. En la mezcla 7525 se observa deformación plástica macroscópica, debido al estiramiento de las cadenas. Además, existe una estructura fibrilar, similar a la de una esponja, la cual es una evidencia directa de la formación de *crazes* (Karger-Kocsis et al. 1999). Los *crazes* son estructuras poliméricas orientadas de baja densidad, que se producen al orientar el polímero en condiciones de restricción, como se mencionó antes. Se forman bajo condiciones de deformación plana (triaxialidad de tensiones), donde el polímero no es libre de contraerse lateralmente. Posiblemente los *crazes* comenzaron a formarse en la interfase entre el LLDPE y el PP, permitiendo el desprendimiento de los dominios de PP.

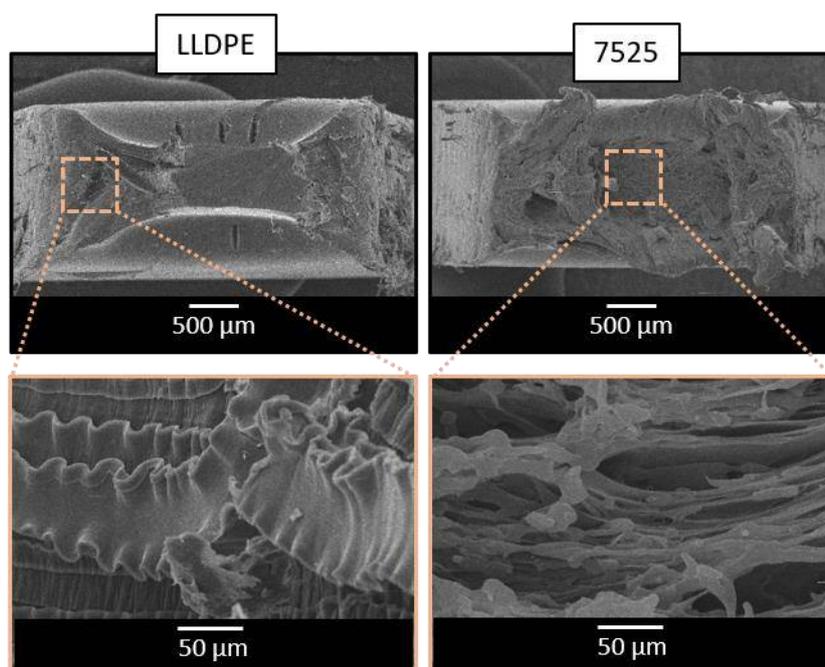


Figura 4-13. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto en tracción de los materiales que presentaron fractura dúctil.

Por el contrario, la mezcla 2575 y el PP puro se comportaron de manera frágil (Figura 4-14). Las imágenes muestran una superficie lisa con apariencia irregular. En estos materiales, donde el componente mayoritario es un polímero más rígido (PP), los segmentos que componen las moléculas son incapaces de desenrollarse y responder a la aplicación súbita de tensiones, presentando fractura frágil. Las cavidades observadas en la superficie de fractura de la mezcla 2575 sugieren que las gotas de la segunda fase se despegaron fácilmente de la matriz cuando las mezclas se deformaron durante el impacto (Clemons 2010; Yang et al. 2003b).

Por último, la mezcla 5050, exhibió los dos comportamientos mencionados anteriormente (Figura 4-15). Algunas probetas rompieron de manera dúctil, presentando la estructura fibrilar, mientras que otras lo hicieron de manera frágil, exhibiendo una superficie lisa. Esta evidencia permite afirmar que la mezcla 5050 se encontraba en transición dúctil-frágil bajo cargas de impacto. Este comportamiento probablemente se deba a la morfología co-continua desarrollada durante el procesamiento. El régimen de transición se caracteriza por una amplia dispersión tanto en los valores de resistencia al impacto, como se ve reflejado en la Tabla 4-4, como en los mecanismos de falla desarrollados.

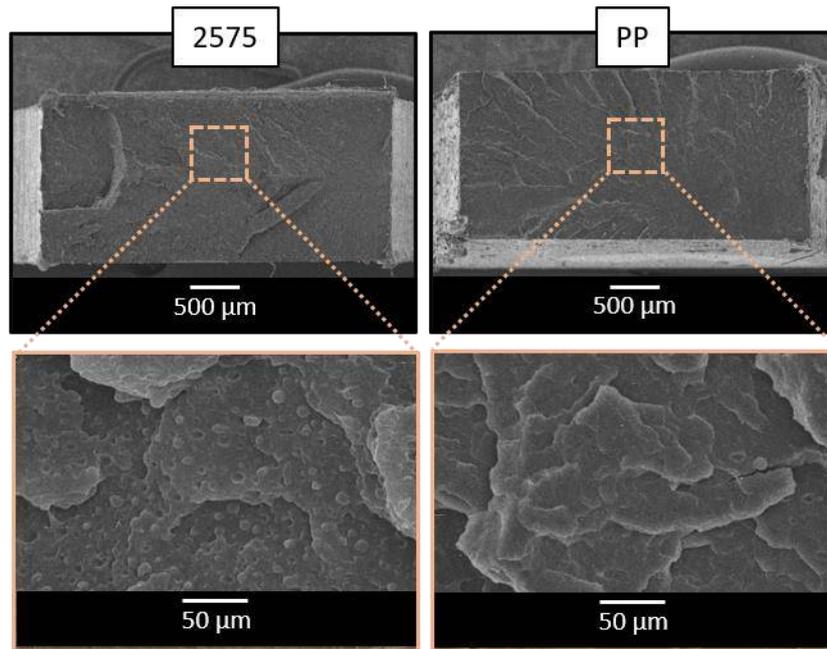


Figura 4-14. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto en tracción de los materiales que presentaron fractura frágil.

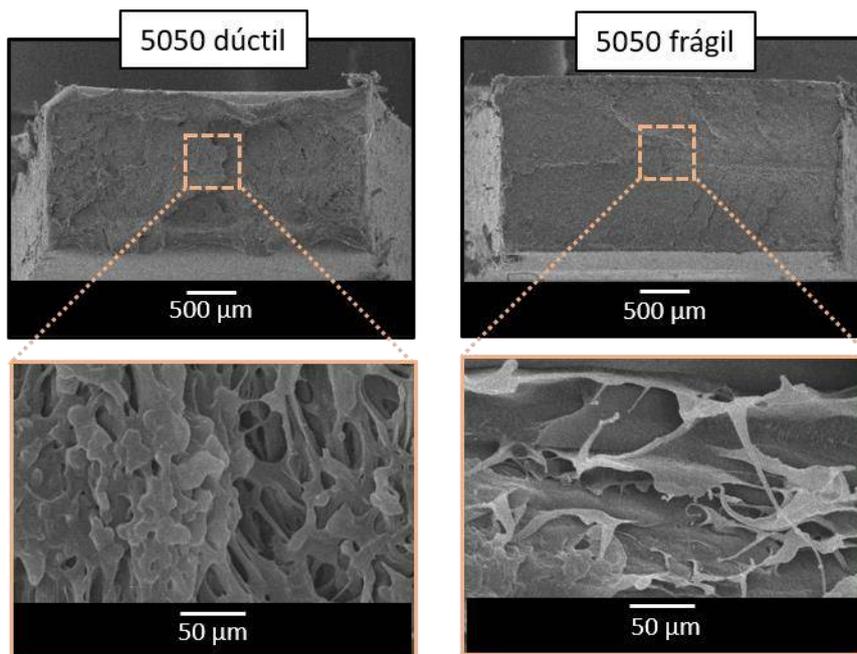


Figura 4-15. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto en tracción de la mezcla 5050 que presentó transición dúctil-frágil.

4.5. Comportamiento a la fractura

4.5.1. Condiciones de sollicitación cuasi-estáticas

Como se mencionó antes, las propiedades de una mezcla dependen en gran medida de la microestructura y la morfología de fase de los materiales constituyentes y de su interacción. La resistencia a la fractura en una mezcla se ve afectada por varios factores: la compatibilidad entre constituyentes; la presencia y cantidad de compatibilizante, que determina el tamaño de partícula de la fase minoritaria en la mezcla y las interacciones interfaciales y las características intrínsecas del material de la matriz (Sun et al. 2018). Con el objetivo de evaluar la resistencia a la fractura de los materiales y relacionarlos con el método de procesamiento, se decidió extraer probetas de diferentes posiciones dentro de la placa inyectada (Figura 4-16).

Se cortaron probetas con geometría de doble entalla en tracción DDENT (ancho nominal W de 30 mm y longitud nominal S de 70 mm) en la dirección de flujo (DF) y en la dirección transversal al flujo (DTF). Debido a que las piezas contenían una línea de soldadura por estar inyectadas desde dos puntos, también se cortaron probetas de la línea de soldadura (WL), con el fin de evaluar inhomogeneidades generadas durante el procesamiento. Para los ensayos exploratorios se utilizó una profundidad de entalla $a/W=0.5$

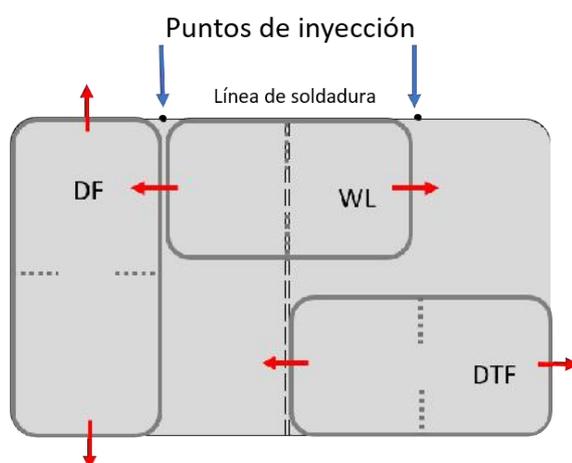


Figura 4-16. Posición de las probetas extraídas de la pieza inyectada.

Las curvas típicas carga-desplazamiento obtenidas durante los experimentos exploratorios de fractura se muestran en la Figura 4-17, junto con las imágenes de daño macroscópico de las probetas ensayadas. Se observó un cambio en el comportamiento a

la fractura de completamente frágil a completamente dúctil con el aumento en la cantidad relativa de LLDPE.

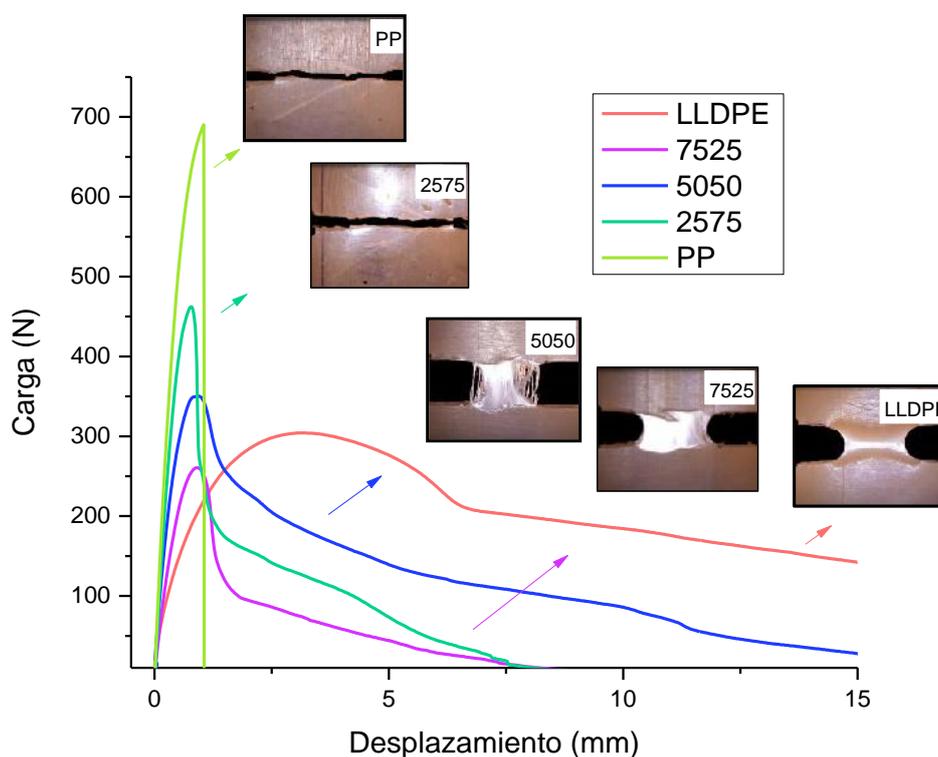


Figura 4-17. Curvas carga-desplazamiento e imágenes de daño macroscópico.

El comportamiento a la fractura para cada material se identificó según el aspecto de la superficie de la fractura y la forma de la curva carga-desplazamiento junto con el concepto de nivel de ductilidad (*DL*) introducido por Martínez et al. (2009) según se detalló en el punto 2.3.7.1 del *Capítulo 2*. La Figura 4-18 muestra el nivel de ductilidad calculado para cada dirección de carga en función de la mezcla.

El comportamiento a la fractura de los distintos materiales obtenidos cambió significativamente con la composición de la mezcla (Figura 4-18). Se identificaron todos los comportamientos diferentes de fractura: frágil, inestabilidad dúctil, post-fluencia, desgarramiento secuencial y formación de cuello, para los cuales se aplicaron distintas metodologías de la Mecánica de Fractura.

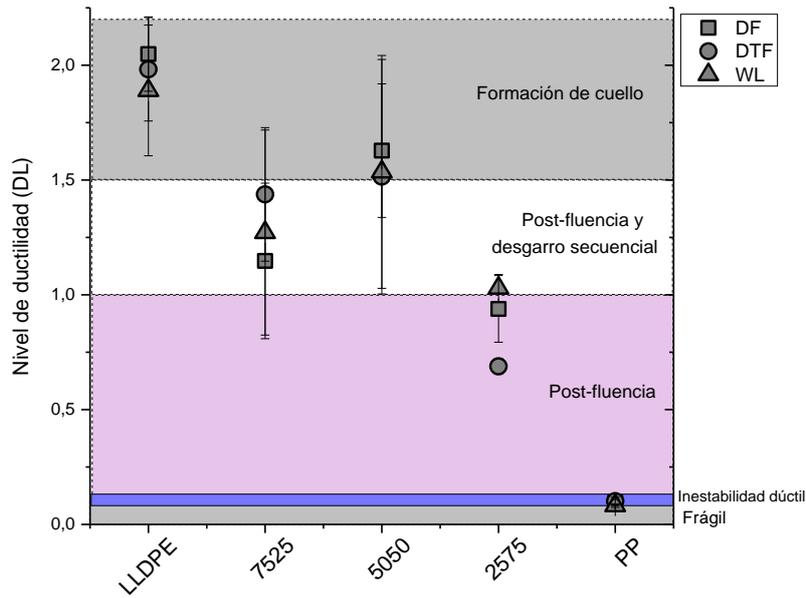


Figura 4-18. Nivel de ductilidad en función de las mezclas y dirección de carga

A continuación, se presentan las curvas carga-desplazamiento para cada material en las tres direcciones de carga analizadas. Se exhibe, además, las micrografías SEM de las superficies de fractura de las probetas post-mortem, donde se puede observar el comportamiento que presentó cada material.

El PP puro exhibió un comportamiento de inestabilidad dúctil, independientemente de la dirección de carga (Figura 4-19). Este comportamiento fue revelado por el registro carga-desplazamiento no lineal con un descenso en la pendiente de la curva y una caída abrupta de la carga coincidente con el punto de fractura. El comportamiento fue confirmado por la forma de las grietas de la muestra DDENT rota (Figura 4-20.a), por el bajo valor del parámetro *DL* (Figura 4-18) y la morfología de la superficie de fractura, que muestra características típicas de falla catastrófica a través de múltiples planos de fractura sin signos de deformación plástica (Figura 4-20.b).

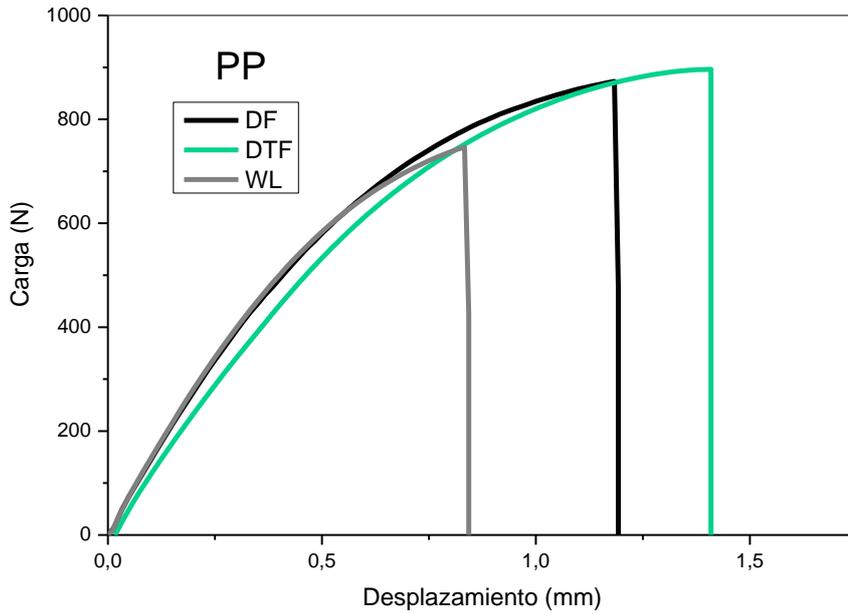


Figura 4-19. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para PP.

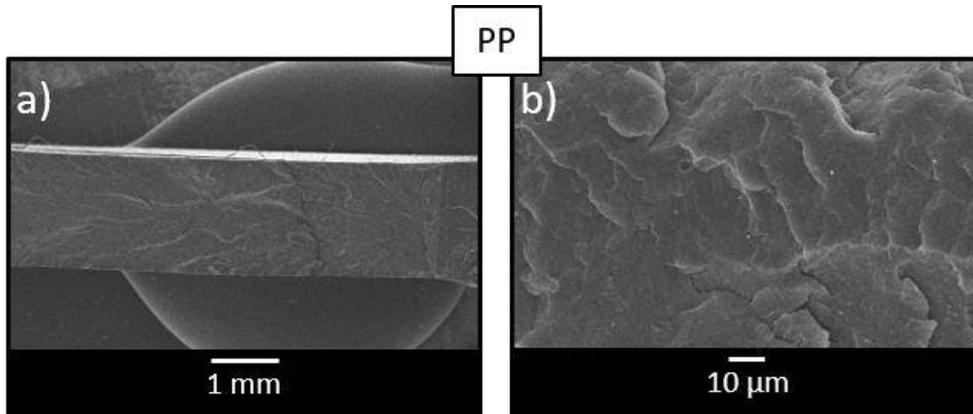


Figura 4-20. Micrografías SEM de la superficie de fractura del PP puro.

La presencia de un 25% de LLDPE en la mezcla 2575, ocasionó un cambio en el comportamiento respecto del PP puro, mostrando un régimen típico de transición dúctil-frágil (Figura 4-21). En dicho régimen, probetas idénticas se fracturan consumiendo niveles de energía muy distintos. Algunas probetas fallaron en un modo dúctil, para todas las direcciones de carga (línea punteada en el gráfico carga-desplazamiento). Las probetas que fallaron de manera inestable, presentaron dos comportamientos diferentes: semi-frágil, para muestras DTF y WL; e inestabilidad dúctil, para muestras FD, de acuerdo al nivel de ductilidad obtenido. El comportamiento dúctil puede explicarse fácilmente mediante las observaciones SEM de las superficies de fractura (Figura 4-22.a

y b). La existencia de delaminación y estiramiento de la piel fue la causa de las grandes deformaciones aparentes observadas en las muestras dúctiles.

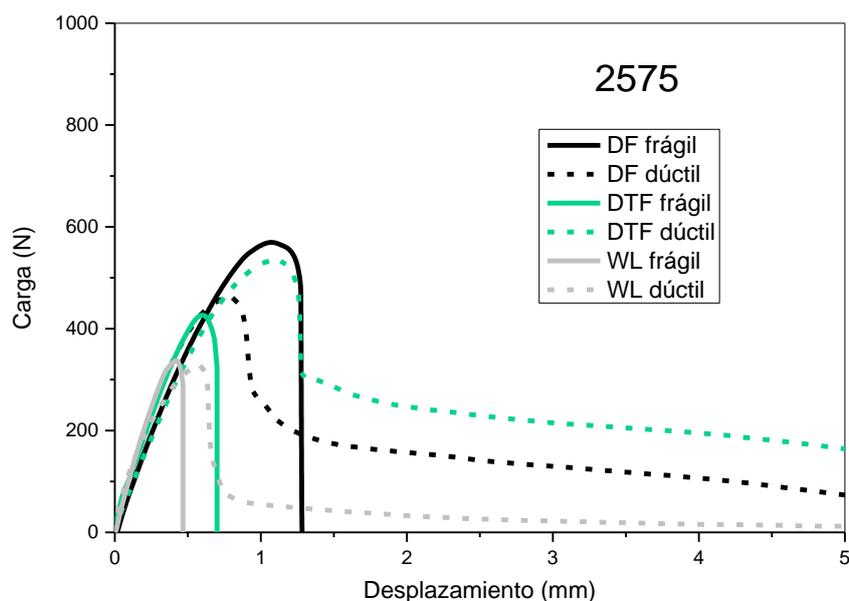


Figura 4-21. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para la mezcla 2575.

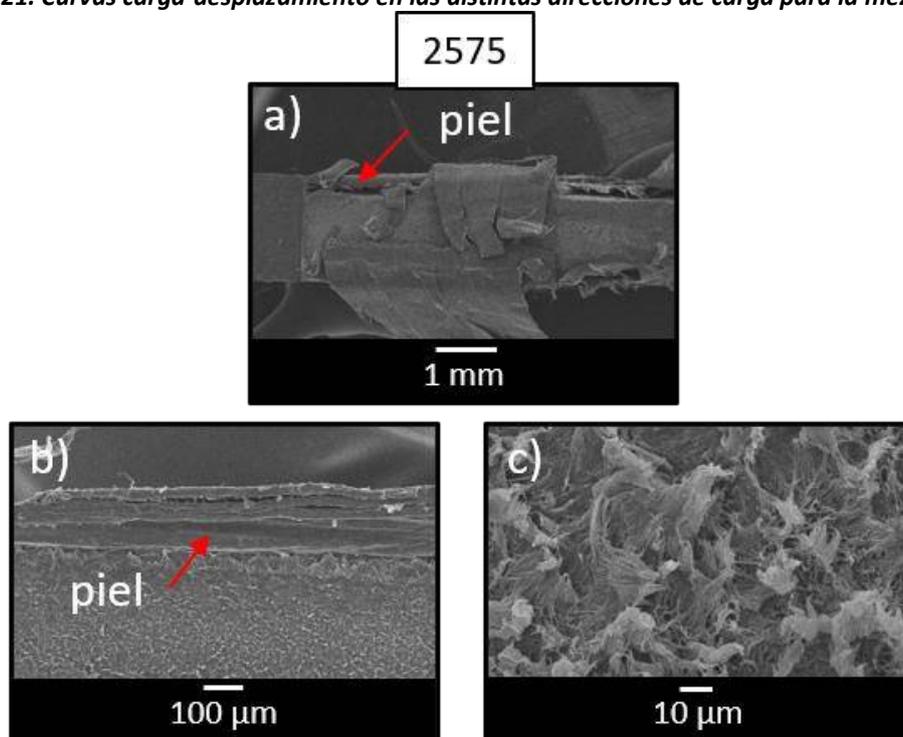


Figura 4-22. Micrografías SEM de las superficies de fractura de la mezcla 2575. (a) piel delaminada y deformada; (b) piel fracturada de manera frágil; (c) bulk deformado.

Las probetas de la mezcla 5050 mostraron un comportamiento general dúctil y una propagación de la fisura estable (Figura 4-23). El valor del parámetro DL fue elevado (entre 1.5 y 1.6) llevando al material a un régimen de fractura de formación de cuello.

Ésto significa que ocurrió fluencia completa del ligamento antes del inicio de la propagación de la fisura. Sin embargo, se observaron diferencias entre las ubicaciones de las probetas en piezas inyectadas. Las muestras DF alcanzaron valores de carga máxima y alargamiento a la rotura mayores que las muestras DTF y WL (Figura 4-23). La pendiente de las curvas carga-desplazamiento durante la etapa de desgarro del proceso de fractura (luego de carga máxima) fue mucho más pronunciada para las muestras DTF y WL que para las DF, lo que sugiere una propagación de grietas menos estable en las direcciones correspondientes, DTF y WL. En estas direcciones la carga se aplica en sentido transversal al flujo, es decir, perpendicular a la orientación de las macromoléculas. En la imágenes de la probeta ensayada de la Figura 4-23 se puede observar claramente la aparición de una zona de deformación plástica emblanquecida. El desarrollo del daño de la probeta se inicia por un redondeo de la grieta que crece hasta alcanzar la carga máxima, seguido de la formación de cuello y una propagación estable de la fisura. La morfología de la superficie de fractura en las micrografías SEM de la Figura 4-24.a, muestra gran deformación plástica, con amplias cavidades deformadas y desgarro dúctil del material. Además, se observa que la presencia de dominios de PP causa la cavitación de la matriz desencadenando la formación de grietas y la fibrilación en ella Figura 4-24.b. Sin embargo, las probetas ensayadas en la dirección WL, mostraron una propagación de la fisura mucho más inestable, sin presentar un comportamiento en particular. La Figura 4-24.c exhibe la superficie de fractura de una muestra WL, donde se pueden apreciar zonas deformadas (LLDPE dúctil) y otras zonas donde la superficie es lisa (PP frágil).

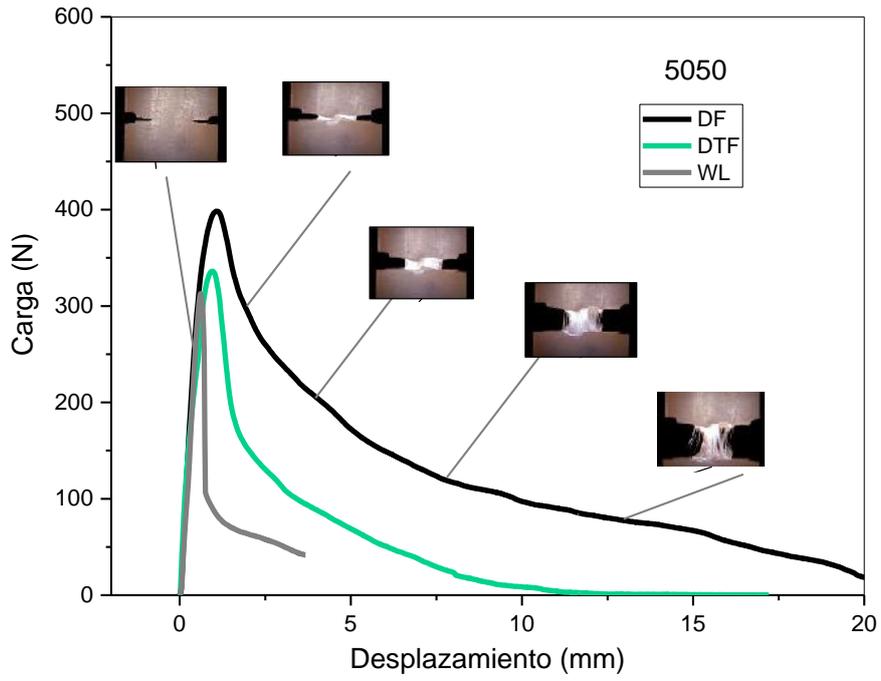


Figura 4-23. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para la mezcla 5050.

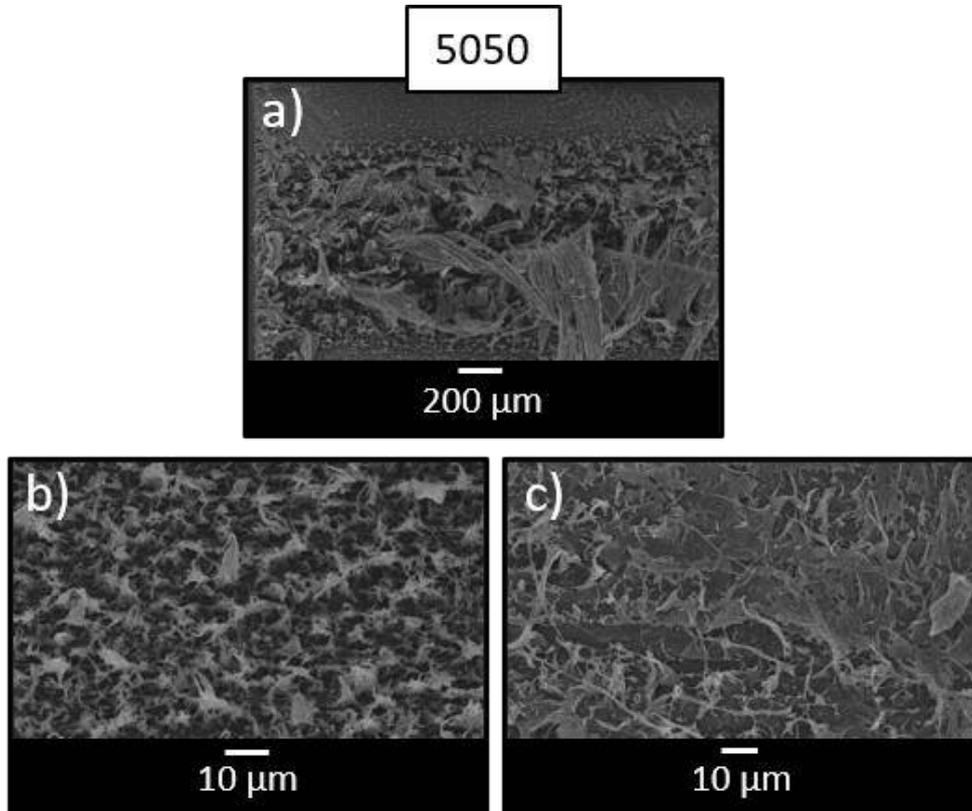


Figura 4-24. Micrografías SEM de las superficies de fractura de la mezcla 5050. (a) deformación plástica en el cuerpo de la probeta; (b) fibrilación masiva; (c) línea de soldadura WL.

La presencia de 25% de PP en la mezcla 7525, no alteró la naturaleza dúctil de la matriz de LLDPE. Esta mezcla mostró un comportamiento general dúctil, con leves diferencias entre las ubicaciones de carga (Figura 4-25). La dirección de flujo (DF) es la que soporta mayor carga y deformación, seguida por la dirección transversal (DTF) y luego la línea de soldadura (WL). Las imágenes macroscópicas de la probeta ensayada muestran además, que los mecanismos de falla fueron similares a los de la mezcla 5050, es decir, redondeo de la punta de la fisura, formación de cuello y propagación estable. La mezcla 7525 presentó valores de deformación más bajos, y por ende, un parámetro de ductilidad DL inferior. Por este motivo, su comportamiento quedó clasificado dentro de post-fluencia y desgarro secuencial. Las imágenes de SEM exhiben una matriz deformada plásticamente con fibras más largas que la mezcla 5050 (Figura 4-26).

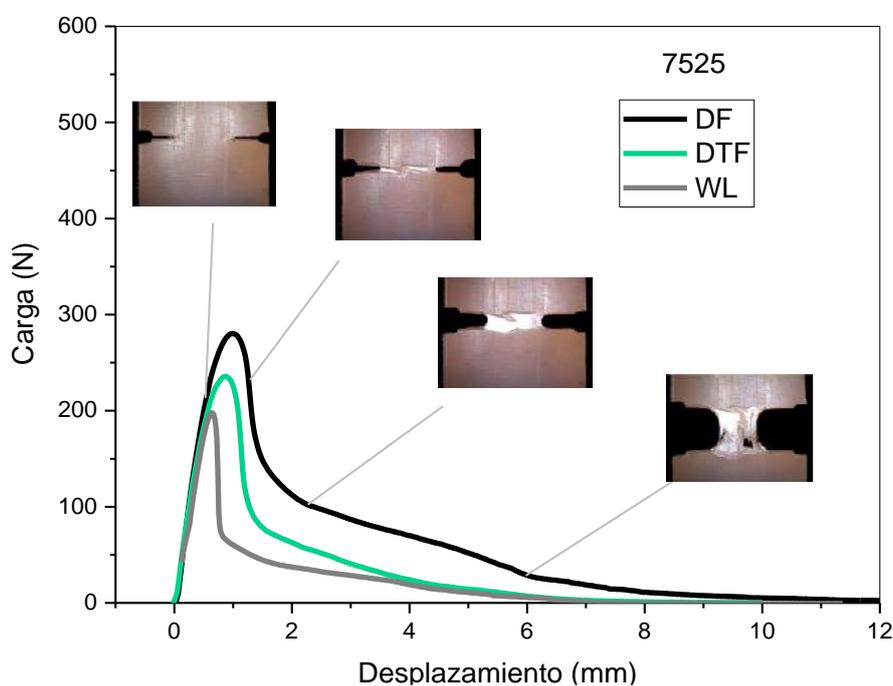


Figura 4-25. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para la mezcla 7525.

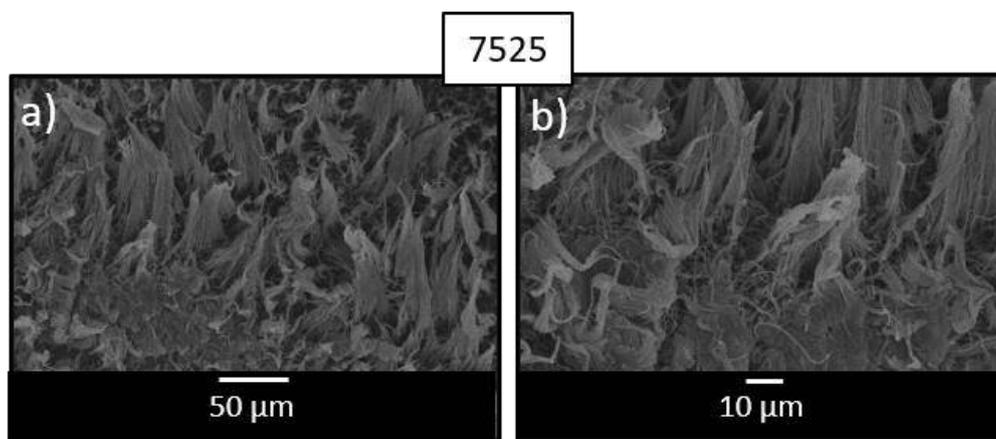


Figura 4-26. Micrografías SEM de la superficie de fractura de la mezcla 7525.

El LLDPE puro mostró un comportamiento completamente dúctil, sin diferencias aparentes entre las diferentes ubicaciones de las probetas (Figura 4-27), lo que indica que las inhomogeneidades inducidas por el procesamiento no son factores determinantes del comportamiento a la fractura de estos materiales. Nuevamente se observó como mecanismo de falla el redondeo de la punta de la fisura, la formación de cuello y propagación estable. Sin embargo, la zona de deformación macroscópica adyacente al cuello fue mucho más grande para el LLDPE que para las mezclas 7525 y 5050. La morfología superficial de la región emblanquecida por deformación plástica presentó fibras más largas y homogéneas para el LLDPE puro que para las mezclas anteriores debido a las diferencias en la morfología de fases, es decir, la ausencia de una segunda fase que actuó como concentrador de tensiones (Figura 4-28). Ésto también se vió reflejado en los altos valores de deformación a la rotura y, como consecuencia, en el parámetro DL , clasificando al material con un comportamiento con formación de cuello.

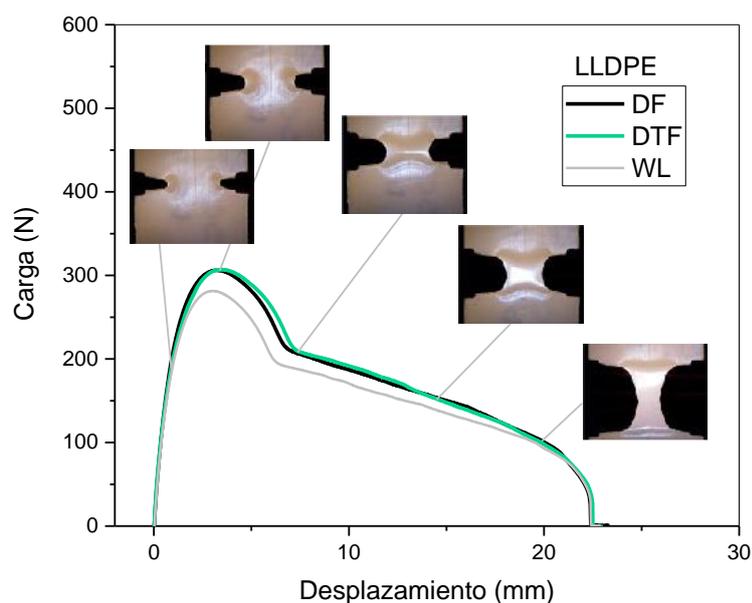


Figura 4-27. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para LLDPE puro.

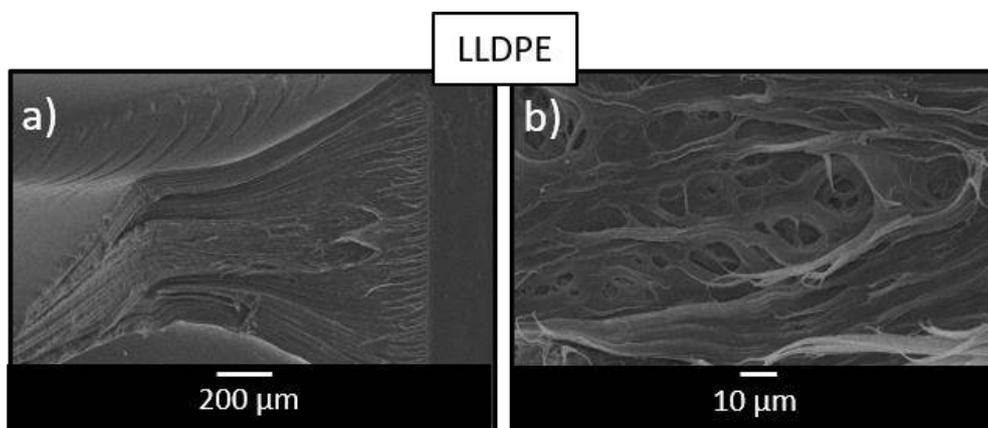


Figura 4-28. Micrografías SEM de la superficie de fractura del LLDPE puro.

4.5.2. Mecanismos de deformación

El mecanismo de deformación para las mezclas 2575 y 7525 se esquematiza en la Figura 4-29 (a). Las correspondientes micrografías revelan la formación de cavidades asociadas al desprendimiento de partículas de PP o LLDPE (dependiendo de la composición de la mezcla) durante la aplicación de la carga mecánica. Ésto se debe al proceso de decohesión de las partículas dispersas en la matriz circundante y al desarrollo de huecos entre las interfases de los constituyentes. Estos hallazgos demuestran, una vez

más, la pobre adhesión interfacial entre las partículas y la matriz en mezclas de LLDPE/PP a pesar de la incorporación del compatibilizante, lo que resulta en una baja transferencia de esfuerzos entre la matriz y los dominios. Sin embargo, la cavitación de partículas implica un mayor consumo de energía durante la deformación previa a la fractura, y ha sido ampliamente discutida en la literatura como mecanismo de aumento de tenacidad (Cotterell and Reddel 1977; Harrats et al. 2006). El proceso de cavitación está asociado con la formación de una estructura fibrilar dentro de la matriz. Durante la carga, la energía de fractura entregada a la probeta es absorbida por la matriz. Esta absorción conduce a la formación y estiramiento de fibrillas en el camino de la propagación de la fractura, resultando en el despegue de la fase dispersa de la matriz (Mazidi et al. 2018; Reghunadhan et al. 2018; Sun et al. 2018). El efecto de fibrilación es más notable en el caso de la concentración más alta de LLDPE, ya que el número y la apariencia de las fibras cambian de la mezcla 2575 a la mezcla 7525.

En el caso de la mezcla 5050, el mecanismo de deformación fue diferente del explicado anteriormente, y se describe en la Figura 4-29 (b). En esta morfología co-continua, la fase PP falla de una manera más frágil, mientras que el LLDPE presenta una deformación fibrilar. Entonces, la respuesta macroscópica y la resistencia dependen de la trayectoria de la fisura y de los componentes que encuentre en su camino. Ésta es la razón de la dispersión observada tanto en el comportamiento a la fractura como en el parámetro de tenacidad a la fractura obtenido para la mezcla 5050. Aparentemente, una distribución más fina y uniforme de partículas de PP como la de la mezcla 7525, favoreció la cavitación de la matriz y la fibrilación, lo que no ocurrió para la morfología co-continua de la mezcla 5050.

En el caso del LLDPE puro, se observó mayor fibrilación y grupos de fibras muy estirados (Figura 4-28). Se sabe que el inicio y el crecimiento de la fisura en el polietileno se producen a través de la formación y consecutiva ruptura de una zona de *crazes* justo delante del vértice de la fisura (Brown 1991; Duan and Williams 1998). Las deformaciones plásticas localizadas, el inicio y la coalescencia de microhuecos y, por último la formación y rotura de fibrillas, son responsables de conducir este proceso de deformación (Kroon et al. 2018).

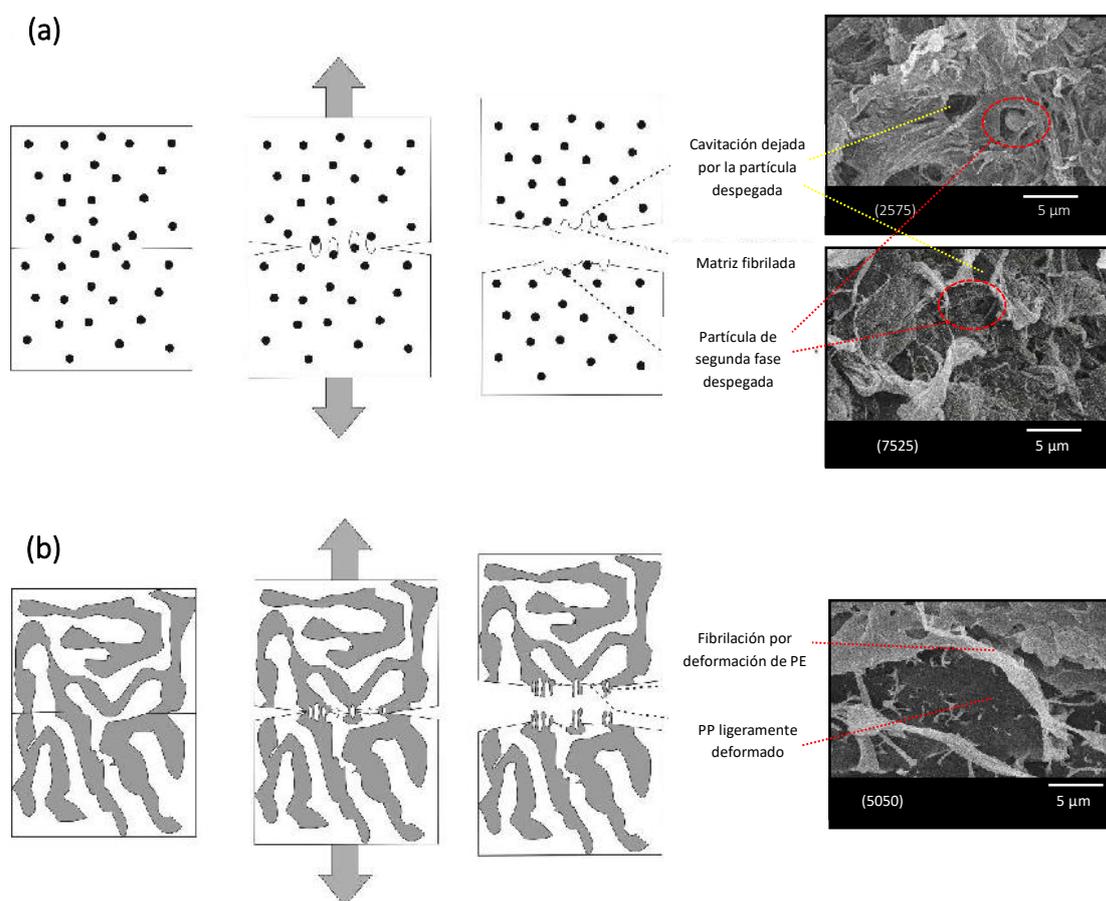


Figura 4-29. Esquema de los mecanismos de deformación y fractura propuestos para (a) mezclas 7525 y 2575; (b) mezcla 5050.

4.5.3. Determinación de la tenacidad

4.5.3.1. Comportamiento con inestabilidad dúctil

En base a las observaciones mencionadas previamente, el parámetro J_C (Ecuación 2.5) fue seleccionado como el enfoque de la Mecánica de Fractura para evaluar la tenacidad de los materiales que mostraron un comportamiento con inestabilidad dúctil y transición dúctil-frágil (PP y 2575). En el caso del PP puro, el cálculo del parámetro J_C en el punto de inestabilidad fue directo. Sin embargo, para la mezcla 2575, el punto de inestabilidad se tomó como el punto donde se inicia la caída abrupta de la carga, debido a las grandes diferencias observadas en las curvas por estar en el rango de transición dúctil-frágil. Además, se tuvo en cuenta que el comportamiento dúctil en este caso, responde sólo a la elongación de la piel, y no a una deformación en el volumen completo de la probeta. Los valores de J_C obtenidos para ambos materiales se muestran en la Tabla 4-5.

Tabla 4-5. Parámetros de resistencia a la propagación inestable de fisura para el PP puro y la mezcla 2575.

<i>Material</i>	<i>Posición en la placa inyectada</i>	<i>J_c (KJ/m²)</i>
PP	DF	35.9 ± 5.0
	DTF	33.3 ± 5.7
	WL	26.2 ± 3.3
2575	DF	18.0 ± 2.7
	DTF	14.5 ± 2.0
	WL	8.5 ± 4.3

Los valores de J_c fueron similares para las muestras en las direcciones de carga DF y DTF, con un valor más bajo en el caso de muestras WL. Este resultado era esperado, ya que la zona de la línea de soldadura es generalmente más débil debido al bajo entrelazamiento de las moléculas poliméricas (Lu et al. 2004). Este efecto fue más notorio en la mezcla 2575 debido a la morfología compleja desarrollada durante el moldeo por inyección. La presencia de dominios alargados de segunda fase paralelos a la línea de soldadura (ver Figura 4-4) actúan como concentradores de tensión agudos. La línea de soldadura puede causar una disminución dramática de las propiedades mecánicas, especialmente para las mezclas de polímeros, donde la morfología es mucho más compleja que la del polímero puro. La presencia de una línea de soldadura para piezas moldeadas se ha denominado el "talón de Aquiles" de las mezclas de polímeros. Es por ésto que la resistencia mecánica de las mezclas está determinada por la morfología de la línea de soldadura (Lu et al. 2004).

4.5.3.2. Comportamiento post-fluencia.

El comportamiento a la fractura del LLDPE puro y las mezclas 5050 y 7525 se caracterizó mediante el método del Trabajo Esencial de Fractura (EWF), que pertenece a la Mecánica de Fractura Post-Fluencia. El método se encuentra descrito y detallado en la sección 2.3.8.4 del *Capítulo 2*. Según Martínez et al. (2009), el EWF es estrictamente aplicable sólo al comportamiento de fractura post-fluencia, mientras que para la

formación de cuello y desgarro secuencial, deben cumplirse otros requisitos sugeridos por el Comité ESIS TC-4.

Uno de los requisitos anteriormente mencionado consiste en que el material debe presentar fluencia completa en el ligamento antes de la propagación estable de la fisura. Además, debe cumplirse la condición de similitud geométrica de las curvas carga-desplazamiento para las diferentes longitudes de ligamento. Este requisito asegura que la propagación de la fisura ocurre bajo condiciones de tensión similares, a pesar de las diferentes longitudes de ligamentos. La Figura 4-30.a y b valida la aplicabilidad del método para la mezcla 7525 y el LLDPE puro. La mezcla 5050, en cambio, no cumple con el requisito de similitud geométrica de las curvas por completo (Figura 4-30.c). Ésto es una primera indicación de que el parámetro w_e no se puede extraer de la manera tradicional en este caso (Karger-Kocsis and Mouzakis 1999).

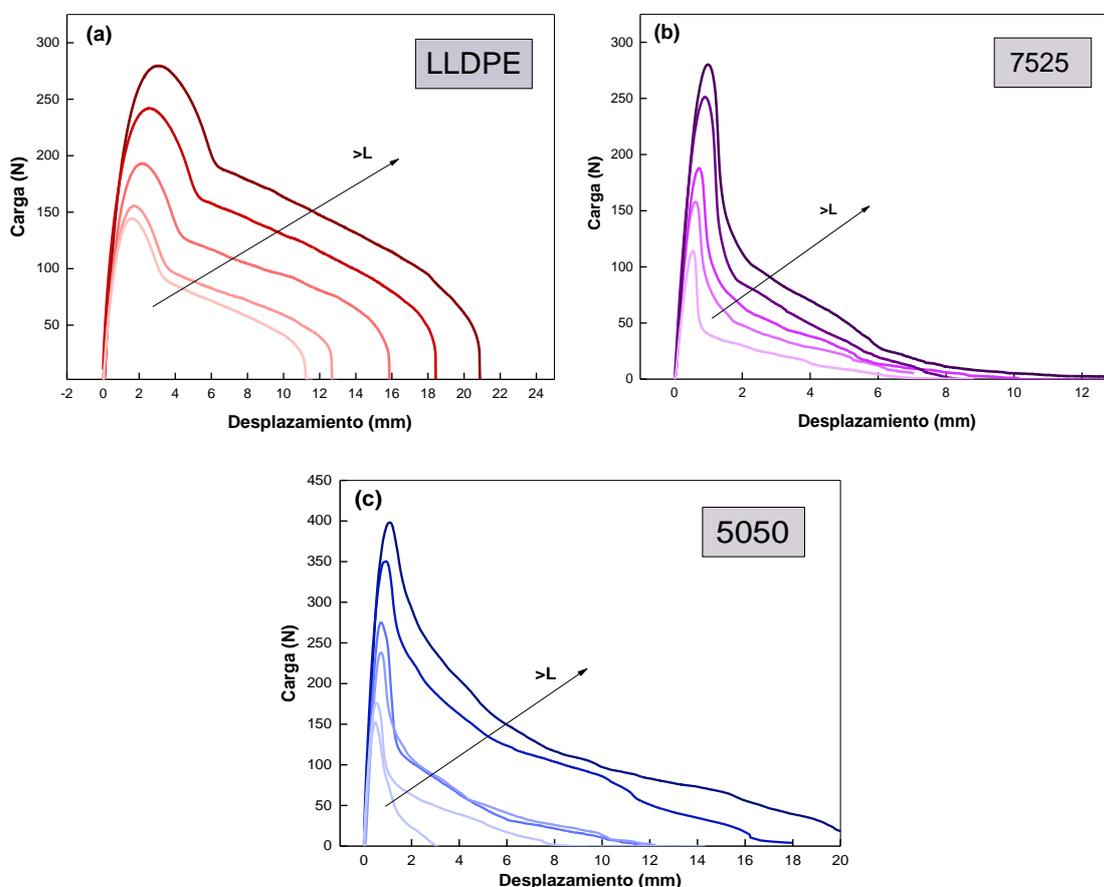


Figura 4-30. Similitud entre curvas carga-desplazamiento para LLDPE y las mezclas 7525 y 5050, obtenidas para diferentes ligamentos.

Sin embargo, como las curvas de la mezcla 5050 presentaron similitud geométrica hasta el máximo, fue posible aplicar el enfoque de la partición de energía introducido por Mouzakis et al. (2001). A pesar que el LLDPE puro y la mezcla 7525 mostraron similitud geométrica en las curvas carga-desplazamiento y cumplieron con los requisitos antes mencionados, se decidió aplicar el enfoque de la partición de energía también a dichos materiales con el fin de compararlos con la mezcla 5050.

Para garantizar que las pruebas del EWF se realizaran en condiciones de tensión plana, se aplicó el criterio propuesto por Clutton (Clutton 2000). De acuerdo con este protocolo, se eliminaron los valores en los que la tensión máxima quedaba afuera de los límites entre $0.9 \sigma_m$ y $1.1 \sigma_m$ (sección 2.3.8.4 del Capítulo 2).

En la Figura 4-31 se grafican los valores de tensión máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) en función de la longitud del ligamento (L). Se puede observar un aumento de $\sigma_{m\acute{a}x}$ para ligamentos más cortos, lo que refleja un cambio en el estado tensional. Estos datos fueron eliminados del análisis del EWF. Además, también se excluyeron los datos para los cuales la tensión máxima era superior a $1.1\sigma_m$ o inferior a $0.9\sigma_m$, posiblemente debido a una propagación prematura de la fisura o simplemente a errores experimentales. De esta forma, la metodología del EWF se aplicó a los datos restantes.

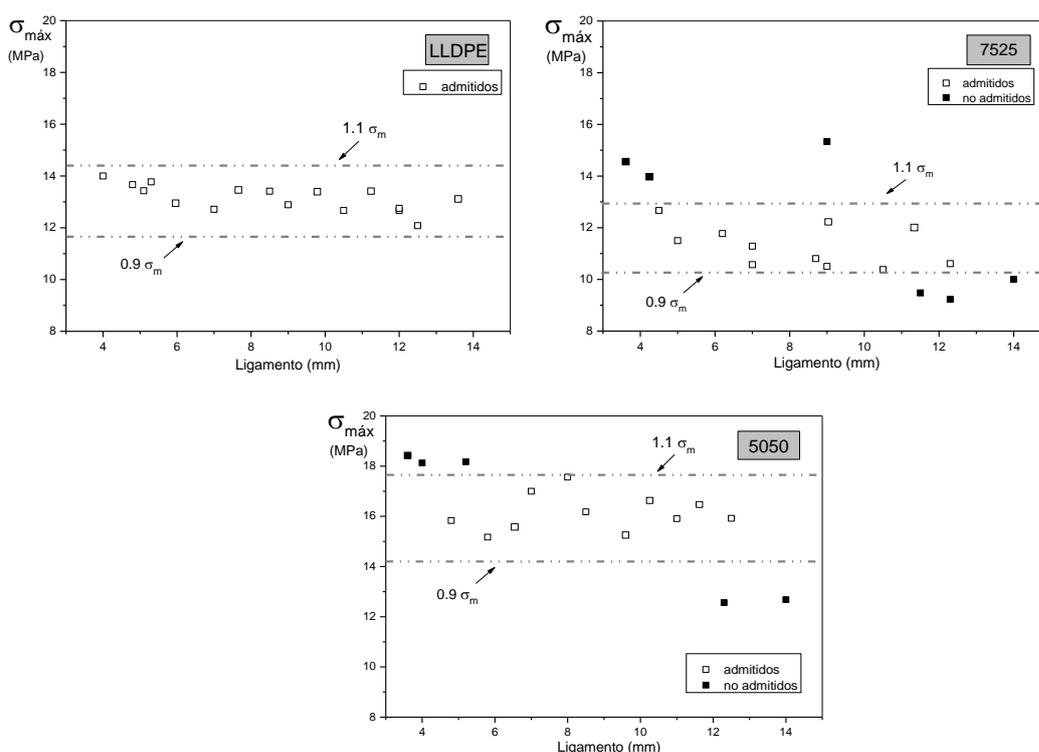


Figura 4-31. Tensión máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), en función de la longitud del ligamento (L) para LLDPE y las mezclas 7525 y 5050 en la dirección de flujo.

Se calcularon los valores del trabajo específico de fluencia ($w_{f,y}$) de cada material para las diferentes longitudes de ligamento, tal como se describió en la sección 2.3.8.4. del *Capítulo 2*. Los datos fueron graficados en función de L , como se muestra en la Figura 4-32, y se ajustaron linealmente de acuerdo con la Ecuación 2.4 utilizando el método de mínimos cuadrados.

Los parámetros de fractura obtenidos se resumen en la Tabla 4-6. El trabajo esencial específico de fluencia ($w_{e,y}$) representa la resistencia al inicio de la propagación de la fisura y la pendiente de la curva w_f vs. L , es decir $\beta w_{p,y}$, está relacionada con la resistencia a la propagación de la fisura. El primer parámetro depende de la estructura inicial del material y el segundo se ve fuertemente afectado por los reordenamientos estructurales inducidos por la tensión aplicada (Karger-Kocsis and Mouzakis 1999).

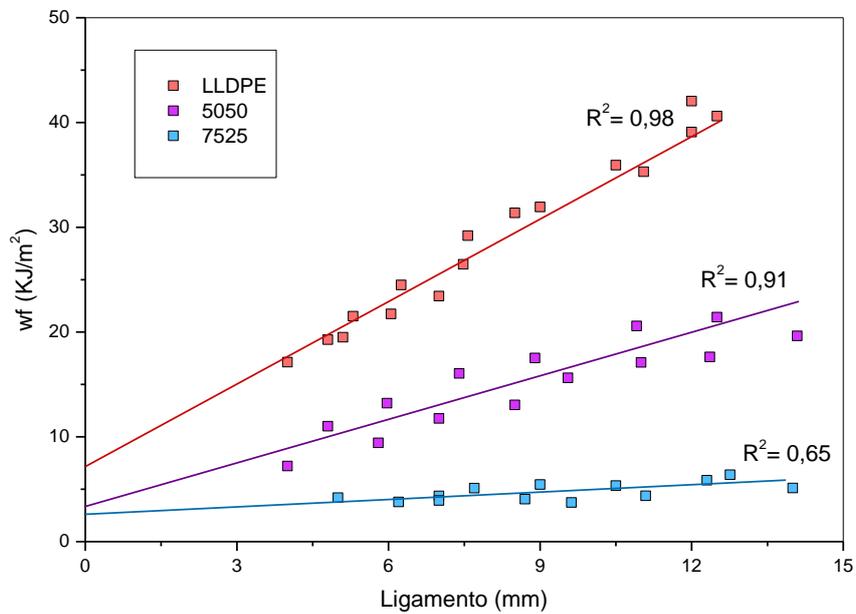


Figura 4-32. Trabajo total específico de fractura (w_f) en función de la longitud del ligamento (L), luego de realizar la partición de energía; para LLDPE y las mezclas 7525 y 5050 en la dirección de flujo (DF).

Tabla 4-6. Parámetros de fractura para las muestras LLDPE, 7525 y 5050 en las diferentes direcciones de carga.

<i>Material</i>	<i>Dirección de carga</i>	$w_{e,y}$ (KJ/m ²)	$Bw_{p,y}$ (MJ/m ³)
LLDPE	FD	5.2 ± 1.0	2.9 ± 0.1
	TFD	3.3 ± 1.4	3.1 ± 0.2
	WL	4.0 ± 1.7	2.6 ± 0.2
7525	FD	2.9 ± 0.6	0.2 ± 0.1
	TFD	1.4 ± 0.5	0.3 ± 0.1
	WL	0.7 ± 1.2	0.2 ± 0.1
5050	FD	3.3 ± 1.7	1.4 ± 0.4
	TFD	1.5 ± 1.2	0.7 ± 0.1
	WL	-	-

Para una dada dirección de carga, las mezclas 7525 y 5050 exhibieron valores del parámetro de iniciación $w_{e,y}$ similares, y además, ambos valores resultaron menores que el valor del LLDPE puro. Las mezclas binarias entre LLDPE y PP presentaron un alto grado de incompatibilidad y limitada adhesión interfacial, por lo que existe una baja transferencia de carga entre las fases. Además, las partículas actúan como concentradores de tensión, promoviendo la creación de defectos y un camino para la propagación de fisuras (Haghnegahdar et al. 2017). La adición de 25% de PP tuvo un impacto no sólo en el trabajo esencial sino también en el trabajo no esencial de fractura. El LLDPE puro presentó un mayor trabajo plástico, mientras que la mezcla 7525 falló con una formación mínima de zona plástica, considerando que el término βw_p fue cercano a cero. En las muestras de LLDPE, las cadenas se despliegan y se estiran antes de la ruptura y la propagación de grietas, produciendo una gran zona de deformación (Mouzakis and Karger-Kocsis 1999; Peres et al. 2014). En la mezcla 7525, la fase minoritaria funcionó como concentrador de tensiones, facilitando la formación de defectos y suministrando un camino más fácil para la fisura, lo que restringió su capacidad de deformación en masa y, por lo tanto, la formación de una zona plástica mayor. Además, la mezcla 5050 exhibió un valor de propagación más alto. Esta mezcla presentó una estructura co-continua, y la formación de estas estructuras puede otorgar a las mezclas de polímeros un buen equilibrio entre rigidez y tenacidad (Potschke and Paul 2003; Utracki 1998). Se han observado grandes valores de propagación cuando la falla no se limita al plano de fractura

y se extiende en el volumen (Karger-Kocsis 2000b). Ésto puede haber sucedido en la mezcla 5050, debido a la estructura co-continua capaz de transferir la carga a volúmenes mayores. Por último, la gran dispersión en la energía total podría atribuirse a la poca repetitividad de este mecanismo en todas las muestras.

Al variar la ubicación en la probeta dentro de un mismo material, todos los materiales (LLDPE y las mezclas 7525 y 5050) mostraron una resistencia a la iniciación ($w_{e,y}$) en la dirección del flujo (FD) mayor que en la dirección transversal al mismo (DTF). Esta anisotropía podría explicarse por la formación de una estructura cristalina orientada debido a las fuerzas de flujo durante el llenado del molde, lo que da como resultado un aumento de la tenacidad cuando la dirección de carga coincide con la dirección de orientación de las moléculas. La aplicación de una tensión perpendicular a la dirección de orientación da como resultado un valor de tenacidad menor (Karger-Kocsis 2000b).

4.5.3.3. Influencia de la composición en la resistencia a la fractura

El término del trabajo esencial de fractura, w_e y el parámetro J_C son formalmente equivalentes entre sí en condiciones puras de tensión plana, como fue demostrado por Cotterell et al. (1982) y Mai and Powell (1991), por lo que el parámetro w_e también representa la tenacidad del material. Sin embargo, aún existen algunas objeciones a esta equivalencia a pesar de que ha sido comprobada experimentalmente para múltiples materiales (Mai and Powell 1991; Saleemi and Nairn 1990; Wu and Mai 1996).

El trabajo esencial de fractura se determina por regresión lineal y separa la energía absorbida en la zona de proceso de la disipada en la zona plástica, por lo que no determina la energía en el inicio de la propagación de la grieta, sino el valor de la resistencia al avance de la grieta una vez que ésta ya empieza a propagarse. En cambio, el valor de J_C , se determina al inicio de la grieta, por lo que el espesor inicial es mayor que al final del proceso de fractura. Además, el parámetro J_C incorpora términos extrínsecos como el trabajo plástico desarrollado alrededor de la zona de la entalla, que no se reflejan en el valor de w_e . Sin embargo, a medida que las probetas son más delgadas (menores a 2 mm de espesor), estas diferencias se minimizan, y entonces w_e y J_C pueden ser considerados equivalentes (Pardoen et al. 2002).

En la Figura 4-33 se representan en el mismo gráfico los parámetros de fractura w_e y J_c . Sin embargo, por lo argumentos antes mencionados, no se intenta hacer una comparación directa entre ellos, sino entre las mezclas donde se aplicó la misma metodología.

Se observa claramente que los valores de resistencia a la fractura para todas las mezclas fueron inferiores a los valores correspondientes a los constituyentes puros. Ésto se debe principalmente a la gran incompatibilidad entre el LLDPE y el PP. El parámetro J_c representa la resistencia a la propagación inestable de fisura, y la adición de 25% de LLDPE a PP hace que este valor sea 50% más bajo que para el PP puro. Se puede hacer una observación similar para el parámetro w_e es decir, las mezclas 5050 y 7525 presentaron un valor inferior al del LLDPE puro. La adhesión interfacial débil fue responsable de crear múltiples concentradores de tensión que facilitaron un camino para la propagación de la fisura.

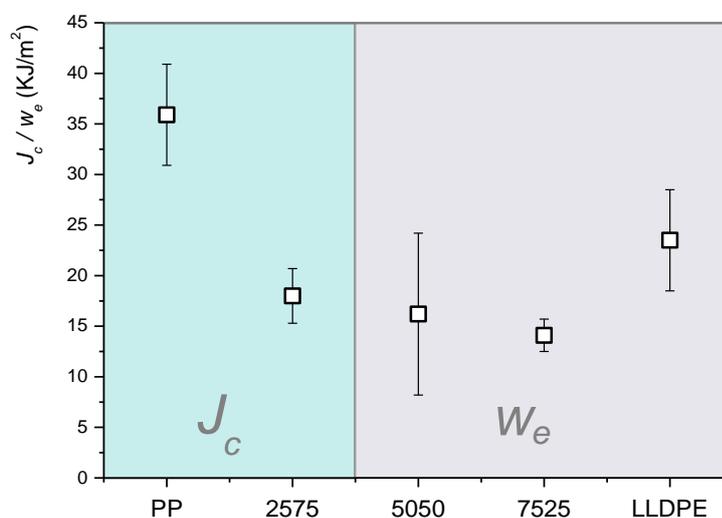


Figura 4-33. Tenacidad a la fractura vs. Composición, según los diferentes enfoques de la Mecánica de Fractura aplicados.

4.6. Correlación entre microestructura y comportamiento mecánico

El desempeño mecánico de una mezcla de polímeros está determinado principalmente por la cristalinidad, la morfología y las propiedades interfaciales. Un aumento en la cristalinidad induciría un módulo de Young más alto con una deformación a la rotura menor. A su vez, cuando se obtienen partículas pequeñas, se logra una mejor

adhesión con la matriz debido a un aumento en el área interfacial (Li et al. 2000). Las propiedades interfaciales dependen del grado de compatibilidad y son responsables de la transferencia eficiente de la tensión entre las fases (Sharma and Socrate 2009).

Las mezclas LLDPE/PP compatibilizadas obtenidas en este trabajo presentaron un mayor módulo y tensión de fluencia que el LLDPE puro. La adición de una pequeña cantidad (25% en peso) de PP dió como resultado un efecto de refuerzo del LLDPE. La presencia de una segunda fase más rígida, provocó un aumento en los parámetros de módulo y tensión de fluencia, de alrededor del 50%.

El rol de la adhesión entre fases también es evidente cuando se analiza el comportamiento general en tracción. En las mezclas estudiadas, la adhesión observada fue suficiente para lograr una buena transferencia de carga a bajos niveles de deformación, pero insuficiente para mantener la deformación a cualquier velocidad de tracción, tanto en condiciones de impacto como en las condiciones de fractura cuasi-estáticas.

Otro factor que se ha demostrado que influye en el comportamiento de las propiedades mecánicas, es el tamaño de las inclusiones de segunda fase. La mezcla 2575 presentaba partículas más pequeñas que la mezcla 7525 y exhibió un alargamiento a la rotura ligeramente superior que las otras mezclas. El tamaño de las partículas de segunda fase se determina por parámetros de procesamiento, entre otros factores. Por ejemplo, cambiar el perfil de temperatura durante el procesamiento puede modificar la relación de viscosidad relativa y, por lo tanto, el tamaño del dominio, y como consecuencia, el comportamiento mecánico (Clemons 2010). Una ventaja de agregar un compatibilizante es que tiende a estabilizar la morfología y reducir la variabilidad de la microestructura de la mezcla. Estas variables, es decir, el compatibilizante y las variables de procesamiento, parecen ser las razones por las cuales los valores de propiedades mecánicas obtenidos en esta tesis fueron diferentes de los valores reportados por otros autores (Sharma and Socrate 2009; Yang et al. 2003b).

La mezcla 5050, con una morfología co-continua, presentó el peor desempeño en tracción. Cuando se aplicó una mayor velocidad de carga en tracción (pruebas de impacto) se encontró en el régimen de transición dúctil-frágil, y a baja velocidad de carga en tracción exhibió la menor deformación a la rotura. Ésto se debe a que hay un máximo de incompatibilidad de mezclas cuando ambos componentes están presentes en su

contenido máximo (Épinat, Trouillet-Fonti, and Sotta 2018; Jose et al. 2004), debido al fenómeno de coalescencia. A medida que aumenta el contenido de la fase dispersa, las partículas van incrementando su tamaño debido al fenómeno de recombinación (probabilidad de colisión). Si el contenido de la fase dispersa disminuye, la probabilidad de colisión de las partículas y la recombinación también lo hacen (González-Nuez et al. 2001; Jose et al. 2004; Van Puyvelde et al. 2006).

4.7. Conclusiones

La caracterización microestructural y morfológica mostró que las mezclas analizadas presentan sistemas bifásicos. Sin embargo, cada composición conduce a microestructuras diferentes, las mezclas 7525 y 2575 presentaron morfología particulada y la mezcla 5050 desarrolló una estructura de tipo co-continua. Además, se observó una disminución en el grado de cristalinidad del LLDPE debido a la obstrucción generada por el PP ya cristalizado.

Respecto a las propiedades mecánicas estudiadas, el comportamiento en tracción de los materiales se vio afectado significativamente por la composición de la mezcla y estuvo directamente relacionado con la morfología de la misma. Además, se observaron diferentes comportamientos mecánicos, que variaron de dúctil a frágil en condiciones de carga tanto cuasi-estáticas como dinámicas.

Se encontraron leves diferencias en el comportamiento a la fractura para las distintas ubicaciones de las muestras dentro de la pieza inyectada, siendo la línea de soldadura la zona más débil. Además, se observaron diferentes comportamientos mecánicos en las pruebas de impacto y fractura que variaron de acuerdo con el porcentaje relativo de cada componente en la mezcla.

En base a los resultados obtenidos se seleccionó la mezcla 7525 para trabajos posteriores, por presentar el comportamiento más confiable. Es decir, se descartaron las mezclas 5050 y 2575 por encontrarse en el régimen de transición dúctil-frágil en los ensayos de impacto en tracción y fractura, respectivamente.

La mezcla 7525 se utilizó como mezcla matriz para aplicar diferentes estrategias con el fin de optimizar las propiedades mecánicas en tracción, impacto y fractura. En los próximos capítulos se analiza la modificación de la mezcla con partículas de caucho

provenientes de neumáticos fuera de uso (*Capítulo 5*), y se realiza una manipulación de la morfología por medio de estirado en caliente (*Capítulo 6*).

Capítulo 5

Capítulo 5 MEZCLAS CON PARTÍCULAS DE CAUCHO

En este capítulo se presenta una caracterización completa de materiales ternarios LLDPE/PP/GTR con diversas proporciones relativas de partículas de caucho de tres tamaños diferentes. El objetivo fue seleccionar una composición de mezcla con el comportamiento térmico/mecánico más confiable, para ser utilizada en piezas inyectadas. Este capítulo se centra en la relación entre la morfología del material ternario y el comportamiento mecánico, y en el desempeño a la fractura en condiciones cuasi-estáticas.



5.1. Materiales utilizados y método de procesamiento

Se preparó una mezcla con la relación másica LLDPE/PP 75/25 de material virgen, compatibilizada con 3% en peso del compatibilizante basado en LLDPE (MB4) para ser utilizada como matriz de un compuesto ternario. El contenido de compatibilizante y la matriz fueron elegidos en base a los resultados previos, presentados en los *Capítulos 3 y 4*, respectivamente. Todas las mezclas se realizaron utilizando los materiales detallados en la sección 2.1 del *Capítulo 2*.

Se incorporaron partículas provenientes de caucho reciclado (GTR), descritas en la sección 2.2 *Capítulo 2*. Las partículas GTR presentaban 3 rangos de tamaño diferentes: <300 μm , 300-500 μm , y 500-800 μm . Todas las partículas se incorporaron en tres porcentajes diferentes: 5, 10 y 15% en peso. La Tabla 5-1 resume las mezclas estudiadas.

Tabla 5-1. Nombre y composición de los materiales ternarios.

Nombre	Partículas GTR		
	<300 μm	300-500 μm	500-800 μm
5 GTR 300	5		
10 GTR 300	10		
15 GTR 300	15		
5 GTR 300-500		5	
10 GTR 300-500		10	
15 GTR 300-50		15	
5 GTR 500-800			5
10 GTR 500-800			10
15 GTR 500-800			15

Los gránulos de LLDPE y PP se mezclaron en seco en un contenedor y luego fueron mezclados en estado fundido por medio de una extrusora de doble tornillo *Doble Argentina L 25/30* (Laboratorio de Compuestos Termoplásticos, INTEMA). Las partículas se adicionaron por medio de un dosificador. El perfil de temperatura aplicado a las diferentes zonas, entre la tolva y cabezal, fue T: 170 180 190 190 200 200 °C, y se utilizó una velocidad rotacional de tornillo de 80 rpm.

En una etapa posterior, las mezclas extruidas y peletizadas se moldearon por inyección a 210°C, en una inyectora *Multiplast 10T* (Laboratorio de Materiales, INTEMA). El molde utilizado permite obtener placas circulares de 80 mm de diámetro y 2 mm de espesor (Figura 5-1). En este caso se utilizó un molde sin línea de soldadura para no introducir una variable adicional. Para evitar la adhesión del material se aplicó a las caras de la matriz metálica, desmoldante siliconado en aerosol cada 10 ciclos. Se utilizó un perfil de temperatura en la inyectora igual a T=190 200 210°C y el molde a temperatura ambiente (23°C). Los parámetros restantes se mantuvieron iguales a la etapa anterior (*Capítulo 4*).

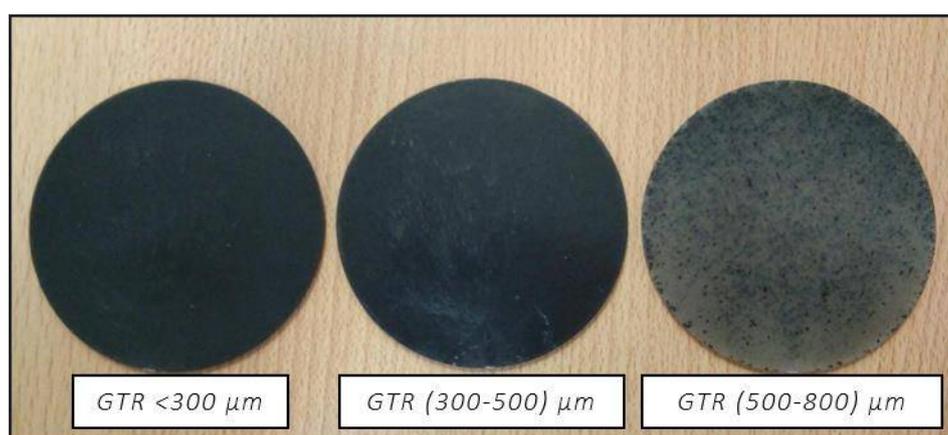


Figura 5-1. Discos inyectados con las mezclas 5%GTR con diferentes tamaños de partícula.

5.2. Caracterización general

5.2.1. Caracterización morfológica

La morfología de las superficies transversales de las placas fracturadas de manera frágil por inmersión en nitrógeno líquido se observó por SEM. Las micrografías correspondientes se muestran en la Figura 5-2. En dicha imagen sólo se exhiben las mezclas con partículas GTR de diferentes tamaños.

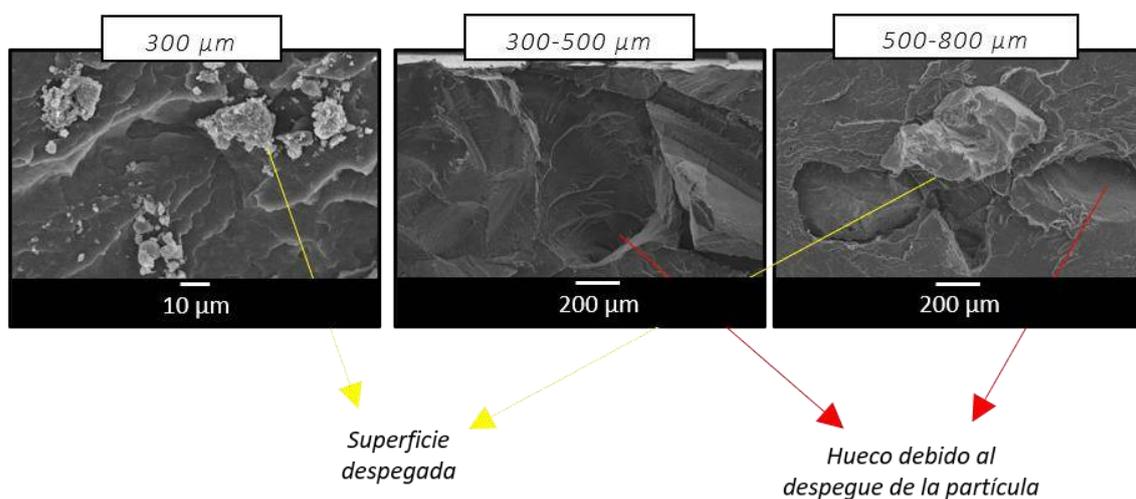


Figura 5-2. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de mezclas LLDPE/PP con partículas GTR.

La matriz presentó una superficie rugosa, prácticamente idéntica a las de las mezclas sin partículas del *Capítulo 4*. La morfología de la matriz no se vió perturbada por la incorporación de las partículas debido a la baja compatibilidad entre el LLDPE, el PP y las partículas elastoméricas (Sonnier et al. 2007).

En la Figura 5-2 se aprecia un desprendimiento de las partículas de la matriz como consecuencia de la incompatibilidad y la falta de adhesión interfacial (Lievana 2005; Sonnier et al. 2007). También es posible observar grandes huecos dejados por el desprendimiento de partículas GTR durante la crio-fractura (Magioli et al. 2010). Las partículas más pequeñas (<300 μm), además, mostraron algunos dominios aglomerados, como se observa en la Figura 5-2.

5.2.2. Caracterización microestructural

Se realizó un análisis de XRD con el fin de estudiar la estructura cristalina de los diferentes materiales. Los difractogramas según tamaño de partícula se muestran en la Figura 5-3. Los polímeros de la mezcla matriz no se vieron afectados por la incorporación de partículas GTR. El LLDPE y el PP cristalizaron en celdas ortorrómbica y monoclinica, respectivamente (Furukawa et al. 2006; Wu et al. 2005). Por lo tanto, se observan los picos de difracción característicos del PP en los ángulos de dispersión $2\theta =$ de 14.2° (110),

17.1° (040), 18.6° (130) y 21.9° (-131/311); y los picos característicos de los cristales de LLDPE en 21.4 (110) y 23.7 (200) (Borovanska et al. 2012; Jin et al. 2015).

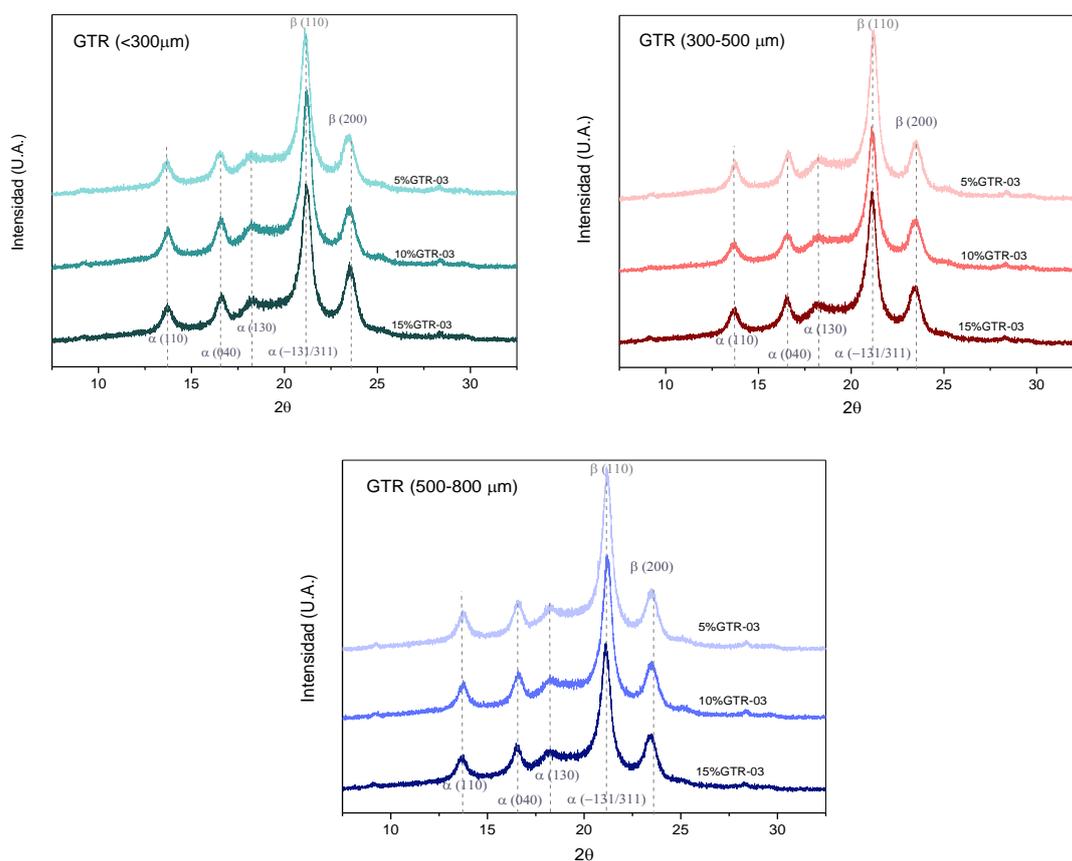


Figura 5-3. Difractogramas de rayos X para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.

5.2.3. Caracterización térmica

La caracterización térmica de los materiales se realizó mediante DSC aplicando las condiciones de ensayo detalladas en la sección 2.3.4 del *Capítulo 2*. La Figura 5-4 muestra los termogramas obtenidos para las piezas inyectadas de los materiales con GTR en todos los porcentajes y tamaños estudiados, durante el primer calentamiento. Para poder visualizar más claramente, y poder realizar una comparación, se agregó a cada grafico la endoterma de la mezcla LLDPE/PP 75/25 sin partículas en líneas punteadas.

En las endotermas de las mezclas estudiadas es posible observar dos temperaturas de fusión, correspondientes a cada componente de la matriz, independientemente del porcentaje de partículas en la mezcla. Las fases de LLDPE y PP

exhibieron temperaturas de fusión de 124 y 166°C, respectivamente. Estos valores resultaron iguales a los presentados por la matriz sin partículas.

Los polímeros semicristalinos se distinguen de otros materiales por tener rangos de fusión en lugar de una temperatura de fusión discreta. Estos rangos son consecuencia de los diferentes espesores de las lamelas encontradas en los cristales. Entonces, por ejemplo, cuanto más anchos son los picos, mayor dispersión se encuentra en el tamaño de los cristales (Peacock 2000). La variación en la temperatura de comienzo y finalización del rango de fusión es un aspecto que también fue observado en los materiales ternarios con GTR, como un indicativo de la interacción entre la matriz y las partículas (Grigoryeva et al. 2005). En los materiales estudiados en esta etapa (Figura 5-4) no se observaron variaciones respecto a los rangos de temperatura anteriormente mencionados.

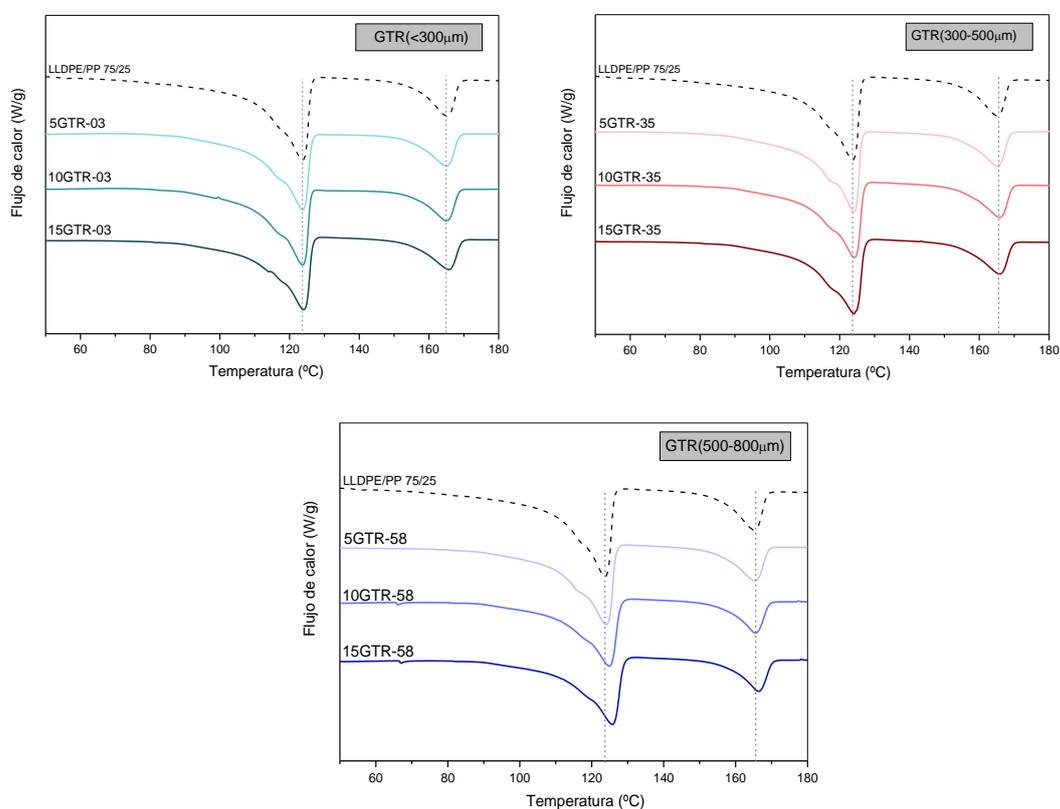


Figura 5-4. Termogramas de calentamiento para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.

A partir de las entalpías de fusión para la mezcla LLDPE/PP 75/25 con diferentes porcentajes y tamaños de partícula, y utilizando la Ecuación 2.1 de la sección 2.3.4 del

Capítulo 2, fue posible obtener el grado de cristalinidad (X_c) de las fases de LLDPE y PP en las mezclas ternarias.

En la Figura 5-5 se presenta la cristalinidad de cada fase en función del contenido de partículas. La cristalinidad del LLDPE y del PP se mantuvo constante independientemente del tamaño de partícula. Si bien se observaron pequeñas variaciones en la cristalinidad de LLDPE y PP, dichos cambios se encontraban dentro del error experimental.

En base a todos los resultados mencionados anteriormente, se puede decir que el tamaño y el porcentaje de partículas no tuvieron influencia en la temperatura de fusión de las fases de LLDPE y PP de la matriz, como tampoco en la estructura cristalina (o transiciones térmicas) ni en la cantidad de cristales formados (Sonnier et al. 2006). Ésto se debe a la incompatibilidad entre los materiales (Magioli et al. 2010). Los resultados obtenidos evidenciaron que no se formaron enlaces entre la matriz termoplástica y las partículas, manteniendo la movilidad de las cadenas y permitiendo formar los mismos cristales que en ausencia de partículas (Tolstov et al. 2007).

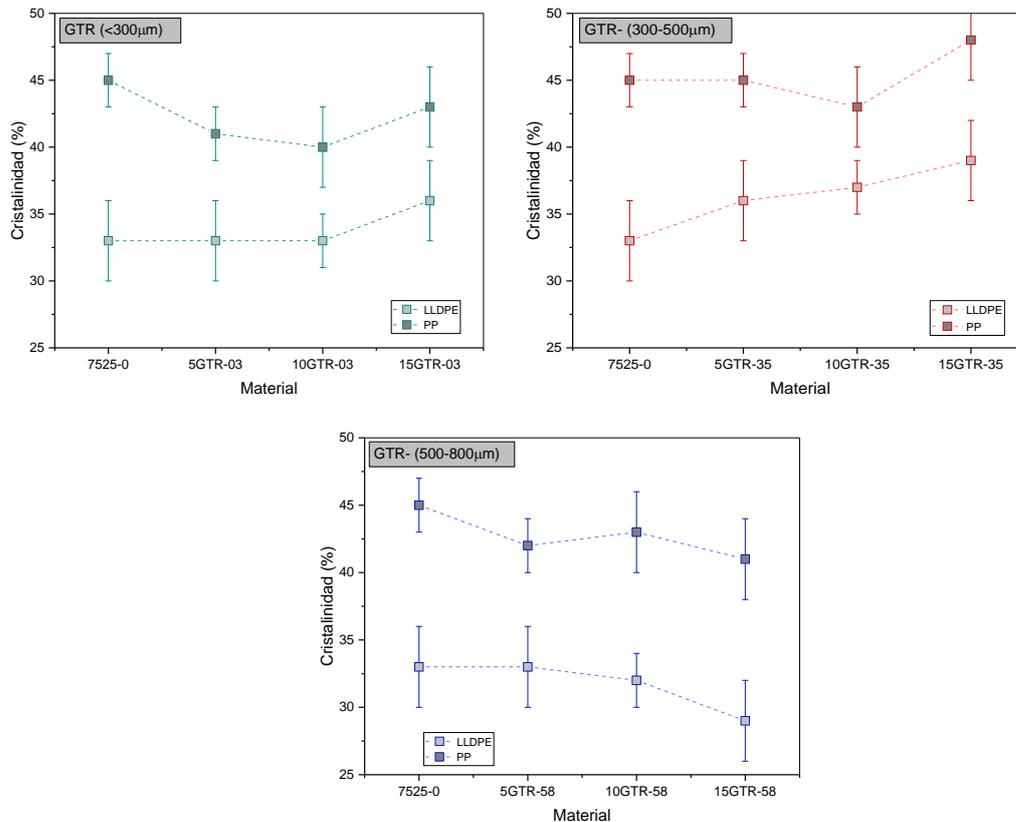


Figura 5-5. Variación del porcentaje de cristalinidad de las fases de LLDPE y PP en los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.

Resultados similares fueron hallados por otros autores, que no observaron modificaciones en las temperaturas de fusión de la matriz, ya sea PE o PP, ni en el porcentaje de cristalización de las mismas con el agregado de partículas de caucho (Grigoryeva et al. 2005; Magioli et al. 2010; Sonnier et al. 2007). Al mismo tiempo, existen estudios con resultados opuestos a los hallados en este trabajo. La principal diferencia se halla en el porcentaje de partículas utilizado. Estos estudios abarcaron composiciones con rangos entre 30 y hasta 70% de polvo GTR, encontrando pequeñas modificaciones en la temperatura de fusión de la matriz (alrededor de 3°C), variaciones en el porcentaje de cristalinidad (disminuciones del 10%) y un fuerte efecto negativo (alrededor del 200%) sobre las propiedades mecánicas en tracción (módulo de Young y resistencia a la tracción) (Magioli et al. 2010; Sonnier et al. 2007).

5.3. Comportamiento mecánico

Mediante ensayos de tracción uniaxial se estudió el efecto de la incorporación de partículas GTR a la matriz de LLDPE/PP 75/25. Los ensayos se llevaron a cabo según se detalló en el apartado 3.3 del *Capítulo 2*. Las probetas tipo halterio se extrajeron de las placas inyectadas en la dirección de flujo. En la Figura 5-6 se muestran las curvas tensión-deformación obtenidas para las distintas mezclas con diferentes tamaños de partícula. Nuevamente con fines comparativos, se graficó la curva de tracción típica de la mezcla binaria LLDPE/PP 75/25.

Los materiales ternarios estudiados mostraron diferentes niveles de ductilidad. Las curvas tensión-deformación presentaron un punto de fluencia bien definido (máximo en la curva) seguido por una caída en la carga que representa el ablandamiento por deformación. Durante esta etapa, se observó la formación de cuello y desgarro dúctil en las probetas como consecuencia de la unión entre *crazes*, es decir, la interconexión de los mismos.

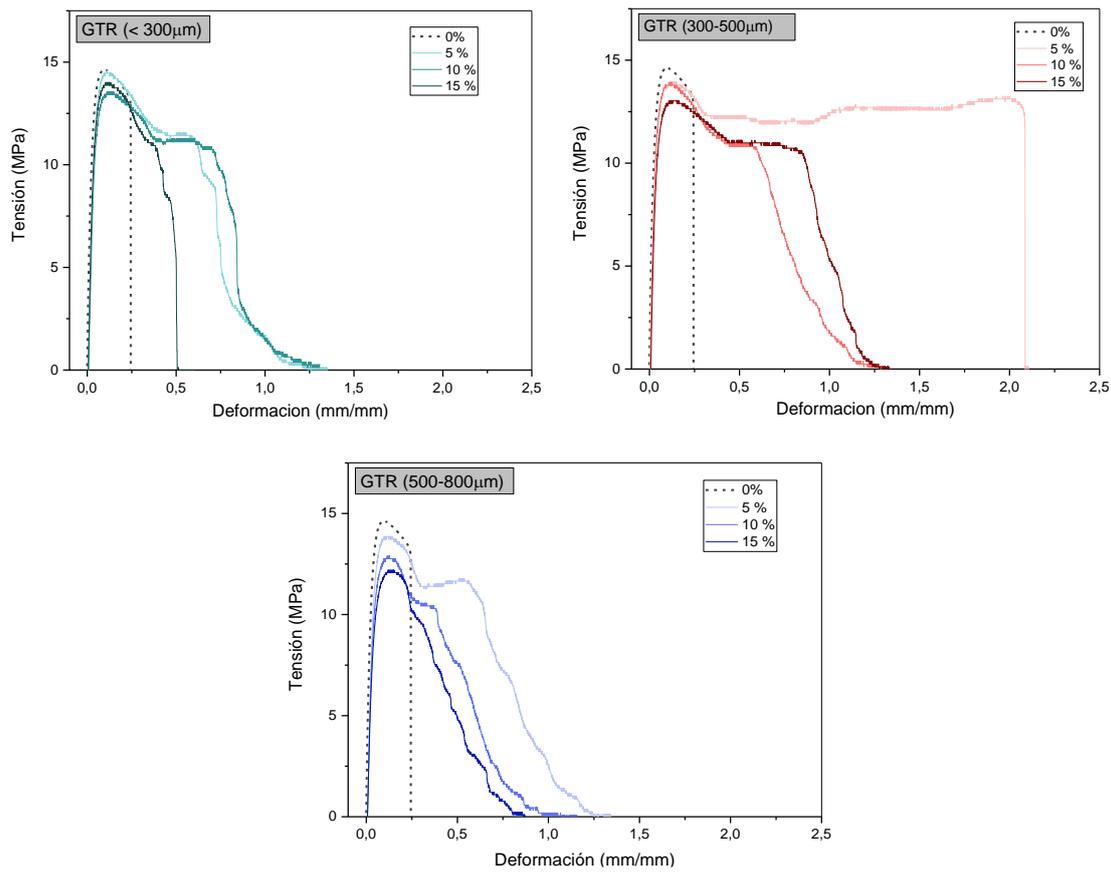


Figura 5-6. Curvas tensión-deformación para materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.

Los parámetros determinados a partir de las curvas de tracción (módulo de Young, tensión de fluencia y elongación a la rotura) se resumen en la Tabla 5-2. Para una mejor comprensión y visualización de las tendencias, los parámetros se presentan también en gráficos de barras 3D en función del porcentaje y tamaño de partícula (Figura 5-7, 5-8 y 5-9).

Tabla 5-2. Propiedades mecánicas en tracción para materiales ternarios LLDPE/PP/GTR.

Material	Módulo de Young E (MPa)	Tensión de Fluencia σ_f (MPa)	Elongación a rotura ϵ_b (mm/mm)
Matriz 7525	608 ± 22	13.0 ± 0.3	0.8 ± 0.5
5 GTR 03	396 ± 35	13.4 ± 0.4	1.0 ± 0.3
10 GTR 03	360 ± 30	12.7 ± 0.3	1.2 ± 0.3
15 GTR 03	453 ± 28	11.8 ± 0.3	0.6 ± 0.1
5 GTR 35	482 ± 37	12.7 ± 0.7	2.2 ± 0.5
10 GTR 35	411 ± 50	12.7 ± 0.3	1.0 ± 0.3
15 GTR 35	394 ± 40	11.5 ± 0.2	1.2 ± 0.1
5 GTR 58	435 ± 39	12.8 ± 0.5	1.4 ± 0.5
10 GTR 58	417 ± 39	10.7 ± 0.4	0.8 ± 0.1
15 GTR 58	411 ± 40	10.7 ± 0.4	0.8 ± 0.1

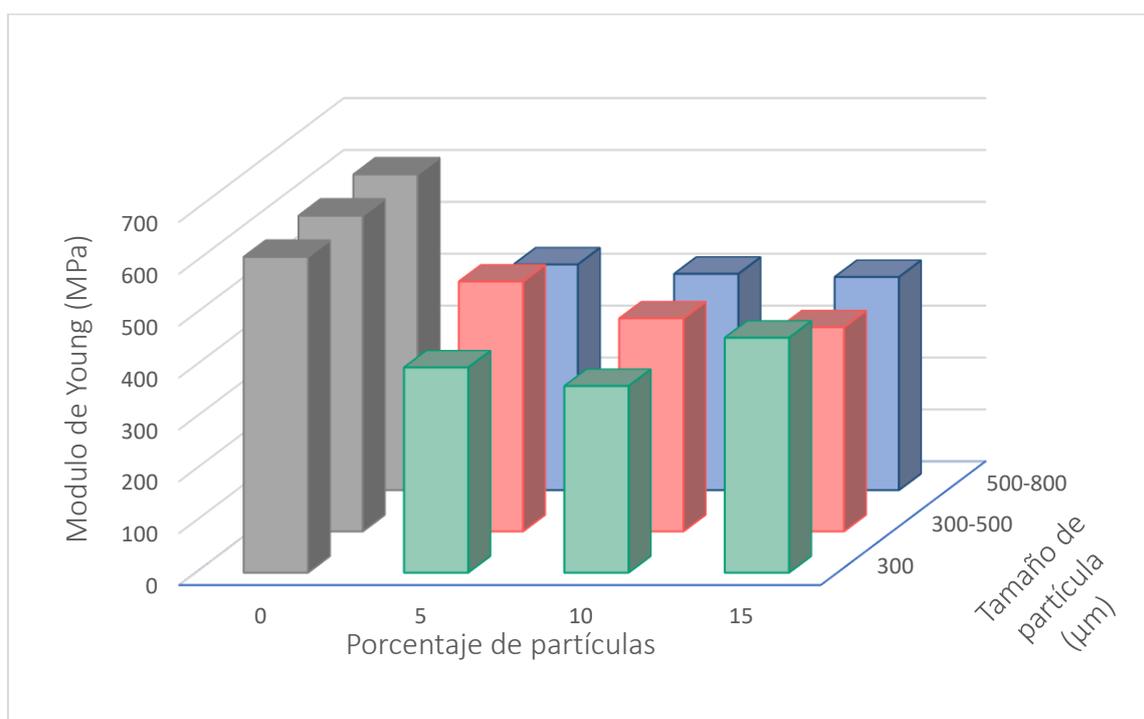


Figura 5-7. Módulo de Young para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partícula.

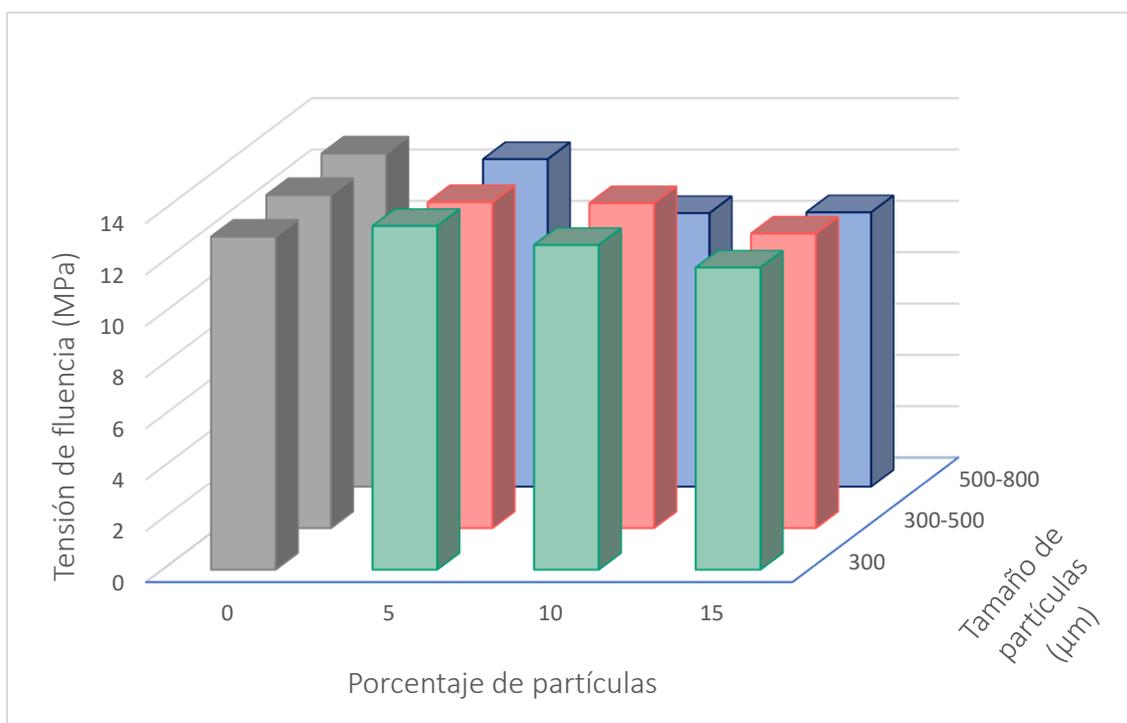


Figura 5-8. Tensión de fluencia para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partícula.

El agregado de las partículas de goma condujo a una disminución de la rigidez y de la resistencia a la tracción, como era de esperar, sin un efecto significativo ni del tamaño de partícula ni del porcentaje de las mismas dentro de los rangos analizados. Esta disminución de los parámetros de tracción también fue observada por otros autores y se atribuye a la propia naturaleza elastomérica de las partículas y/o a la mala adhesión interfacial entre las mismas y la matriz (Magioli et al. 2010; Meszaros et al. 2008; Oliphant and Baker 1993; Sonnier et al. 2007), como se vió en las imágenes de SEM. En las micrográficas de las superficies crio-fracturadas de los materiales (presentadas previamente en la Figura 5-2) se evidenció la mala adhesión y el despegue de las partículas de la matriz.

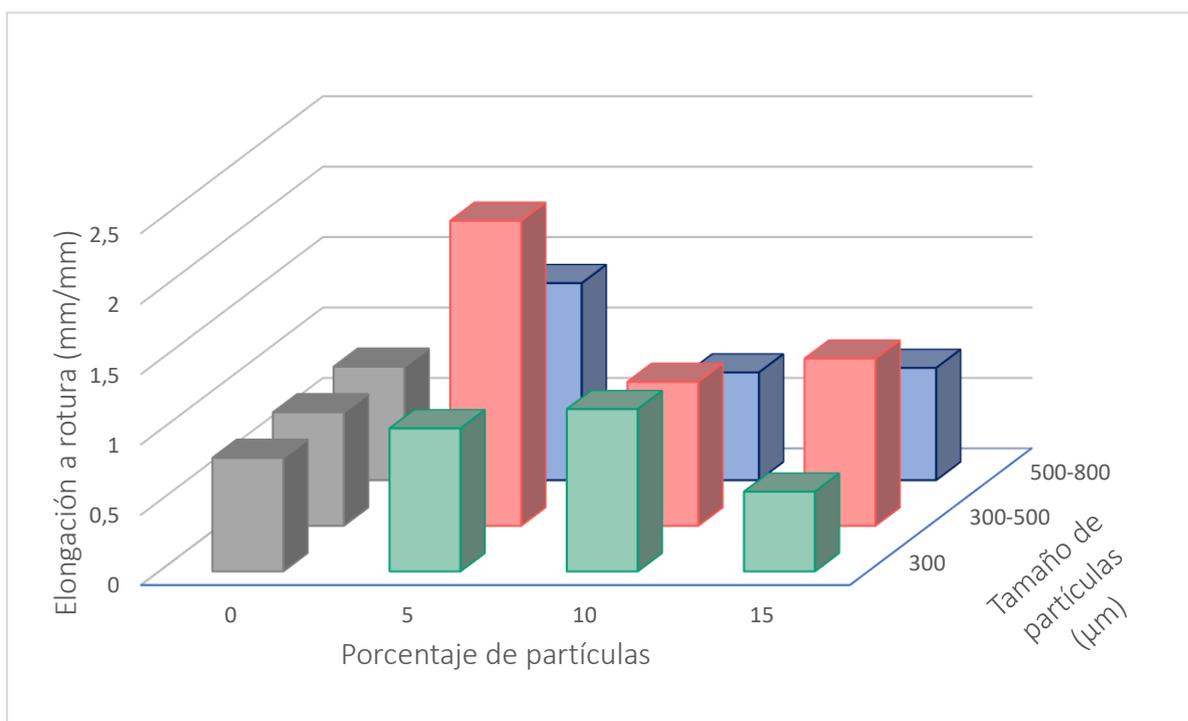


Figura 5-9. Elongación a rotura para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partícula.

Los valores de deformación a la rotura alcanzados por los materiales ternarios fueron mayores o iguales al valor presentado por la matriz sin partículas. Este aumento fue aún más notorio en la mezcla con 5% de partículas de tamaño intermedio (300-500 μm), para las que el aumento en la deformación a la rotura alcanzó valores de 175%. Este incremento de ductilidad puede explicarse debido a que para bajos porcentajes de partículas, la posibilidad de aglomeración disminuye, siendo más fácil la dispersión uniforme de las mismas. Al mismo tiempo, las partículas más pequeñas tienen mayor posibilidad de aglomerarse, y las más grandes, actúan como defectos que generan la falla prematura del material (Bartczak et al. 1999; Sonnier et al. 2007).

5.4. Comportamiento a la fractura

5.4.1. Condiciones de sollicitación cuasi-estáticas

Con el objetivo de evaluar la resistencia a la fractura de los materiales ternarios, se cortaron probetas con geometría de doble entalla de tracción DDENT de las placas inyectadas en la dirección de flujo.

Las curvas típicas carga-desplazamiento obtenidas durante ensayos exploratorios de fractura con una relación $a/W=0.5$ se muestran en la Figura 5-10. A modo de ejemplo se exhiben las curvas correspondientes a los sistemas con partículas de menor tamaño ($<300\mu\text{m}$) en sus tres porcentajes, aunque los mismos también fueron realizados para los materiales con partículas de tamaño de $300-500\mu\text{m}$ y $500-800\mu\text{m}$. En la misma figura se insertaron las imágenes de daño macroscópico de las probetas ensayadas.

Todos los materiales presentaron un comportamiento dúctil con propagación estable de fisura y no se observaron diferencias relevantes entre los distintos sistemas, es decir, a medida que variaba la concentración o el tamaño de partícula. En el inserto de las probetas ensayadas de la Figura 5-10 se observa claramente la aparición de una zona emblanquecida por deformación plástica. El desarrollo del daño de la probeta se inició por un redondeo de la grieta que creció hasta carga máxima, seguido de la formación de cuello y propagación estable de la fisura.

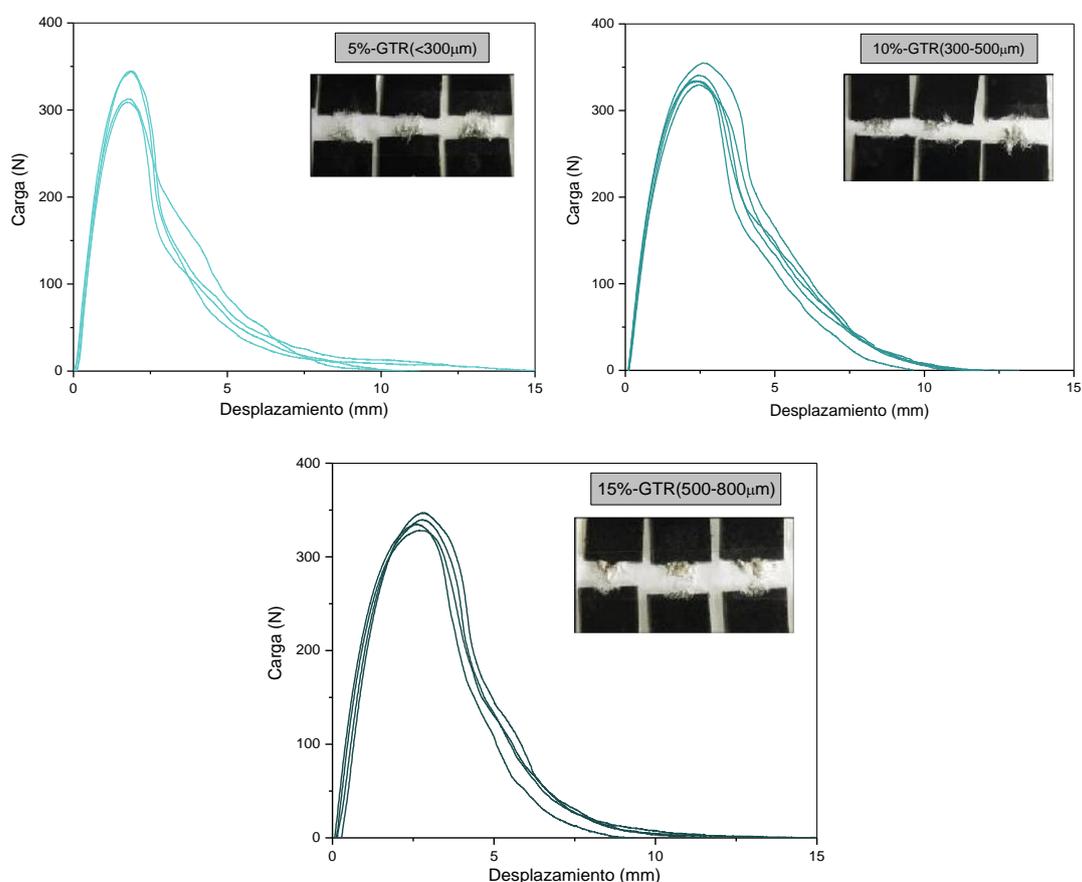


Figura 5-10. Curvas carga-desplazamiento e imágenes de daño macroscópico para mezclas ternarias LLDPE/PP/GTR con tamaño de partícula $<300\mu\text{m}$.

El comportamiento a la fractura para cada material se identificó según el aspecto de la superficie de fractura y la forma de la curva carga-desplazamiento junto con el concepto de nivel de ductilidad (*DL*).

La Figura 5-11 muestra los valores del nivel de ductilidad para los diferentes sistemas analizados. Se identificaron dos comportamientos de fractura diferentes: post-fluencia y post-fluencia con desgarro secuencial. Se observó una diferencia en el valor de *DL* para los distintos materiales, según el tamaño de partícula y la composición de la mezcla.

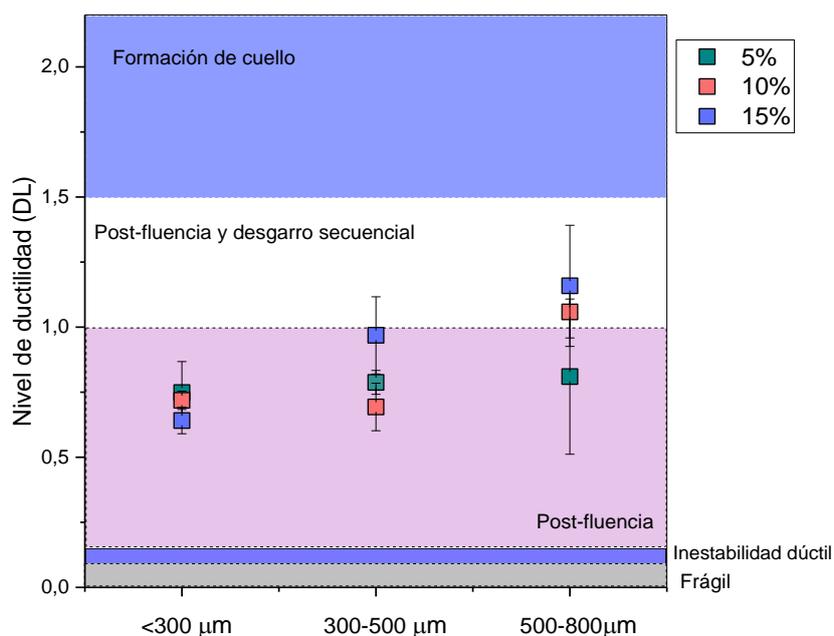


Figura 5-11. Nivel de ductilidad para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.

5.4.2. Mecanismos de deformación

El mecanismo de deformación para los materiales ternarios se puede describir a partir de las imágenes SEM de las superficies de fractura generadas durante el ensayo del EWF que se muestran en las Figura 5-12, 5-13 y 5-14. La cavitación y la deformación plástica del material de la matriz fueron las principales fuentes de disipación de energía durante la falla de los sistemas ternarios, independientemente del tamaño y del porcentaje de partículas incorporado. Las superficies de fractura de las mezclas revelaron la fase de la matriz altamente fibrilada y deformada plásticamente. Las cavidades se

generan por la separación interfacial de las partículas de caucho de la matriz, y se alargan mediante la aplicación de la carga de tracción (Haghnegahdar et al. 2017).

El despegue de las partículas de caucho alivia los campos de tensión triaxial de las partículas a estados de tensión bi y uniaxiales (Mazidi 2018). Estos estados de tensión son favorables a la fluencia y la deformación plástica del material de la matriz alrededor de las partículas dispersas. En las mezclas estudiadas en este trabajo, a este efecto se sumó también la separación temprana de los dominios de PP dispersos de la matriz circundante, facilitando sustancialmente la deformación localizada y la formación de grietas o micro-huecos dentro del material bajo carga.

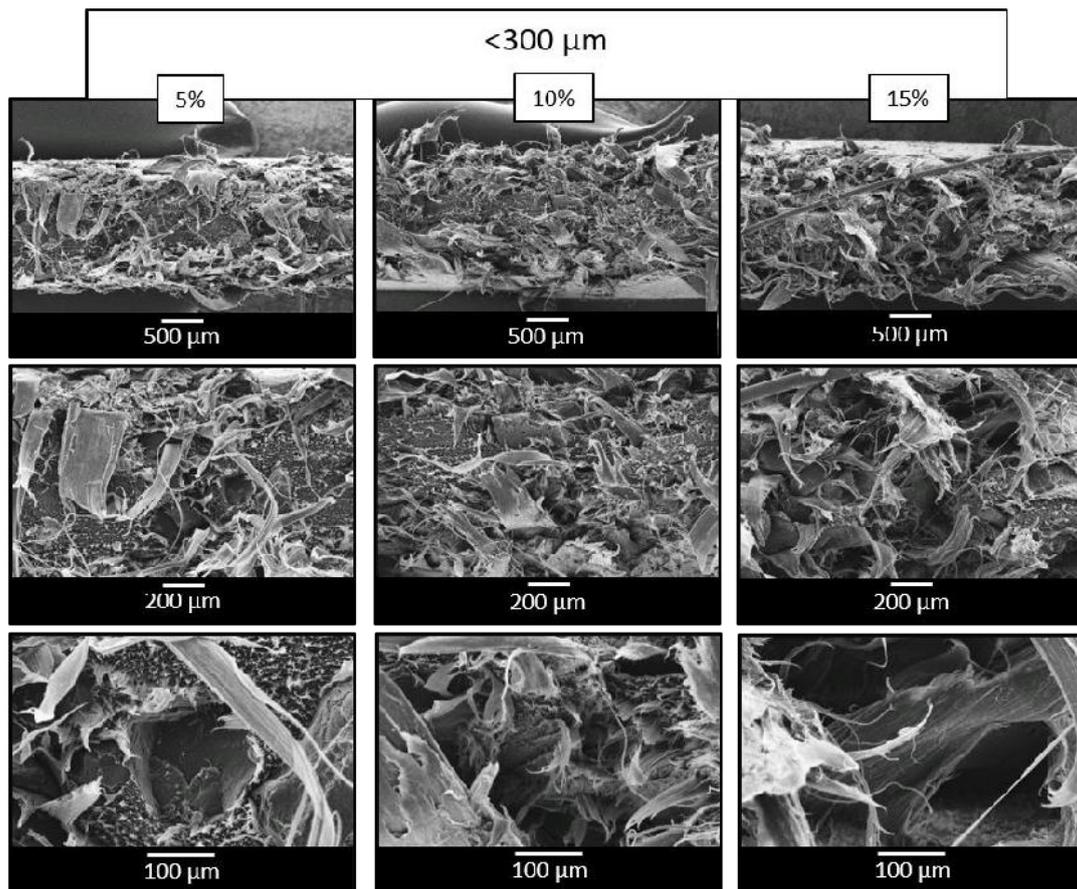


Figura 5-12. Micrografías SEM de las superficies de fractura de las mezclas LLDPE/PP 7525 con partículas $< 300 \mu\text{m}$.

Los mecanismos de aumento de tenacidad involucrados en diferentes sistemas están fuertemente influenciados por la estructura de las partículas modificadoras, lo que a su vez conduce a diferentes deformaciones micromecánicas. Ésto se debe a que la

morfología de los diferentes tipos de partículas afecta en gran medida los campos de tensión locales que desempeñan el papel principal en la activación de diferentes micro-mecanismos de absorción de energía. Las partículas modificadoras actúan como concentradores de tensión bajo cargas externas y alteran el estado tensional en la matriz polimérica alrededor de las partículas mediante cavitación interna o despegue (Kim and Michler 1998). En el caso de las mezclas ternarias analizadas en este trabajo, se observó una dispersión separada de partículas de caucho blandas y PP rígido en la matriz de LLDPE. Los efectos sinérgicos del despegue de las partículas GTR y la cavitación-desprendimiento de los nódulos de PP, con el subsiguiente crecimiento de los huecos, fueron los principales mecanismos de aumento de tenacidad en los ensayos de fractura cuasiestática, como se discute más adelante. Cabe señalar que tal como ocurrió con el despegue de las partículas de caucho, la cavitación-desprendimiento alrededor de los dominios de PP también alivió los campos de tensión concentrados en la matriz adyacente a los mismos, lo que promovió aún más la deformación por corte de la matriz circundante.

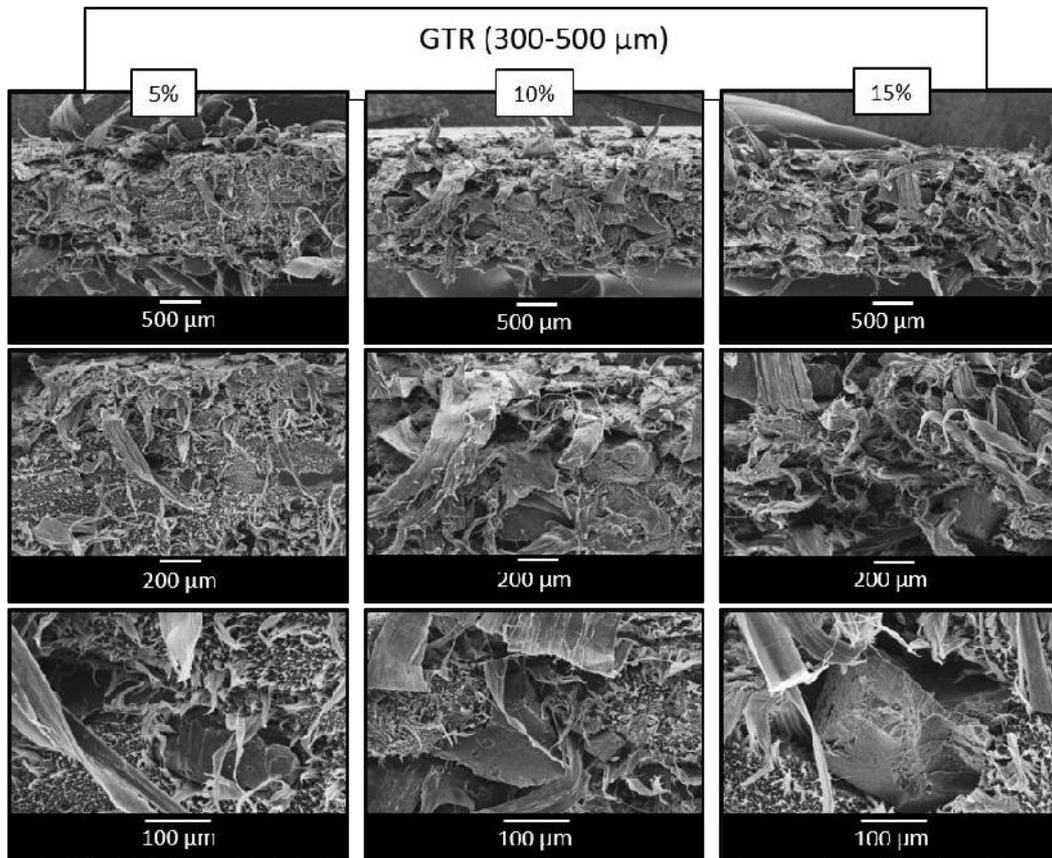


Figura 5-13. Micrografías SEM de las superficies de fractura de las mezclas LLDPE/PP 7525 con partículas de 300-500 μm .

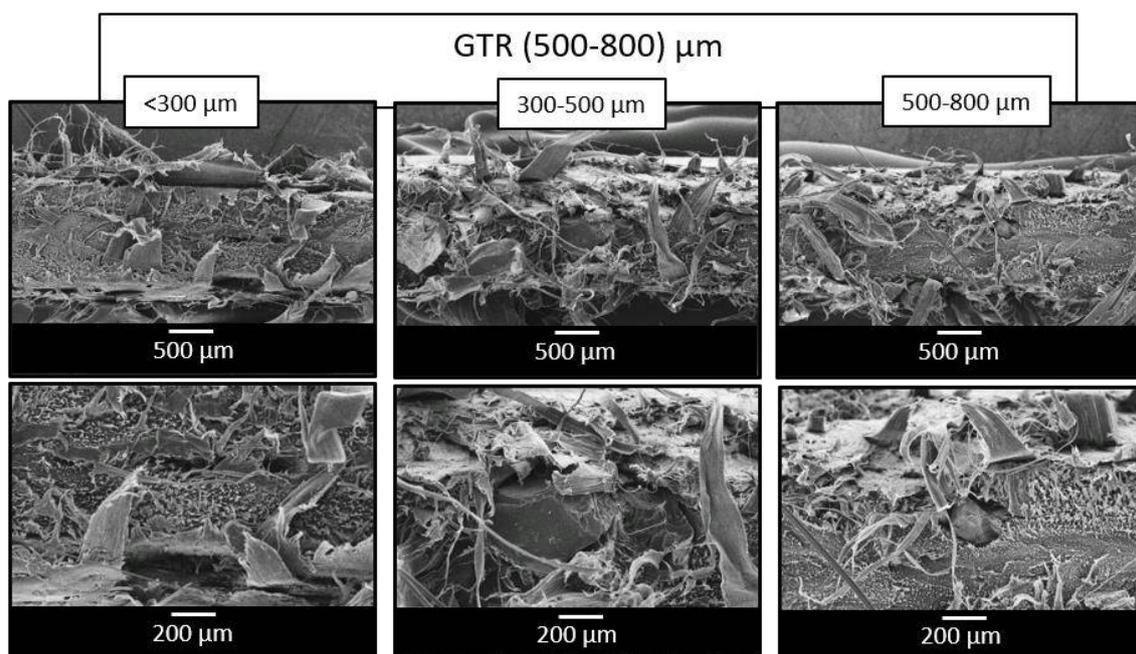


Figura 5-14. Micrografías SEM de las superficies de fractura de las mezclas LLDPE/PP 7525 con partículas de 500-800 μm .

5.4.3. Determinación de la tenacidad a la fractura

De acuerdo a los resultados de nivel de ductilidad observados, se decidió caracterizar el comportamiento a la fractura de todos los materiales ternarios mediante el método del EWF. El método se encuentra descrito y detallado en la sección 2.3.8.4 del *Capítulo 2*. Además, como se mencionó en el *Capítulo 4*, el EWF es estrictamente aplicable sólo al comportamiento de fractura post-fluencia, mientras que, para la formación de cuello o desgarro secuencial, deben cumplirse otros requisitos adicionales sugeridos por el Comité ESIS TC-4 (Clutton 2000).

El primer requisito consiste en que el material debe presentar fluencia completa en el ligamento antes de que se inicie la propagación estable de la fisura. Además, debe cumplirse la condición de similitud geométrica de las curvas carga-desplazamiento para diferentes longitudes de ligamento. De esta manera se asegura que todas las probetas se encuentren bajo el mismo estado tensional (Mouzakis and Karger-Kocsis 1999).

Desde la Figura 5-15 a la 5-17 se muestran las curvas carga-desplazamiento para las probetas con diferentes longitudes de ligamento. La carga máxima se asigna como límite de fluencia a partir del cual las grietas se propagan de manera estable hasta la fractura completa de la probeta DDENT. La forma de las curvas

carga-desplazamiento se mantuvo similar a medida que aumentaba la longitud del ligamento. Este comportamiento confirmó que el proceso de fractura fue independiente de la longitud del ligamento y la etapa de propagación de la grieta fue similar en todos los casos. Estas condiciones validaron la aplicabilidad del método del EWF para los materiales con tamaño de partícula menor e intermedio (<300 y $300-500 \mu\text{m}$). En el caso del material con partículas de mayor tamaño ($500-800 \mu\text{m}$), el requisito de similitud geométrica de las curvas no se verificó (Figura 5-17). En este caso, tampoco fue posible aplicar el método de separación de energía entre fluencia y formación de cuello (utilizado para las mezclas binarias en el *Capítulo 4*), ya que las curvas tampoco fueron similares hasta la carga máxima.

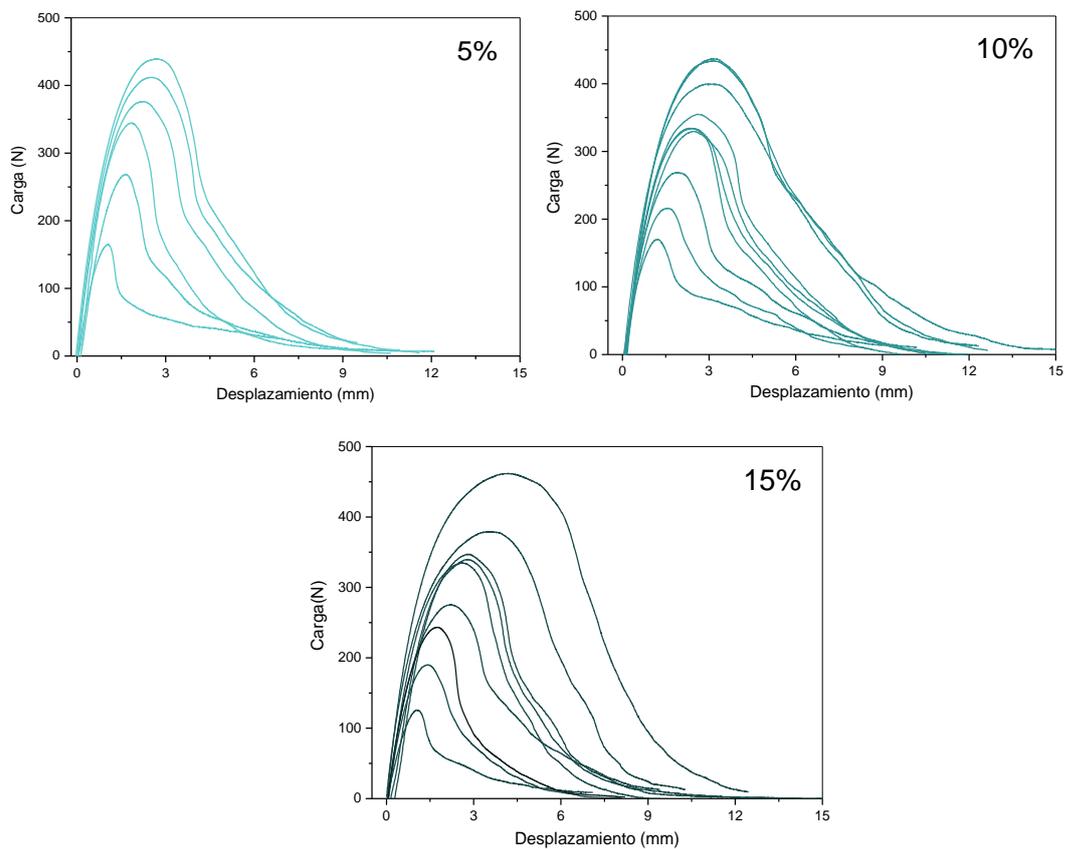


Figura 5-15. Curvas carga-desplazamiento para las mezclas con 5, 10 y 15% de partículas GTR $<300\mu\text{m}$.

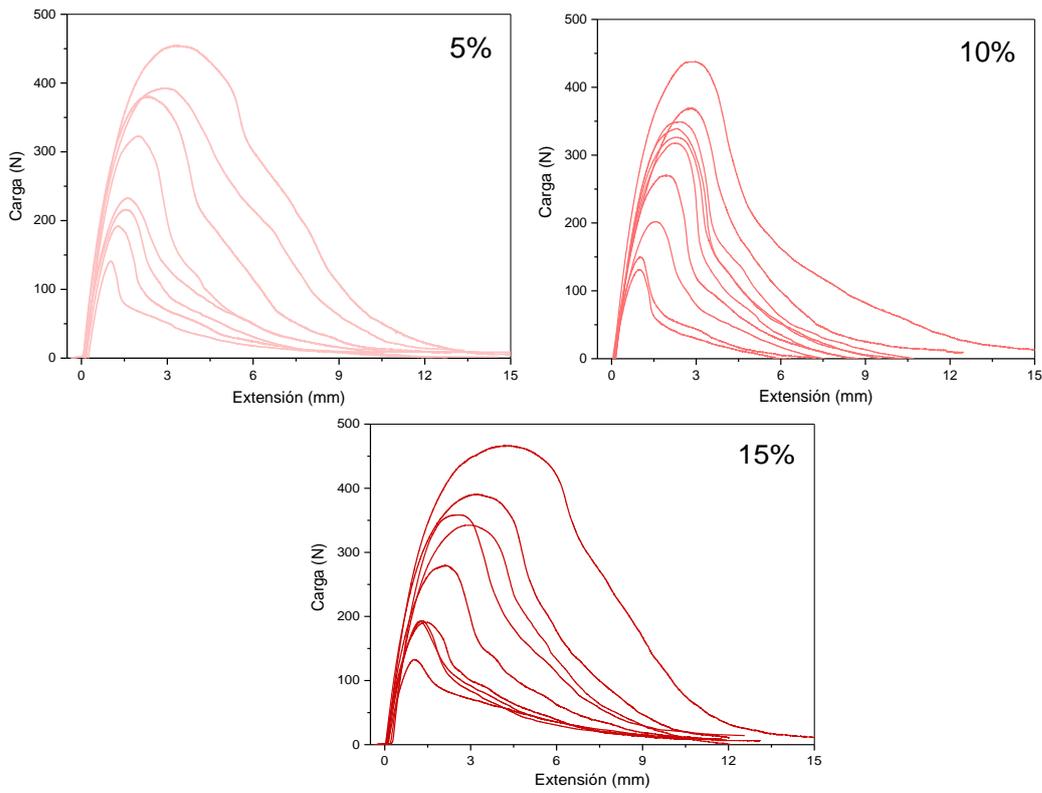


Figura 5-16. Curvas carga-desplazamiento para las mezclas con 5, 10 y 15% de partículas GTR de 300-500 μm .

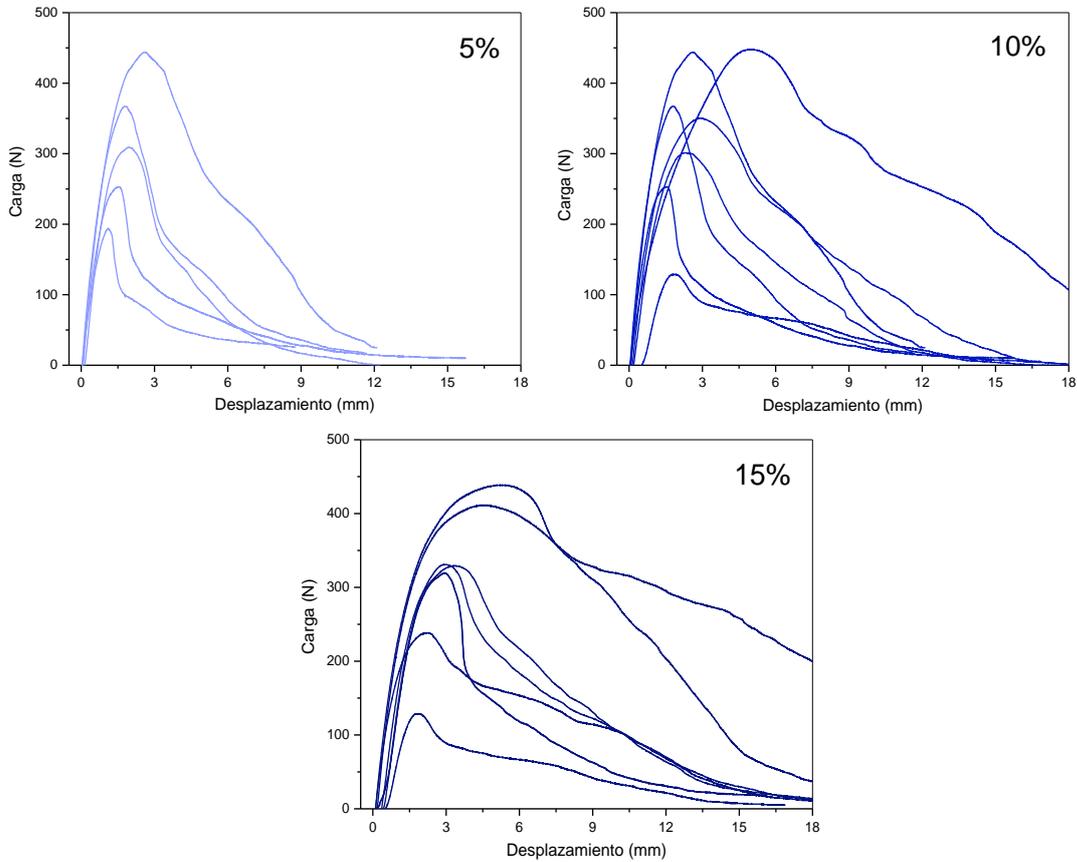


Figura 5-17. Curvas carga-desplazamiento para las mezclas con 5, 10 y 15% de partículas GTR de 500-800 μm .

Además, se aplicó el criterio de Clutton (2000) para verificar si los procesos de fractura de todas las probetas ensayadas ocurrieron en condiciones de tensión plana, uno de los requisitos fundamentales a cumplir para que sea válido utilizar el método del EWF. Los valores de tensión máxima soportada ($\sigma_{m\acute{a}x}$) en función de la longitud del ligamento (L) se muestran en las Figura 5-18 y 5-19. La mayoría de los puntos cayeron dentro de los límites entre $1.1\sigma_m$ y $0.9\sigma_m$ (siendo σ_m el valor promedio de todas las tensiones máximas soportadas) y se excluyó cualquier dato para el cual la tensión máxima hubiera quedado por fuera de estos límites, posiblemente debido a una propagación prematura de la fisura o simplemente a errores experimentales. De esta forma, la metodología del EWF se aplicó a los datos restantes.

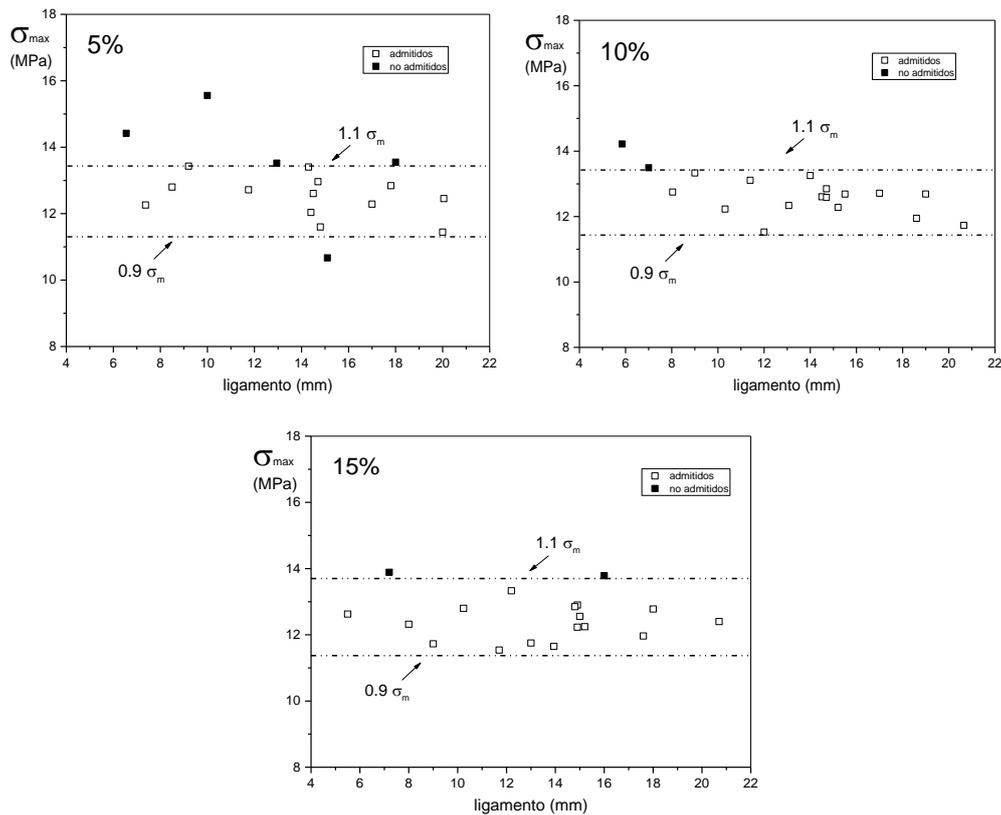


Figura 5-18. Tensión máxima soportada por el ligamento ($\sigma_{m\acute{a}x}$), en función de la longitud del ligamento (L) para materiales ternarios con 5, 10 y 15% de partículas GTR $<300\mu m$.

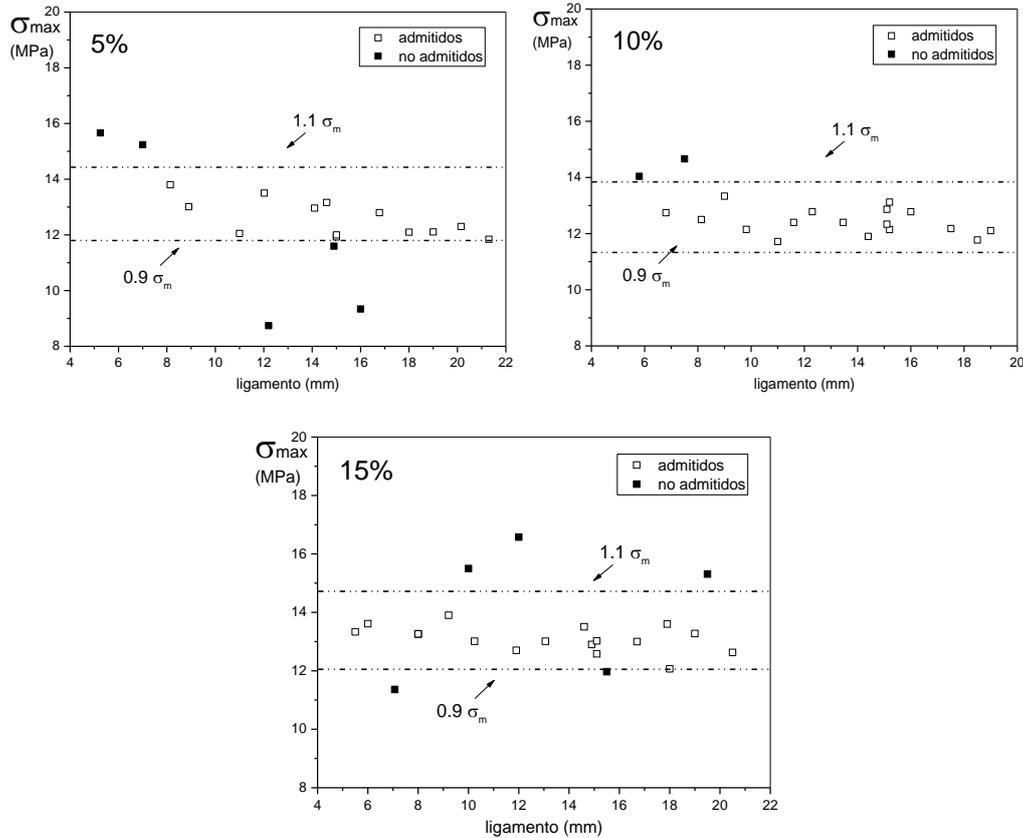


Figura 5-19. Tensión máxima soportada por el ligamento ($\sigma_{m\acute{a}x}$), en funci3n de la longitud del ligamento (L) para materiales ternarios con 5, 10 y 15% de part3culas GTR de 300-500 μm .

Luego se determinaron los valores del trabajo espec3fico de fractura (w_f) para las probetas de cada material con diferentes longitudes de ligamento, integrando las 3reas bajo las curvas carga-desplazamiento y normalizando los valores obtenidos por el 3rea transversal original de cada ligamento ($L.B$), tal como se describi3 en la secci3n 2.3.8 del *Cap3tulo 2*. Los datos fueron graficados en funci3n de L , como se muestra en la Figura 5-20 y 5-21 y se ajustaron linealmente de acuerdo con la Ecuaci3n 2.8 utilizando el m3todo de m3nimos cuadrados. Los valores de los par3metros de fractura obtenidos se resumen en la Tabla 5-3. El trabajo esencial espec3fico de fractura (w_e) representa la resistencia al inicio de la fisura y la pendiente de la curva w_f vs. L , es decir βw_p , est3 relacionada con la resistencia a la propagaci3n de la fisura. El primer par3metro depende de la estructura inicial del material y el segundo se ve fuertemente afectado por los reordenamientos estructurales inducidos por la tensi3n aplicada.

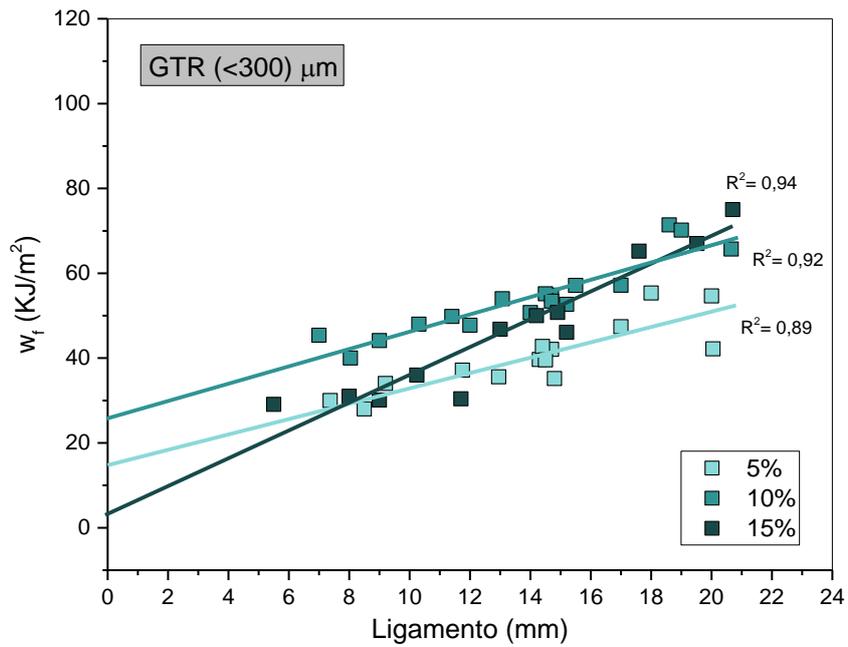


Figura 5-20. Trabajo total específico de fractura (w_f) en función de la longitud de ligamento (L); para las mezclas LLDPE/PP 75/25 con 5, 10 y 15% de partículas GTR<300 μm .

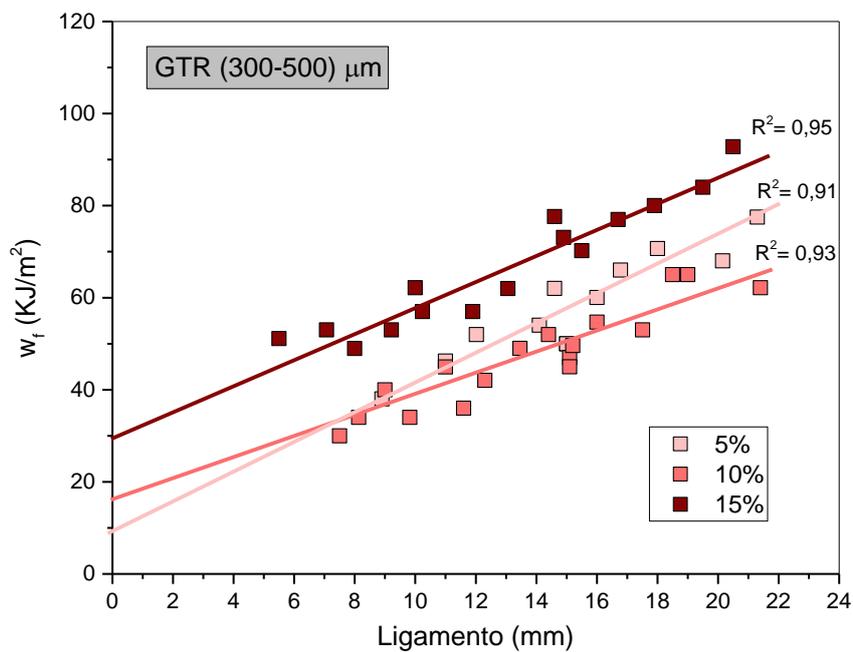


Figura 5-21. Trabajo total específico de fractura (w_f) en función de la longitud de ligamento (L); para las mezclas LLDPE/PP 75/25 con 5, 10 y 15% de partículas GTR de 300-500 μm .

Tabla 5-3. Parámetros de fractura para la matriz y los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR y 75/25/GTR con distintos porcentajes de partícula.

<i>Material</i>	<i>Porcentaje de partículas (%)</i>	<i>w_e (KJ/m²)</i>	<i>Bw_p (MJ/m³)</i>
7525	0	14.1 ± 1.6	0.6 ± 0.1
300	5	14.9 ± 5.1	1.8 ± 0.1
	10	26.0 ± 4.2	2.0 ± 0.2
	15	3.2 ± 3.0	3.3 ± 0.3
300-500	5	9.6 ± 6.1	3.2 ± 0.7
	10	16.4 ± 5.3	2.3 ± 0.4
	15	29.5 ± 4.0	2.8 ± 0.4

En general, se observó un aumento del parámetro de iniciación w_e con el contenido de partículas. Sin embargo, la incorporación de 15% de partículas GTR<300 μm provocó un brusco descenso del parámetro de iniciación. Esta inestabilidad puede deberse a la presencia de estructuras aglomeradas y a mala dispersión de las partículas más pequeñas (Grellmann and Seidler 2007).

El parámetro de propagación βw_p (relacionado con la pendiente de la curva w_f vs. L) mejoró considerablemente en las mezclas ternarias, respecto del material de la matriz. Además, las mezclas con partículas de menor tamaño mostraron una tendencia creciente del parámetro de propagación con el contenido de partículas, mientras que el valor para las partículas intermedias se mostró invariante.

Por último, en las mezclas 10-GTR 300 y 15-GTR 300-500, para las que los valores de w_e y βw_p aumentaron considerablemente, la mejora de la tenacidad a la fractura puede estar relacionada con la separación interfacial de las partículas de la fase matriz y la formación de huecos (Haghnegahdar et al. 2017).

5.5. Correlación entre microestructura y comportamiento mecánico

Las caracterizaciones estructural, morfológica y térmica indicaron que la mezcla matriz LLDPE/PP 75/25 no presentó interacción con las partículas de caucho. Todas las mezclas ternarias mostraron las dos temperaturas de fusión características de la matriz

(LLDPE y PP) sin modificaciones. Lo mismo ocurrió con los picos cristalinos estudiados por difracción de rayos X.

Las mezclas LLDPE/PP compatibilizadas y modificadas con partículas GTR, obtenidas en este trabajo, presentaron menor módulo E y tensión de fluencia que la matriz LLDPE/PP 75/25. Otros autores han reportado que la incorporación de polvo de neumático triturado en una matriz de LDPE o de PP conducía a una disminución drástica del rendimiento mecánico debido a una adhesión interfacial demasiado débil. Además, el tamaño medio y el porcentaje de partículas no tuvieron una influencia significativa sobre estas propiedades. Mostraron que la incorporación de hasta un 15% de partículas, de diversos tamaños, conducía a una disminución en los parámetros de tracción de alrededor del 40% en el módulo y 20% en la tensión de fluencia. Los autores atribuyeron este resultado a que las partículas GTR no participaban en la transferencia de carga y deformación como consecuencia de la decohesión con la matriz (Sonnier et al. 2007).

Otro factor que se ha demostrado que influye en el comportamiento de las propiedades mecánicas, es el tamaño de las partículas incorporadas. En general se espera que el agregado de partículas más pequeñas provoque una mejora en las propiedades mecánicas. Sin embargo, es necesario que exista una buena dispersión y distribución de las partículas para lograr esta mejora. En este trabajo, la mezcla con 15% de las partículas más pequeñas presentó un valor del alargamiento a la rotura mucho menor que las mezclas restantes. Posiblemente, debido a la mala dispersión y distribución, se formaron estructuras aglomeradas de partículas que condujeron a la falla prematura de las probetas. Este resultado concuerda con lo observado en los ensayos de fractura cuasiestática, donde la mezcla 15GTR300 exhibió un valor del parámetro de iniciación a la fractura menor incluso que la mezcla matriz.

5.6. Conclusiones

En el presente capítulo se reporta la caracterización estructural, morfológica, térmica, mecánica en tracción y a la fractura de materiales ternarios LLDPE/PP/GTR, realizada con el fin de estudiar la posibilidad de mejorar el desempeño mecánico de mezclas LLDPE/PP mediante el agregado de partículas elastoméricas derivadas de neumáticos fuera de uso. La composición de la matriz se mantuvo con una relación

constante en LLDPE/PP 75/25 (compatibilizada al 3%), en base a los resultados de trabajos previos, reportados en el *Capítulo 4*.

Se incorporaron partículas GTR provenientes del reciclado de neumáticos con diferentes rangos de tamaño: <300 μm , 300-500 μm y 500-800 μm ; y diversos porcentajes en peso (5, 10 y 15%).

A pesar de los diferentes porcentajes y tamaños de partícula incorporados, la microestructura de los materiales ternarios no se modificó significativamente: no se observaron cambios en la estructura cristalina de los componentes de la matriz (LLDPE y PP) por la presencia de las partículas.

Respecto a las propiedades mecánicas estudiadas, el comportamiento en tracción de los materiales ternarios se vió ligeramente afectado por la composición de la mezcla y estuvo directamente relacionado con las características de las partículas incorporadas. Se observó que el comportamiento mecánico se volvió más dúctil, directamente relacionado con la característica elastomérica de las partículas de caucho. Sin embargo, no se evidenció una tendencia clara entre los parámetros de tracción y los tamaños y porcentajes analizados.

Se encontraron grandes diferencias en el comportamiento a la fractura para las mezclas ternarias, respecto de la matriz. Además, se observaron diferentes comportamientos mecánicos que variaron de acuerdo con el porcentaje de partículas y el tamaño de las mismas.

De los resultados encontrados, se concluye que es necesario mejorar la adhesión interfacial entre la matriz y las partículas de caucho trituradas. De esta manera se podría mejorar la transferencia de carga, y posiblemente, el comportamiento mecánico en tracción.

Capítulo 6

Capítulo 6 *COMPUESTOS MICROFIBRILADOS (MFC)*

En este capítulo se presentan los compuestos microfibrilados obtenidos a partir de la modificación de la morfología de la mezcla incompatible LDPE/PP por medio del estirado en caliente. Se analizan los resultados de la caracterización morfológica y térmica, así como también de la caracterización mecánica en diferentes condiciones de sollicitación y a la fractura de mezclas con contenido variable de compatibilizante.



6.1. Obtención de compuestos microfibrilados

Los compuestos microfibrilados (MFC) son una clase de polímero termoplástico compuesto *in situ*. Como se explicó en el *Capítulo 1*, el proceso de fabricación de los MFC implica tres pasos de procesamiento principales. Además, los componentes de la mezcla deben tener una diferencia en el punto de fusión de al menos 30-40°C. El polímero con mayor punto de fusión se toma como constituyente minoritario o disperso, mientras que el constituyente mayoritario (que formará la matriz) debe tener el punto de fusión menor. La temperatura de extrusión se fija a la temperatura de fusión del constituyente disperso (es decir, el polímero de mayor punto de fusión). Los filamentos extruidos se pasan a través de la unidad de estirado que tiene dos pares de rodillos. Dependiendo si el procesamiento es estirado en caliente o en frío, es que debe adicionarse una unidad de calentamiento o no. Después del estirado, ambos constituyentes de la mezcla polimérica (mayoritario y disperso) alcanzan la orientación y se desarrolla una morfología de fibrillas, por lo que la mezcla estirada se denomina Mezcla Microfibrilada (MFB). Posteriormente, se lleva a cabo un post-procesamiento (moldeo por compresión o inyección) para destruir la morfología orientada del constituyente mayoritario y convertirlo en una matriz isotrópica. Después del post-procesamiento, las microfibras del componente disperso se distribuyen isotrópicamente o anisotrópicamente dentro del componente de la matriz porque la isotropización se realiza a la temperatura de fusión del polímero mayoritario. Para preservar la morfología de las fibrillas del componente disperso, la temperatura de post-procesamiento debe fijarse por debajo del punto de fusión de este polímero (microfibrillas). Finalmente, las mezclas estiradas isotropizadas se denominan Compuestos Microfibrilados. Ya sea que el proceso de estirado se realice en caliente o en frío, la relación de estirado debe mantenerse mayor que uno para obtener la morfología de microfibras. La relación de estirado es un factor determinante de la morfología (el diámetro de las fibras y la relación de aspecto de las fibras) y se puede definir como la relación entre velocidades de estirado (Alam, Ansell, and Smedley 2012; Fakirov 2009; Parameswaranpillai, Thomas, and Yves 2014):

$$\lambda = V_2/V_1$$

siendo V_1 y V_2 las velocidades de los rodillos que participan del proceso de estirado.

Los tres pasos esenciales para fabricar el MFC influyen en la microestructura del sistema de mezclas inmiscibles. La Figura 6-1 ilustra el desarrollo de la morfología desde la formación de gotas en la mezcla de polímeros durante la mezcla en estado fundido, su alineación durante el estirado y la posterior coalescencia del componente mayoritario en el post-procesamiento. Durante el proceso de fibrilación, las macromoléculas dentro de los componentes de la mezcla están más alineadas en la dirección del estirado y las partículas adquieren una forma fibrilar debido a la tensión de estirado. El post-procesamiento se puede realizar de dos formas, mediante moldeo por compresión o moldeo por inyección, y la diferencia radica en que el moldeo por compresión conduce a una distribución anisotrópica de las fibrillas, mientras que la inyección proporciona fibrillas con distribución isotrópica (Mishra et al. 2017).

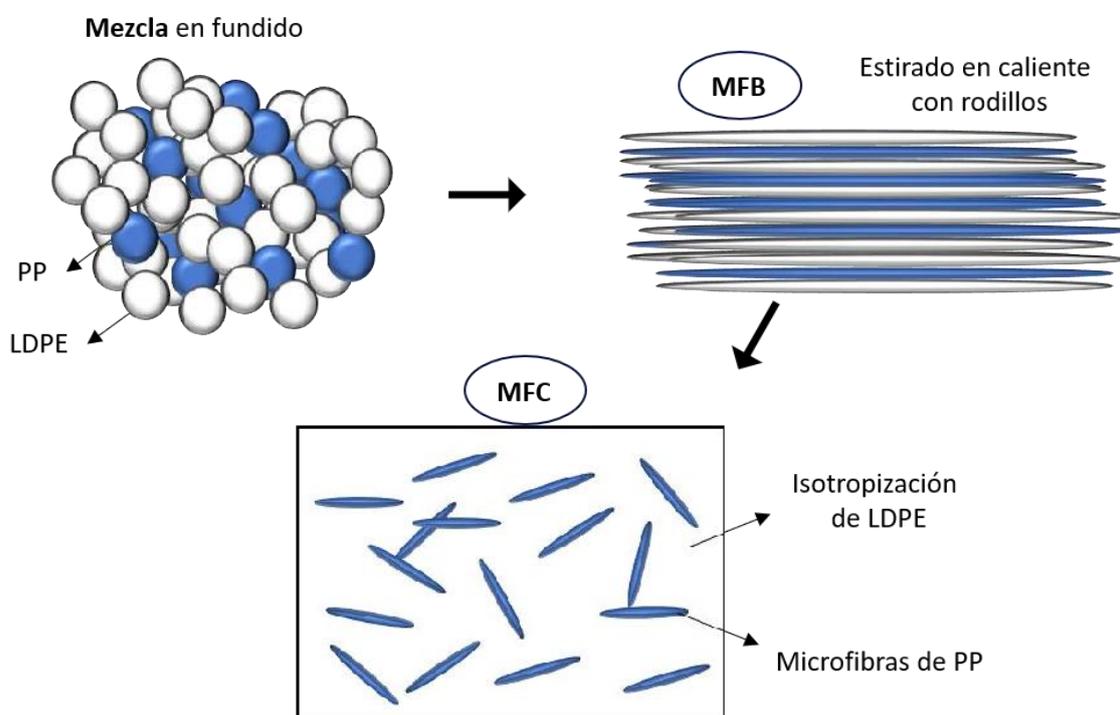


Figura 6-1. Desarrollo de la morfología de los compuestos microfibrilados siguiendo los tres pasos esenciales: extrusión, estirado y post-procesamiento.

6.2. Materiales utilizados y método de procesamiento

Los materiales utilizados en esta etapa corresponden a los descritos en la Tabla 2.1 del *Capítulo 2*. Para este trabajo se seleccionó un polietileno de baja densidad debido a que presentaba una temperatura de fusión alrededor de 117°C. De esta manera se

obtuvo una ventana de procesamiento más amplia, al estar esta temperatura más alejada de la temperatura de fusión del PP (165°C), lo cual es fundamental al momento de utilizar una temperatura para el proceso de isotropización.

Además, se modificó levemente la relación másica óptima, seleccionada en el *Capítulo 4*. El cambio se debió a que, según la bibliografía para otras mezclas, existe una composición de alrededor del 30 % del componente disperso para la cual se produce un deterioro de las propiedades mecánicas.

Por lo tanto, se prepararon mezclas con relación constante LDPE/PP 80/20 y se compatibilizaron con el *masterbatch 4* (MB4), seleccionado en el *Capítulo 3*.

Debido a que la superficie de contacto entre ambas fases se modifica al cambiar la morfología desde particulada a microfibrilada, el área de contacto también cambia notablemente. Por este motivo, se estudió nuevamente la cantidad efectiva de compatibilizante. Los componentes fueron compatibilizados con el MB4, y la proporción de éste se varió entre 0, 1.5 y 3% en peso de mezcla final en todas las formulaciones. Los materiales estudiados se presentan en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Composición y nomenclatura de los materiales analizados.

<i>Nombre mezcla</i>	<i>LDPE (%)</i>	<i>PP (%)</i>	<i>Compatibilizante (%)</i>
8020	80	20	0
8020-1.5	78.8	19.7	1.5
8020-3	77.6	19.4	3

Los gránulos de LDPE y PP se mezclaron en seco manualmente y luego en estado fundido por medio de una extrusora de doble tornillo Collin ZK-25 (Laboratorio de Materiales Poliméricos, POLYMAT, San Sebastián, España). El perfil de temperatura se mantuvo constante e igual a 190°C, y se aplicó una velocidad rotacional de tornillo de 50 rpm.

El desarrollo de la estructura fibrilar es un paso clave para lograr el refuerzo en los compuestos microfibrilados. Sin embargo, la generación de las microfibras es un proceso reológico y térmico complejo, en el que la fase dispersa se deforma primero en

fibras bajo un campo de flujo apropiado y luego se congela en estado sólido, antes de que pueda relajarse de nuevo a la forma esférica o coalescer en partículas más grandes. Los factores que influyen en la formación de microfibras son varios, de los cuales se demuestra que el flujo extensional y la baja relación de viscosidad de la fase dispersa a la matriz son dos condiciones esenciales. Por lo tanto, para obtener un material compuesto *in situ* con diferentes estructuras microfibrilares es necesario obtener una relación de estirado diferente a la de la mezcla extruida.

En este trabajo, el procesamiento de estirado se llevó a cabo inmediatamente después del proceso de extrusión, es decir, en un proceso continuo. El esquema de la configuración experimental utilizada se muestra en la Figura 6-2. El filamento extruido, se sumergió en un baño de agua templada a 40°C para su solidificación. Luego, este hilo se hizo pasar entre dos pares de rodillos para generar un estirado continuo. El primer par de rodillos se mantuvo a la misma velocidad del material extruido y a una temperatura de 85°C. El segundo par de rodillos se programó a una velocidad mayor, para lograr una relación de estirado superior a 1. La relación entre las velocidades de los dos pares de rodillos (V_2/V_1) se tomó como la relación de estirado, resultando igual a 2.5 para las mezclas microfibriladas.

También se procesaron mezclas sin estirar, a fines comparativos. Estas mezclas, se pasaron por el baño de agua a 40°C y luego fueron *pelletizadas*. La Tabla 6-2 resume las mezclas estudiadas en esta sección, según las condiciones de procesamiento.

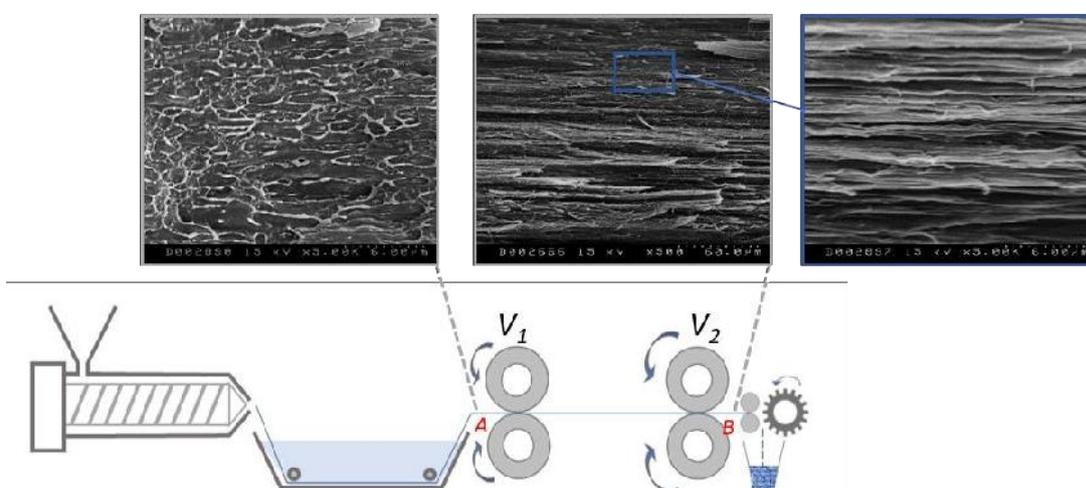


Figura 6-2. Esquema del procesamiento de microfibrilado de mezclas LDPE/PP.

Tabla 6-2. Mezclas estudiadas según la relación de estirado.

Nombre	Mezcla	MFC
	(relación de estirado)	(relación de estirado)
	1	2.5
LDPE	X	-
PP	X	-
80-20-0	X	X
80-20-1.5	X	X
80-20-3	X	X

En una etapa posterior, las mezclas sin estirar y las mezclas microfibriladas se moldearon por inyección a 140°C, en una inyectora Battenfeld BA-230-E (Laboratorio de Materiales Poliméricos, POLYMAT, San Sebastián, España). La elección de la temperatura de procesamiento se realizó de manera de no generar modificaciones en las microfibras de PP. La temperatura de fusión del PP fue de 165°C, determinada a partir de DSC como se verá más adelante en la sección 6.3.2. El molde utilizado permitió obtener probetas de tracción, impacto y fractura en el mismo ciclo. Los parámetros de procesamiento fueron: velocidad de inyección: 45 mm/s, presión de inyección: 22 MPa, tiempo de inyección: 3 s, tiempo de mantenimiento: 15 s, y molde a temperatura ambiente (23°C).

6.3. Caracterización general

6.3.1. Caracterización morfológica

Con el fin de revelar la morfología de las muestras, se obtuvieron micrográficas SEM de las superficies crio-fracturadas de los filamentos extruidos sin estirar y estirados (zonas A y B de la Figura 6-2). Para ello, los filamentos fueron sumergidos en nitrógeno líquido y luego fracturados en dirección longitudinal, como se muestra en el esquema de la Figura 6-3.

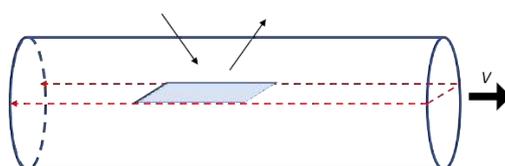


Figura 6-3. Esquema del corte longitudinal de los filamentos extruidos y estirados.

El efecto del estirado en caliente sobre la morfología de los filamentos se muestra en las Figura 6-4 y 6-5. Como es evidente en las imágenes, la mezcla extruida sin estirar, presentó una morfología particulada típica de mezcla incompatible, con dominios discretos del componente minoritario dispersos en una fase continua del componente principal. Se observaron partículas de PP mayormente esféricas y elípticas sin ninguna orientación, uniformemente distribuida en la fase principal de LDPE. Por otro lado, en el material estirado en caliente, con relación de estirado de 2.5 (Figura 6-5), tanto la fase dispersa como la matriz presentaron cierta orientación en forma de fibras continuas. La relación de aspecto (longitud/diámetro) es un parámetro esencial para caracterizar las partículas de PP elongadas (especialmente las fibras). Sin embargo, no fue posible estimar ni el diámetro ni la longitud de las fibras de PP debido a que no se pueden distinguir entre si ambos componentes estirados en las imágenes de las MFB (Figura 6-5).

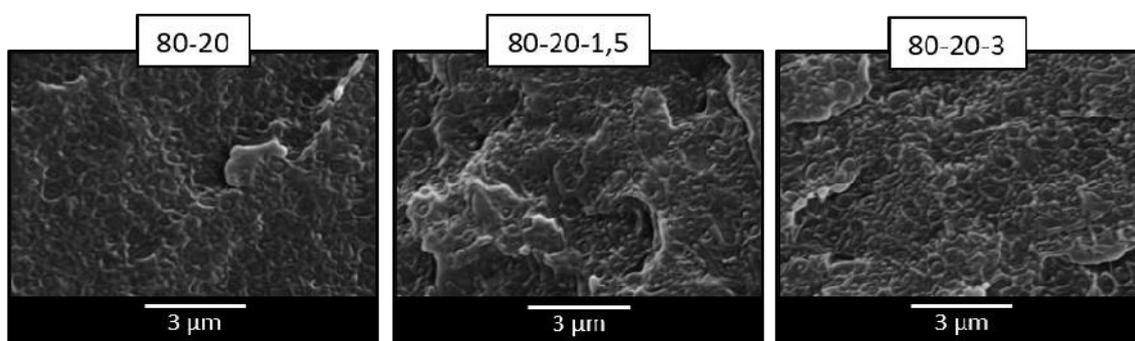


Figura 6-4. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas longitudinalmente de filamentos de mezclas LDPE/PP extruidas.

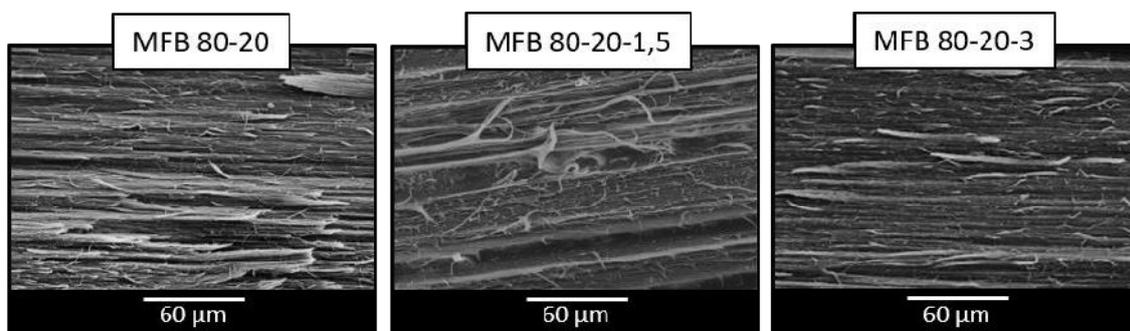


Figura 6-5. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas longitudinalmente de filamentos de mezclas microfibriladas (MFB) LDPE/PP.

Con el fin de comparar las distintas mezclas y analizar el efecto del compatibilizante se realizó un análisis cuantitativo de la morfología de las partículas de PP en las mezclas antes del estirado.

A partir de las micrografías SEM de las mezclas sin estirar se midió el promedio en número y en volumen (d_n y d_v) de las secciones transversales de las partículas. Para ello se utilizó el programa *Image J*, realizando la medición sobre al menos 300 partículas. También se calculó la dispersión (D) de los tamaños obtenidos y el número medio de partículas por cm^3 . Los diámetros promedio en número y volumen se obtuvieron utilizando las siguientes ecuaciones (Arnal et al. 1998):

$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i \quad \text{[Ecuación 6.1]}$$

$$d_v = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3 \quad \text{[Ecuación 6.2]}$$

donde n_i es el número de gotas de diámetro d_i . La polidispersidad del tamaño de partícula se evaluó mediante la relación:

$$D = d_v / d_n \quad \text{[Ecuación 6.3]}$$

La fracción en volumen de la fase dispersa se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$X_v = (X_p / \rho_d) / [X_p / \rho_d + (1 - X_p) / \rho_m] \quad \text{[Ecuación 6.4]}$$

donde X_p es la fracción en peso de la fase minoritaria, ρ_d es la densidad de la fase dispersa y ρ_m es la densidad de la matriz. El número medio de partículas por cm^3 se determinó a partir de:

$$N_i = X_v 1\text{cm}^3 / [\pi/6(d_n)^3] \quad \text{[Ecuación 6.5]}$$

Tabla 6-3. Caracterización morfológica de mezclas LDPE/PP.

Mezcla (LDPE/PP/MB4)	d_n (μm)	d_v (μm)	D	$N \times 10^1$ (μm^{-3})
80-20-0	0.261	0.383	1.469	21.9
80-20-1.5	0.253	0.384	1.515	23.9
80-20-3	0.251	0.354	1.409	24.5

A partir de los resultados de tamaños de partícula promedio, informados en la Tabla 6-3 se puede concluir que las composiciones de mezcla elegidas y los parámetros

de procesamiento usados para extruir las mezclas fueron apropiados para producir una dispersión fina del componente minoritario en la matriz del componente principal. Se observó que el máximo valor de d_v en toda la tabla fue de 0.384 μm correspondiendo a la mezcla 80-20-1.5. Además, los valores de D (Tabla 6-3) indicaron que la dispersión no fue monodispersa en tamaño de partícula, por ser diferente a 1. El agregado de 3% de compatibilizante provocó una ligera disminución del tamaño de partícula y de su dispersidad. El tamaño de partícula se vió afectado por la cantidad de modificador interfacial añadido debido a que el mismo se localizó en la interfaz disminuyendo la tensión interfacial, y reduciendo levemente el tamaño de las partículas dispersas (Arnal et al. 1998; Jayanarayanan et al. 2010).

6.3.2. Caracterización térmica

Para estudiar el comportamiento en la fusión de las mezclas y los compuestos microfibrilados, se realizó el análisis por DSC. La Figura 6-6 corresponde a las endotermas de fusión para las mezclas luego de los diferentes pasos del proceso de microfibrilado durante el primer calentamiento. La figura superior izquierda muestra el comportamiento de las muestras luego de la primera etapa correspondiente a la extrusión de las mezclas. El gráfico superior derecho presenta el comportamiento térmico después de la etapa de estirado. Por último, el gráfico inferior exhibe las curvas luego del procesamiento por inyección. En este último gráfico se presentan las curvas de las mezclas sin estirar y estiradas luego del primer y segundo calentamiento del ciclo térmico realizado.

Luego de las dos primeras etapas, todos los materiales mostraron dos puntos de fusión, correspondientes al LDPE y PP puros, a los 114 y 169°C respectivamente. Sin embargo, es posible apreciar que la fusión del PP se vuelve más amplia en el segundo estadio del procesamiento, como se observa en las ampliaciones de los gráficos en esa zona (Figura 6-6). Esto parece deberse a que el estirado en caliente aumenta el tamaño de los cristales, ampliando la dispersión de tamaños.

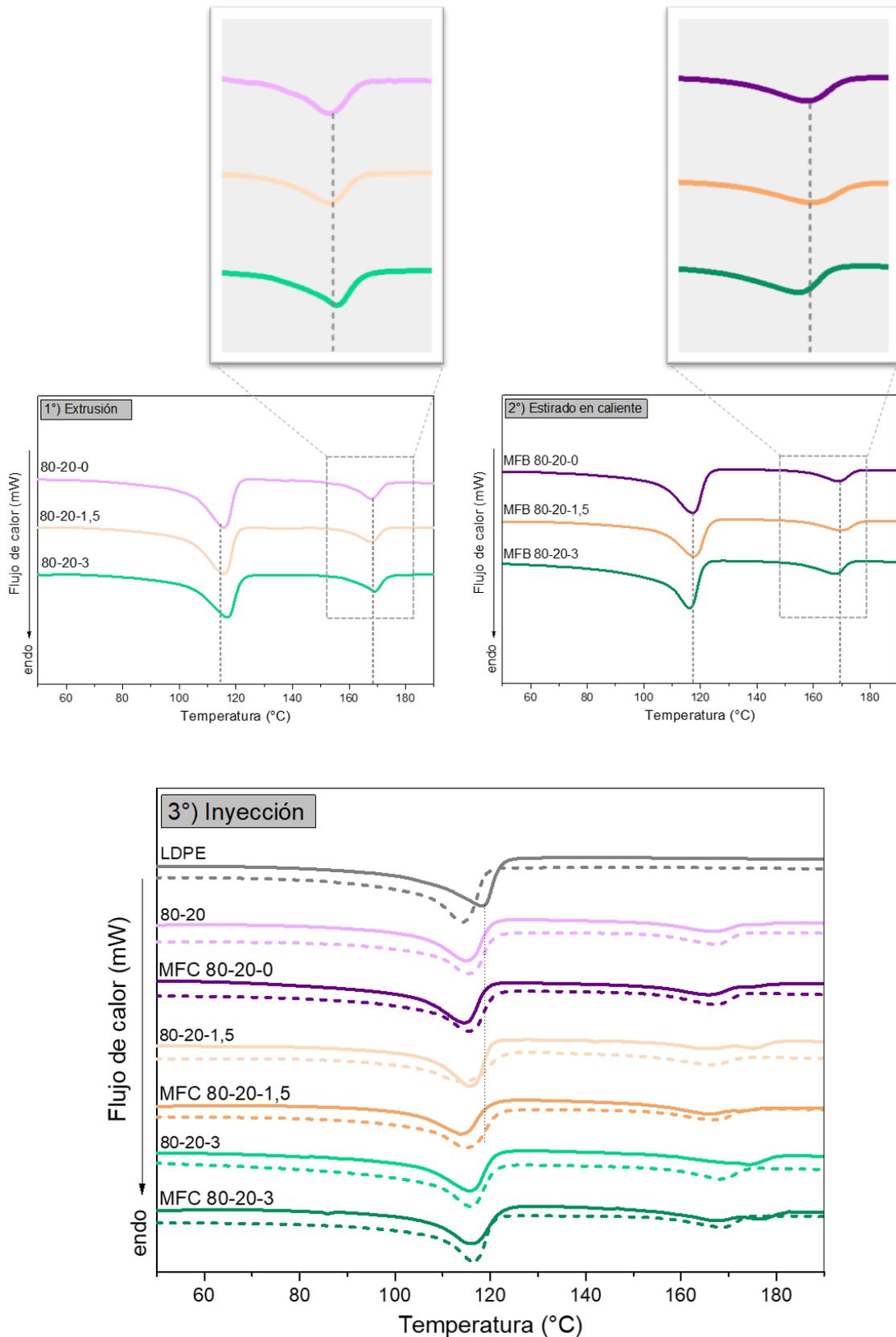


Figura 6-6. Termogramas de calentamiento para las mezclas LDPE/PP 80/20 en cada etapa del proceso de microfibrilado. 1°) Extrusión; 2°) estirado en caliente; 3°) inyección. La línea punteada representa el segundo calentamiento.

Luego del proceso de inyección se observa una diferencia notoria en la forma de la endoterma de fusión del PP. Las curvas se hacen más amplias todavía, abarcando un rango mayor de temperatura, y observándose una subdivisión del pico de fusión en el caso de los compuestos microfibrilados. Esto se debe a la característica de no-equilibrio de los cristales poliméricos. Bajo condiciones favorables (como por ejemplo las de calentamiento en el DSC) puede suceder que la estructura cristalina aumente su perfección (Varga 1995). Entonces sucede una recristalización exotérmica superpuesta a una fusión endotérmica, lo que se observa en la endoterma como un doble pico de fusión. A mayor desviación de la estructura, mayor es la tendencia a la recristalización (Monasse and Haudin 1985, Monasse and Haudin 1988). Es evidente entonces que el proceso de microfibrilado genera una estructura cristalina imperfecta que funde y recristaliza en el calentamiento dentro del DSC. Ésto se confirma en la endoterma registrada durante el segundo calentamiento (línea punteada en la misma figura) en la que la subdivisión del pico de fusión del PP ya no se observa, luego de que la estructura cristalina imperfecta fuera borrada durante el primer calentamiento. Además, se evidencia una disminución de la temperatura de fusión de la fase LDPE en todas las mezclas estiradas e inyectadas cuando se compara con el LDPE puro. Ésta es una indicación de que los cristales de LDPE se vuelven más pequeños debido a la presencia de microfibrillas de PP (Karingamanna et al. 2009).

En la Figura 6-7 se observa la cristalinidad tanto del PP como del LDPE estimada a partir de las endotermas de DSC. La cristalinidad del PE disminuyó por la simple presencia del PP, lo que ya fue explicado en capítulos anteriores por el impedimento físico de los cristales de LDPE para crecer entre los cristales de PP ya formados. En el caso de la mezcla con 3% de compatibilizante, la interacción mayor entre los polímeros condujo a una reducción de la cristalinidad de ambas fases. Es notable que la cristalinidad del PP se vió reducida en los compuestos microfibrilados. Ésto puede deberse al corto tiempo de cristalización durante el estirado, que conduce a un menor porcentaje y tamaño de cristal comparado con otras estructuras altamente orientadas (Rybnikar and Kaszonyiova 2014).

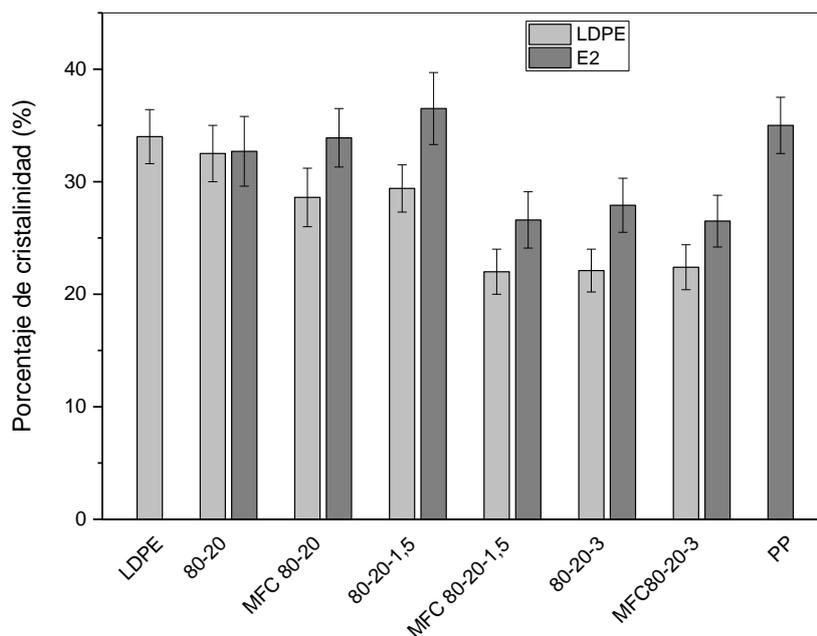


Figura 6-7. Variación del porcentaje de cristalinidad de LDPE y PP en las mezclas sin estirar y los compuestos microfibrilados.

6.4. Comportamiento mecánico

Las curvas tensión-deformación se muestran en la Figura 6-8. Todos los materiales analizados presentaron comportamiento dúctil, sin observarse diferencias significativas entre las curvas. Luego de la zona de deformación elástica, las probetas se deforman plásticamente, a medida que se forma el cuello en la probeta y se produce la rotura.

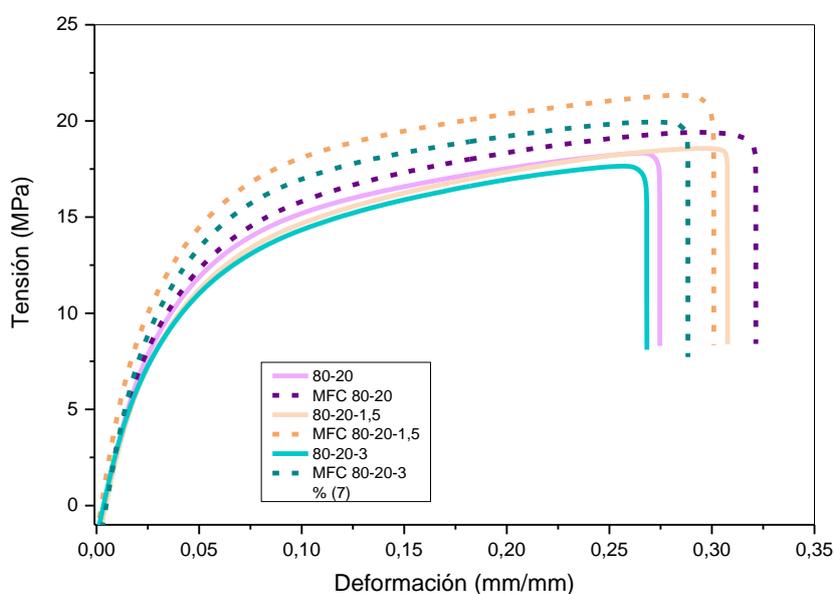


Figura 6-8. Curvas tensión-deformación para las mezclas y los MFC.

Los parámetros de tracción para los diferentes materiales se grafican en la Figura 6-9.

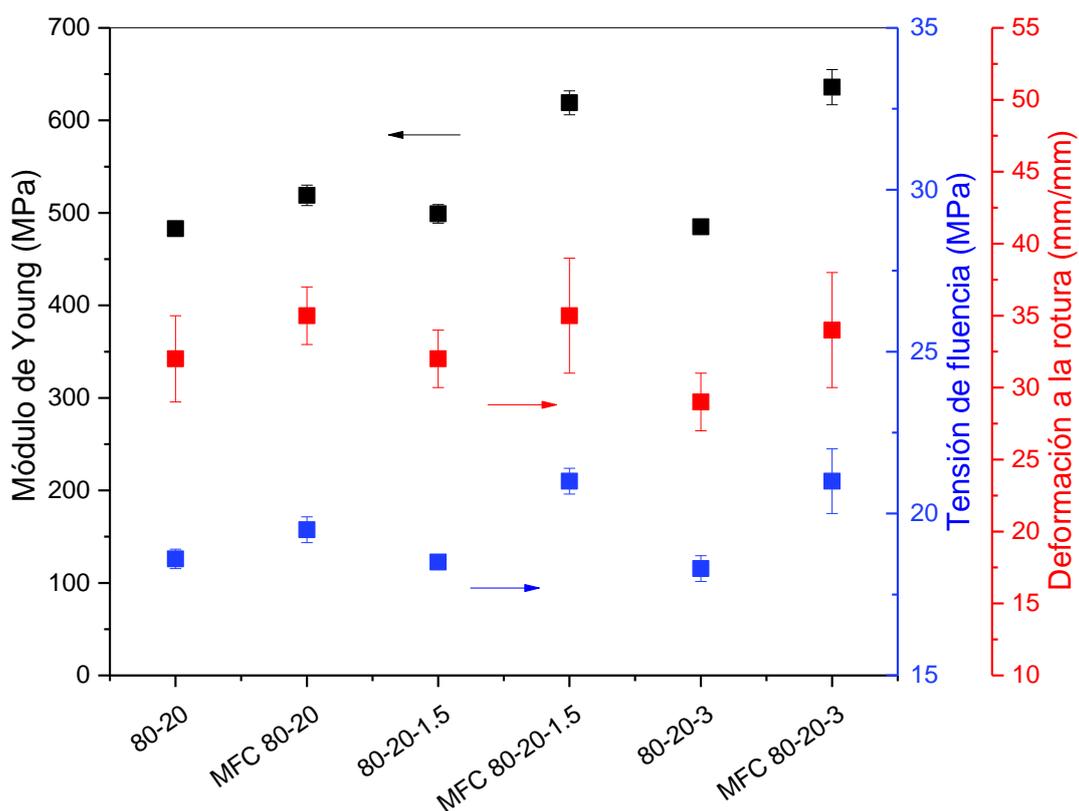


Figura 6-9. Parámetros de tracción para mezclas y compuestos microfibrilados LDPE/PP 80-20, con y sin compatibilizante.

El agregado de compatibilizante no afectó significativamente el comportamiento en tracción de las mezclas sin estirar. Sin embargo, en los MFC se logró una gran mejora en las propiedades de tracción. Es evidente que los dominios fibrilados de PP lograron reforzar la matriz de LDPE en comparación con las entidades esféricas de PP presentes en las mezclas sin estirar. Tanto la resistencia a la tracción como el módulo aumentaron notablemente debido a la conversión de las mezclas en compuestos microfibrilados. Además, este efecto de refuerzo de las fibras de PP se obtuvo sin pérdida de ductilidad, es decir, los valores de la deformación a la rotura se mantuvieron constantes. Los compuestos microfibrilados compatibilizados, condujeron a un aumento aún mayor de los parámetros de tracción (módulo y resistencia), nuevamente sin presentar cambios en la ductilidad.

A pesar de que los MFC presentaron un menor porcentaje de cristalinidad en ambas fases, la mejora en el comportamiento mecánico en tracción puede atribuirse a una mayor interacción interfacial. Es decir, la mayor transferencia de esfuerzos observada resultó de la suma de dos aportes que actuaron de manera sinérgica. Las microfibras aumentaron el área de contacto entre el LDPE y el PP, que sumado a la presencia de compatibilizante, incrementó la compatibilidad, y como consecuencia, la transferencia de esfuerzos entre la matriz y las fibras. Sin embargo, no se observó ningún efecto adicional con el aumento en el contenido de compatibilizante.

Se ha reportado en la literatura que en el caso de compuestos microfibrilados PP/PET, el compatibilizante mejora la relación de aspecto de las microfibras y las propiedades mecánicas sólo hasta un nivel óptimo de adición, más allá del cual las propiedades no sólo no aumentan más, sino que disminuyen (Friedrich et al. 2005; Taepaiboon et al. 2006). En el caso de los MFC 80-20 estudiados en esta tesis, el agregado de 1.5 y 3% en peso de compatibilizante condujo a mejoras en las propiedades. Por lo tanto, se concluye que dicha incorporación evita la coalescencia de la fase dispersa.

6.5. Comportamiento en condiciones de impacto

Se estudió también el comportamiento mecánico de los materiales en condiciones de impacto empleando el péndulo no instrumentado detallado en la sección 2.3.9 del *Capítulo 2*. Los valores de energía en impacto obtenidos en estos ensayos para los materiales estudiados se exhiben en la Figura 6-10.

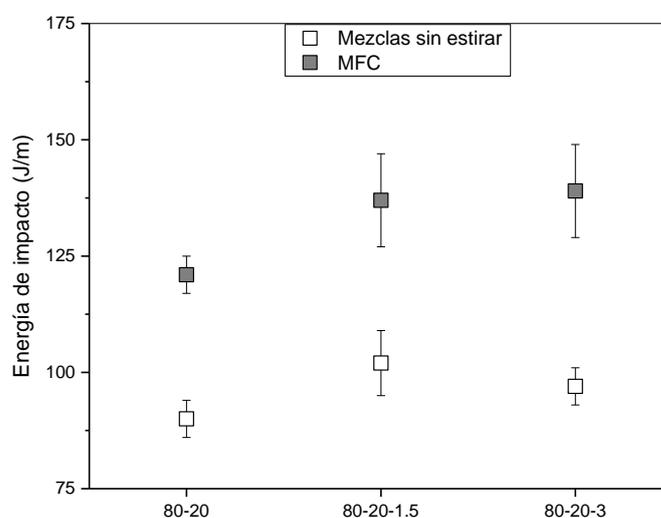


Figura 6-10. Energía de impacto para mezclas y compuestos microfibrilados LDPE/PP 80/20.

Los MFC presentaron valores de resistencia al impacto significativamente mayores que sus correspondientes mezclas particuladas. La morfología fibrilada de la fase dispersa (PP) permitió una mayor transferencia de carga en impacto, posiblemente debido a la mayor superficie de contacto entre las fibras de PP y la matriz de LDPE. El aumento de la cantidad de compatibilizante al doble no tuvo un efecto significativo en la resistencia al impacto de las mezclas ni de los compuestos MFC en concordancia con Zanjanijam et al. (2016).

La presencia del compatibilizante condujo a un leve aumento en la resistencia al impacto de los materiales respecto de las muestras sin compatibilizar (Figura 6-10). Este resultado se observó, tanto en las mezclas con morfología particulada como en los MFC, lo que podría atribuirse a un aumento de la adhesión interfacial entre los dominios de PP (tanto esféricos como fibrilares) y la matriz de LDPE. Por lo tanto, existió una transferencia de esfuerzos más eficiente y, como resultado, aumentó la resistencia al impacto de las mezclas compatibilizadas (Mao et al. 2019).

El resultado anterior se contrapone con los resultados reportados en la literatura (Jayanarayanan et al. 2010; Jayanarayanan et al. 2012) para mezclas de LDPE/PET compatibilizadas con copolímeros de injerto: los MFC compatibilizados mostraron una disminución en la energía de impacto respecto a los MFC sin compatibilizar. Los autores atribuyeron sus observaciones a la cantidad de compatibilizante adicionado, que causó una discontinuidad en las microfibras de PET, deteriorándose aún más durante el proceso de isotropización.

Las superficies de fractura de las muestras ensayadas en impacto de la mezcla y el MFC sin compatibilizar se presentan en la Figura 6-11. En general, la tenacidad de los materiales poliméricos se puede analizar a partir de micrográficas SEM. Una superficie rugosa fracturada por impacto corresponde a un material dúctil con una elevada resistencia al impacto. Como se muestra en la Figura 6-11, la superficie de la mezcla con morfología particulada presentó una superficie más lisa que el MFC, indicando que el proceso de microfibrilado promovió el desarrollo de deformación plástica durante la fractura.

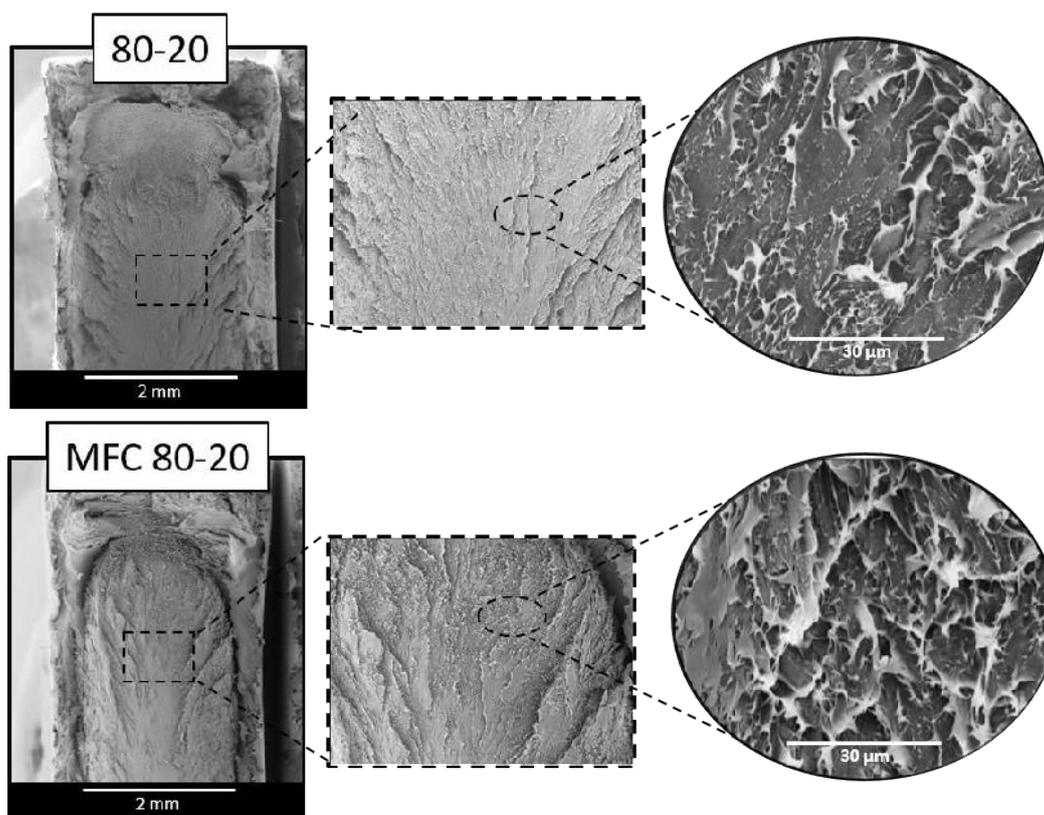


Figura 6-11. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto izod de los materiales sin compatibilizante.

Las micrografías SEM de superficies fracturadas en impacto de las mezclas sin estirar y los MFC con diferentes cantidades de compatibilizante se presentan en la Figura 6-12. Las superficies de las mezclas compatibilizadas (80-20-1.5 y 80-20-3) no presentaron diferencias significativas respecto de las mezclas sin compatibilizar (80-20-0 en la Figura 6-11), exhibiendo, además, una superficie de fractura más lisa que los MFC. Ésto confirmó nuevamente que el procesamiento de estirado mejoró la tenacidad del material promoviendo el desarrollo de mecanismos de absorción de energía (mayor deformación plástica). Las superficies de fractura de los compuestos MFC compatibilizados mostraron una diferencia más notoria en la deformación alcanzada, respecto del MFC sin compatibilizar. La superficie de fractura fue más rugosa, y el desgarro dúctil, como mecanismo de deformación, fue mayor en presencia de compatibilizante. Es decir, se observó un efecto sinérgico entre la adición del compatibilizante y el efecto de microfibrilado, en el desarrollo del mecanismo de daño, que se manifestó claramente en los valores de tenacidad el impacto.

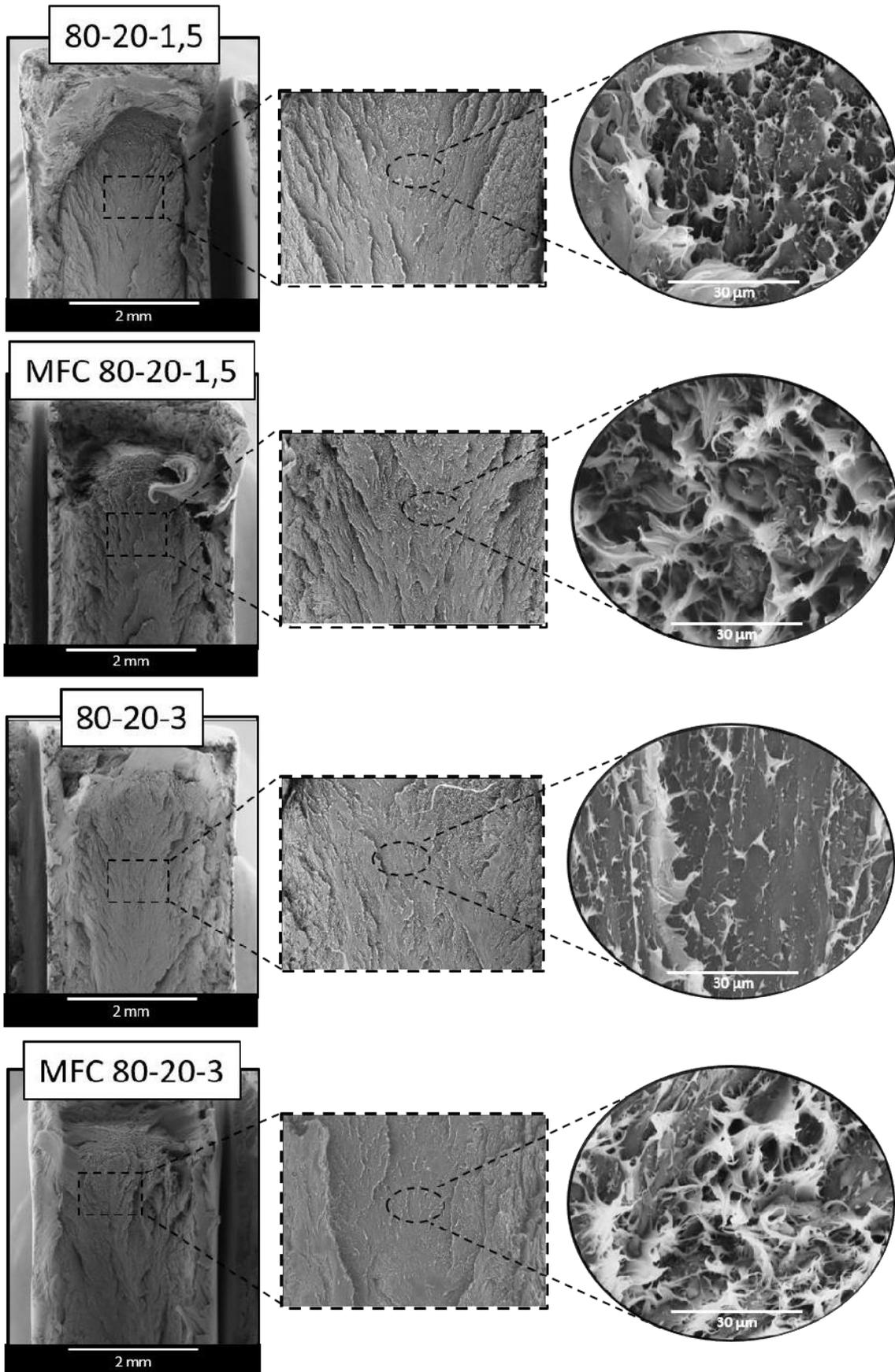


Figura 6-12. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto Izod de los materiales con 1.5 y 3 % de compatibilizante.

6.6. Comportamiento a la fractura

6.6.1. Comportamiento a la fractura en condiciones cuasi-estáticas

La Figura 6-13 muestra curvas típicas carga-desplazamiento para probetas SENB de la mezcla sin estirar y el compuesto microfibrilado de LDPE/PP con 1.5% en peso de compatibilizante.

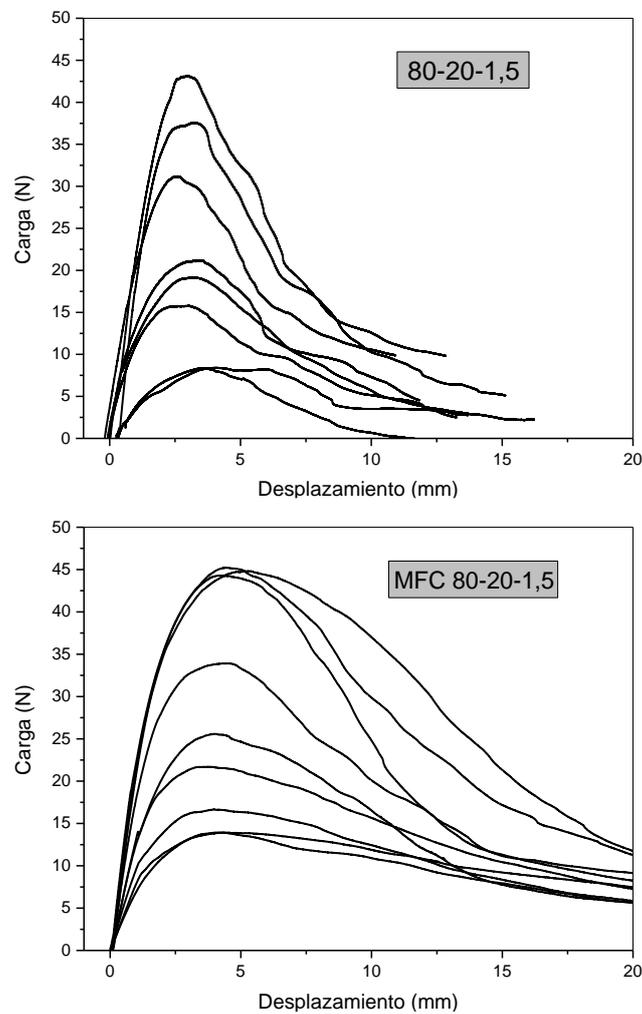


Figura 6-13. Curvas carga-desplazamiento para la mezcla y el MFC con 1.5% de compatibilizante.

Todas las muestras exhibieron fractura dúctil en las condiciones de ensayo utilizadas. En las curvas de la Figura 6-13 se observa un máximo bien definido seguido de una caída gradual de la carga. Al principio, la carga aumenta de manera estable con el incremento del desplazamiento, luego se inicia la fluencia del ligamento junto con el crecimiento estable de la fisura. Se ve también que el desplazamiento y la carga soportada por la probeta aumentan con el incremento de la longitud del ligamento. Las

probetas exhibieron una zona plástica con emblanquecimiento por deformación, indicando que los mecanismos de disipación de energía fueron probablemente cavitación y fisuración de la matriz.

El comportamiento a la fractura de las mezclas y los compuestos MFC se caracterizó mediante el método del EWF. La similitud geométrica es un criterio esencial para la aplicabilidad de la técnica del EWF como se señaló en capítulos anteriores, lo que garantiza que la propagación de la fisura se produzca en condiciones de tensión similares. Por otro lado, se observaron diferencias entre las curvas de las mezclas particuladas y los MFC. Para estos últimos, la disminución de la carga desde el punto superior fue más gradual a medida que aumentaba el desplazamiento. En las mezclas sin estirar, en cambio, la carga disminuyó más rápidamente, lo que demostró que el ligamento no cedió completamente sobre el final del ensayo.

Como se muestra en la Figura 6-13, las curvas carga-desplazamiento no presentaron similitud geométrica. Por lo tanto, los cálculos del trabajo específico de fractura se realizaron tomando las curvas hasta la carga máxima (se realizó una división entre *yielding* y *necking*), de la misma manera que en el *Capítulo 4*. Al mismo tiempo, se aplicó el criterio propuesto por Clutton para garantizar las condiciones de tensión plana y los datos que se encontraron fuera de los límites se eliminaron del ajuste.

6.6.1. Determinación de la tenacidad a la fractura

Los valores del trabajo específico de fluencia ($w_{f,y}$) para cada material fueron calculados integrando las áreas bajo las curvas carga-desplazamiento hasta la carga máxima. En la Figura 6-14 se grafican los valores del trabajo específico de fluencia en función del ligamento L , junto con el ajuste lineal realizado.

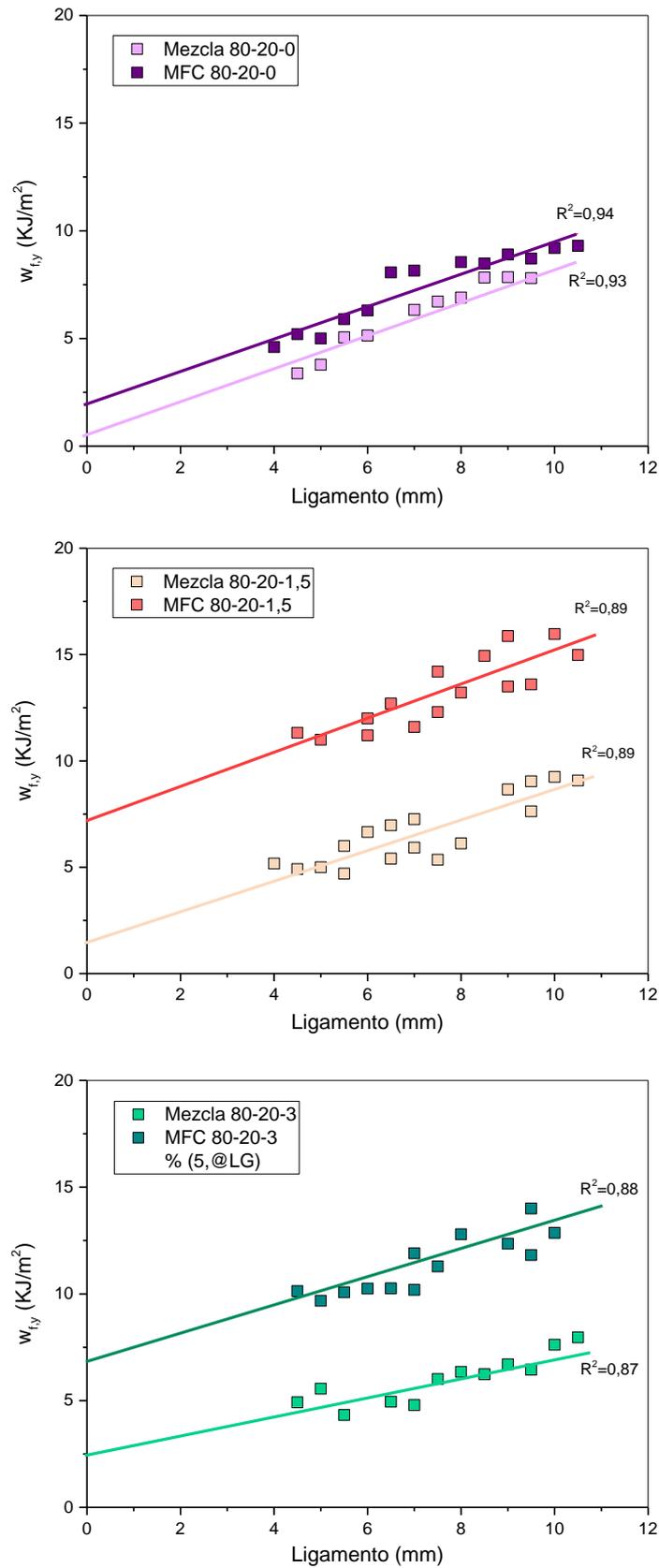


Figura 6-14. Trabajo específico de fluencia (w_{fy}) en función de la longitud del ligamento (L), luego de realizar la partición de energía; para las mezclas y los MFC.

La Tabla 4-6 lista los parámetros de fractura obtenidos. La resistencia al inicio de la propagación de la fisura está representada por el trabajo esencial específico de fluencia ($w_{e,y}$) y la resistencia a la propagación de la fisura está relacionada con la pendiente de la curva $w_{f,y}$ vs. L ($\beta w_{p,y}$).

Tabla 6-4. Parámetros de la fractura para las mezclas y MFC con y sin compatibilizante.

<i>Mezcla</i>	<i>Tipo de material</i>	$w_{e,y}$ (KJ/m ²)	$\beta w_{p,y}$ (MJ/m ³)
80-20	<i>Mezcla</i>	0.5 ± 0.4	0.7 ± 0.1
	<i>MFC</i>	2.0 ± 0.6	0.8 ± 0.1
80-20-1.5	<i>Mezcla</i>	1.5 ± 1.0	0.7 ± 0.1
	<i>MFC</i>	7.2 ± 1.7	0.8 ± 0.3
80-20-3	<i>Mezcla</i>	2.4 ± 0.9	0.5 ± 0.1
	<i>MFC</i>	6.8 ± 1.9	0.7 ± 0.2

Se observó un aumento leve de los valores del parámetro de iniciación $w_{e,y}$ para las mezclas particuladas con el contenido de compatibilizante, mientras que el parámetro de propagación se mantuvo constante. Ésto podría deberse al elevado grado de incompatibilidad entre las fases de LDPE y PP, sumado al efecto de las partículas más rígidas de PP que actuaron como concentradores de tensión, colaborando en la creación del camino para la propagación de la fisura (Harrats et al. 2006).

Se evidenció también una mejora en el parámetro de iniciación del compuesto MFC respecto de la mezcla sin estirar en ausencia de compatibilizante. Sin embargo, el efecto del procesamiento de microfibrilado condujo a un aumento significativamente mayor en presencia de compatibilizante, superando el 250%. Los compuestos microfibrilados de LDPE/PP estudiados en esta tesis, podrían asimilarse a los termoplásticos reforzados con fibra de vidrio corta (Mai, Wong, and Chen 2000). Según Mai y coautores, en termoplásticos reforzados con fibra de vidrio corta, el significado físico de $w_{e,y}$ es el trabajo requerido para despegar, deslizar y arrancar las fibras, deformar

la matriz y, posteriormente, fracturar cualquier material que atravesase el plano de la fisura en la zona del proceso de fractura.

Por otro lado, el procesamiento por inyección se realizó a la temperatura de fusión del componente de la matriz (LDPE) para conservar las microfibras de PP en la pieza resultante. En esta condición, las microfibras de PP se hallaban en estado sólido. A medida que la mezcla se enfrió en el molde desde la temperatura de procesamiento hasta temperatura ambiente, el LDPE experimentó una contracción de cristalización, mientras que las microfibras de PP tuvieron poca contracción debido a la ausencia de transición de fase, es decir, sólo habría relajación molecular. En consecuencia, se desarrolló una tensión residual térmica elevada (tensión de compresión) entre la fibra de PP y la matriz de LDPE. Debido a la deformación de la matriz, se favoreció el movimiento relativo en las interfaces y, por lo tanto, se generó una fuerza de fricción. La fuerza de fricción hizo que las fibras de PP soportaran la tensión externa y, en consecuencia, reforzaran la mezcla. Este efecto se vió amplificado en presencia del compatibilizante, probablemente debido a la mayor interacción fibrillas/matriz (Li et al. 2004; Mai et al. 2000).

Sin embargo, al aumentar el contenido de compatibilizante, el trabajo no esencial $\beta w_{p,y}$ se mantuvo constante, tanto en las mezclas particuladas como en los compuestos microfibrilados. Este parámetro corresponde a la energía necesaria para la deformación plástica que se produce principalmente en la matriz de LDPE. No obstante, debido al exceso de microfibras existente en la matriz (dado por la gran cantidad de partículas observadas en las mezclas antes de estirar), la ductilidad de las muestras se vió limitada porque las propias microfibras presentaban poca capacidad de deformación, y la adhesión interfacial entre las fibras y el LDPE era pobre debido a su incompatibilidad (Li et al. 2004).

6.7. Conclusiones

En este capítulo se analizó la capacidad de mejorar el desempeño mecánico de mezclas LDPE/PP mediante la manipulación de su morfología. Fue posible la obtención de compuestos microfibrilados, es decir, se pudo lograr la formación y el desarrollo *in situ* de microfibras de PP en una matriz de LDPE. Tanto las mezclas como los MFC se estudiaron a concentraciones variables de compatibilizante de 0, 1.5 y 3% en peso.

La morfología de las mezclas sin estirar y los compuestos MFC se analizaron en las distintas etapas de su preparación. Como se esperaba, las mezclas sin estirar presentaron una morfología particulada. Los MFC exhibieron una morfología fibrilar, que pudo ser verificada de manera indirecta a partir del análisis del comportamiento mecánico.

La resistencia a la tracción de los compuestos MFC aumentó un 16% respecto de la mezcla sin estirar, más allá de la cantidad de compatibilizante adicionado. El valor del módulo de Young se incrementó en mayor porcentaje (del 7 al 30%) con el agregado del compatibilizante. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas entre las mezclas con diferentes proporciones de 1.5 y 3% de compatibilizante.

Las propiedades en impacto mostraron un incremento significativo en los MFC. La aplicación del proceso de microfibrilado a las mezclas LDPE/PP generó un aumento del 23% en la resistencia al impacto respecto de la mezcla sin estirar. Adicionalmente, la incorporación de compatibilizante condujo a un aumento del 43% en el mismo parámetro. Nuevamente, no se encontraron diferencias notables entre las mezclas con diferentes porcentaje de compatibilizante.

Por último, la caracterización a la fractura por medio del EWF demostró que la resistencia a la iniciación de la propagación de la fractura, aumentó en los compuestos MFC respecto de las mezclas sin estirar. Este parámetro mostró una dependencia con la morfología de la fase dispersa (particulada vs. microfibrilada) y con la presencia del compatibilizante. A partir de los resultados es evidente que la incorporación de microfibrillas de PP en la matriz de LDPE permite mejorar notablemente la tenacidad a la fractura.

Capítulo 7

Capítulo 7 *CONCLUSIONES GENERALES, APLICACIONES Y TRABAJO FUTURO.*



En este capítulo se presentan dos aplicaciones posibles obtenidas a partir de mezclas recicladas. Además, se enumeran las conclusiones generales del trabajo de tesis y se menciona el trabajo futuro.

7.1. Aplicaciones de material reciclado

En esta sección se presentan algunos ejemplos de aplicaciones concretas de dos de los materiales reciclados estudiados en esta tesis.

7.1.1. Mezclas binarias LLDPE/PP

A raíz de la pandemia generada por el COVID-19 se presentó una enorme y urgente demanda de elementos de protección personal (EPP), principalmente para personal médico de distintos centros de salud. Integrantes de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata presentaron un proyecto de ejecución contra el COVID-19 enmarcado en la fabricación de máscaras de protección facial (Figura 7-1), para abastecer la demanda de Mar del Plata y la zona. Las vinchas que conforman las máscaras se obtendrían por moldeo por inyección. Como objetivo subyacente, se propuso fabricarlas con material reciclado, como una alternativa para contribuir a la disminución de residuos post-industriales dispuestos en rellenos sanitarios.

El material utilizado para inyectar las vinchas de protección facial fue provisto por la empresa VIOMAR SA, y corresponde a material reciclado post-industrial. Específicamente, se utilizó una relación LLDPE/PP 75/25 compatibilizada con 3% en peso de MB4.



Figura 7-1. Máscara de protección facial fabricada con material reciclado LDPE/PP post-industrial.

Cuando se moldea por inyección, el material se funde, para luego llenar el molde deseado. Hay variables de procesamiento que deben ajustarse a las características del polímero fundido para que el llenado del molde sea efectivo y no se produzcan defectos. Los defectos más comunes son: llenado incompleto (*short shot*), rebalsado del molde (*flash*), fusión parcial o degradación térmica. Estos defectos se esquematizan en la Figura 7-2 donde se muestran además las variables del procesamiento que pueden originar estos defectos. El gráfico se denomina “ventana de procesamiento”.

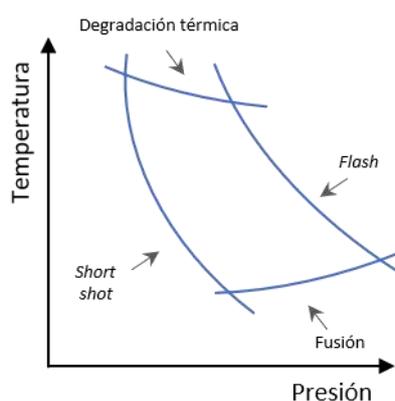


Figura 7-2. Ventana de procesamiento.

La ventana de procesamiento de un polímero se determina a través de reiteradas simulaciones donde se van modificando las variables de procesamiento (presión y temperatura). De esta manera se consiguen los límites para los cuales el material comienza a presentar los defectos antes mencionados.

Conocer la ventana de procesamiento de una partida de material permite saber si es posible la implementación de dicho material en el moldeo por inyección de piezas determinadas. Por ejemplo, si una pieza con canales angostos podría ser llenada a la temperatura de procesamiento y con la viscosidad característica de ese material.

Para la fabricación de las vinchas, durante los primeros ciclos de llenado debieron ajustarse los parámetros en base a la experiencia técnica del operador de la máquina inyectora. Sin embargo, no resultó una tarea sencilla y surgieron algunos inconvenientes en el llenado del molde. Se observaron dos de los defectos más comunes que ocurren en el moldeo por inyección: *short shot* y *flash*, es decir, llenado incompleto del molde, y rebalsado del molde, respectivamente.

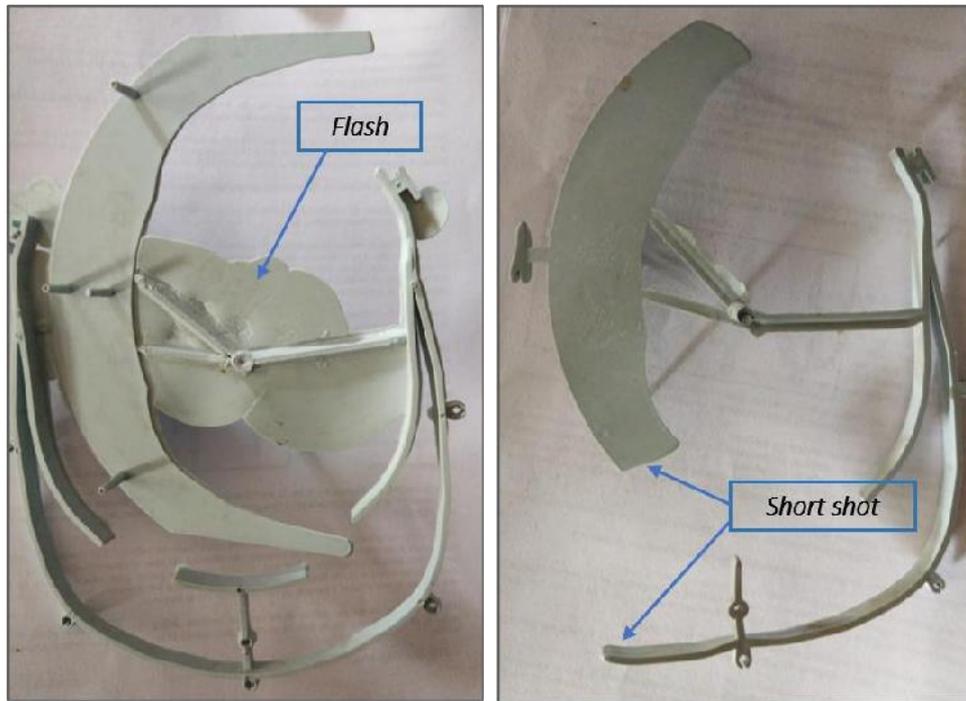


Figura 7-3. Defectos obtenidos en las vinchas inyectadas con material reciclado.

Finalmente, fue posible inyectar de manera efectiva y a una gran velocidad de producción vinchas de protección facial, que luego fueron complementadas con un film de acetato proveniente de placas radiográficas recicladas y una banda elástica para la sujeción de la misma. La Figura 7-4 muestra una vincha obtenida por inyección con material reciclado, demostrando la capacidad del material de ser reutilizado en una aplicación concreta.



Figura 7-4. Imagen de la vincha de protección facial fabricada durante la pandemia por COVID-19.

El empleo de material reciclado para la fabricación de vinchas de protección facial permitió el abastecimiento de diferentes centros de salud de la ciudad de Mar del Plata. Por medio de la donación de máscaras faciales, se logró proveer al Hospital Materno Infantil (180 máscaras), Hospital Interzonal General de Agudos "Dr. Oscar E. Alende" (150 máscaras), distintos centros de atención primaria (CAPs) (200 máscaras), Instituto Nacional de Rehabilitación Psicofísica del Sur, INAREPS (12 máscaras); SAME (100 máscaras), CARITAS (60 máscaras) y salas de salud del partido de Mar Chiquita (60 máscaras).

7.1.2. Mezclas ternarias LDPE/PP/GTR

La ciudad costera de Mar del Plata se caracteriza por tener una elevada actividad pesquera, siendo la pesca deportiva un sector en el cual se utiliza una gran variedad de productos y artículos plásticos. La empresa 'El Timón', localizada en Mar del Plata, se especializa en la fabricación de diversos artículos para pesca como plomadas, boyas, cajas destinadas al transporte de piezas más pequeñas, etc. En conjunto con dicha empresa, se propuso la fabricación de pequeñas cajas plásticas (dimensiones 100 mm de largo, 60 mm de ancho y 20 mm de altura) a partir de material reciclado para reemplazar a las originales de PP.

La desventaja principal que presenta el artículo fabricado con PP es la fractura prematura luego de una caída debido a la fragilidad del material. Ya se había intentado fabricarlas con LDPE para superar dicho inconveniente. Sin embargo, este material no mantenía la integridad estructural que la pieza requiere. Es decir, la caja se pandeaba en el borde más largo, lo que no permitía un buen ajuste en el cierre con la tapa. Estos inconvenientes se exhiben en la Figura 7-5.



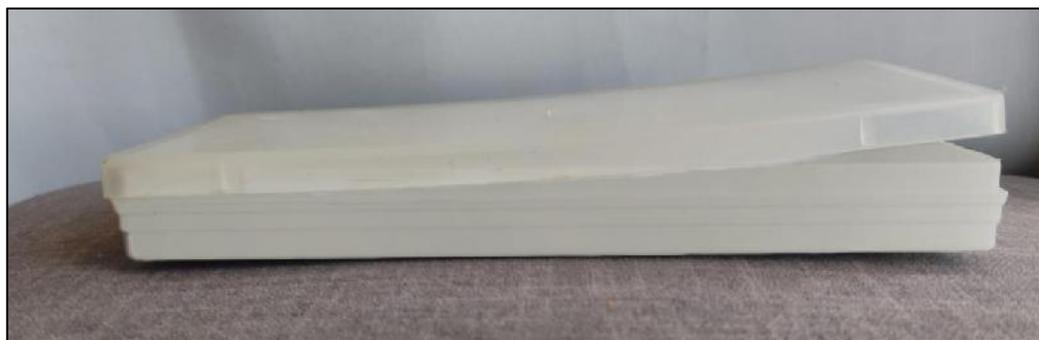


Figura 7-5. a) Caja de PP; b) caja de LDPE deformada (no cierra).

Se propuso reemplazar el PP por un material ternario reciclado post-consumo LDPE/PP 75/25 con el agregado de 10% de partículas GTR trituradas de tamaño 300-500 μm . El material utilizado correspondió a una mezcla de LDPE y PP proveniente de films de envolturas de alimentos post-consumo (recolectados por una campaña personal durante la tesis) y las mismas partículas utilizadas en el *Capítulo 5*. Las cajas inyectadas con material reciclado se muestran en la Figura 7-6.



Figura 7-6. Caja de material reciclado post-consumo LDPE/PP/GTR

Se comprobó que la caja fabricada con material reciclado cumplía con el requisito de cierre hermético. La presencia de 25% de PP le otorga al LDPE la rigidez necesaria para no deformarse por las tensiones residuales. Adicionalmente se realizaron varias pruebas de impacto para simular la caída del artículo, arrojando el mismo desde diferentes alturas, sin lograr romperlo. Ésto se debe posiblemente a la mejora en la tenacidad por la presencia de las partículas GTR, como se discutió en el *Capítulo 5*.

7.1.3. Conclusiones

En este apartado se mostraron dos aplicaciones concretas de los materiales reciclados estudiados en esta tesis. Se demostró que pueden reemplazar polímeros comerciales tradicionales, e incluso tener mejor desempeño que estos en algunas aplicaciones. De esta forma se confirmó la potencialidad de los materiales estudiados.

7.2. Conclusiones generales del trabajo de tesis

En esta tesis se analizaron diferentes estrategias de bajo costo para optimizar el comportamiento mecánico de mezclas PE/PP provenientes del reciclado. Para ello, se realizó el estudio de la microestructura, la morfología y la cristalinidad junto con una caracterización mecánica completa y a la fractura de distintos materiales a base de PE y PP.

Se alcanzaron a las siguientes conclusiones generales:

I. Influencia del compatibilizante

Se utilizaron compatibilizantes en base a copolímeros PE-PP y oligómeros de bajo peso molecular. Se aplicaron dos porcentajes, 3 y 10% en peso, encontrando que 3% es una proporción óptima que puede ser implementada a nivel industrial.

El uso de compatibilizantes aumentó levemente la adhesión interfacial, siendo más efectivo el MB con componentes de bajo peso molecular.

II. Influencia de la relación másica PE/PP

Se proporcionó una descripción general de la estructura, morfología y las propiedades mecánicas tanto del LLDPE como del PP. Al mezclar estos dos polímeros termoplásticos, se generó un sistema termodinámicamente inmiscible, lo que dió como resultado una mala adhesión interfacial y una morfología que varió entre particulada y co-continua en función de la relación relativa de LLDPE y PP en la mezcla. El desempeño mecánico para diferentes condiciones de sollicitación y a la fractura del sistema binario fue inferior que el de los homopolímeros puros, en todo el rango de composición de la mezcla analizado, debido a la incompatibilidad entre LLDPE y PP. Sin embargo, la mezcla

con relación LLDPE/PP 75/25 se considera la composición más confiable debido a su comportamiento repetitivo. Las composiciones restantes se encontraron en transición dúctil-frágil en diferentes ensayos mecánicos, lo que conduce a incertidumbre sobre su comportamiento en servicio. Además, la composición 75/25 coincide con el rango de composición encontrado en los residuos sólidos urbanos.

La línea de soldadura presente en piezas inyectadas de estas mezclas presentó inhomogeneidades que se reflejan en el desempeño a la fractura.

III. Incorporación de partículas de caucho

Se obtuvieron materiales ternarios LLDPE/PP/GTR por medio de la incorporación de partículas de caucho recicladas en diferentes rangos de tamaño: <300 μm , 300-500 μm y 500-800 μm ; y diversos porcentajes: 5, 10 y 15%.

La presencia de las partículas no produjo ninguna modificación en la microestructura de los materiales. Respecto del comportamiento mecánico, se volvió más dúctil, como consecuencia de la naturaleza elastomérica de las partículas, en detrimento de la rigidez y la resistencia.

El comportamiento a la fractura se vio modificado por la incorporación de partículas GTR, conduciendo a un aumento de tenacidad en las mezclas ternarias, como consecuencia de la amplificación de los mecanismos de deformación.

Finalmente, se concluye que es necesario aumentar la adhesión interfacial para lograr un mejor desempeño mecánico.

IV. Manipulación de la morfología

Se obtuvieron compuestos microfibrilados MFC a partir de mezclas binarias LDPE/PP, mediante la manipulación de la morfología. Se aplicaron diferentes porcentajes de compatibilizante (0, 1.5 y 3%).

Tanto la presencia de las fibras de PP como el compatibilizante condujeron a aumentos significativos de la resistencia y la rigidez del material sin detrimento de la ductilidad. La resistencia al impacto y resistencia al inicio de la fractura también se vieron

mejoradas como consecuencia de la morfología microfibrilada y el compatibilizante adicionado.

7.3. Trabajo futuro

A partir de las conclusiones obtenidas en el presente trabajo y considerando el potencial beneficio de utilizar material reciclado como reemplazo de materia prima virgen, se plantean nuevos retos que será necesario abordar en un futuro próximo. De esta forma, la continuación del presente trabajo se plantea de la siguiente forma:

- La caracterización de compuestos ternarios de LDPE/PP con la incorporación de partículas GTR devulcanizadas. La elección de esta línea se sustenta en la obtención de propiedades mecánicas mejoradas como consecuencia de una mejor adhesión interfacial entre la matriz y las partículas modificadas superficialmente. Se propone analizar los mismos porcentajes de partículas analizados en el *Capítulo 5* (5, 10 y 15%).
- La variación de los parámetros de estirado para analizar efecto del aumento de la relación de estirado sobre el comportamiento mecánico y a la fractura de MFC.
- La obtención de compuestos microfibrilados a partir de mezclas LDPE/PP provenientes del reciclado.
- El estudio del comportamiento térmico y reológico de diferentes lotes de material reciclado con el fin de determinar la ventana de procesamiento óptima para estos materiales.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

a	Longitud de entalla
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflexión total atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
B	Espesor de probeta
D	Dispersión
DDENT	Doble entalla aguda (<i>Double Deep-Edge Notched-Tension</i>)
DF	Dirección de flujo
DL	Nivel de ductilidad
d_n	Diámetro promedio en número
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTF	Dirección transversal al flujo
d_v	Diámetro promedio en volumen
E	Módulo elástico o de Young
EPFM	Mecánica de Fractura Elasto-plástica (<i>Elastic Plastic Fracture mechanics</i>)
ESIS	<i>European Structural Integrity Society</i>
EWf	Trabajo Esencial de Fractura (<i>Essential Work of Fracture</i>)
FM	Mecánica de Fractura (<i>Fracture mechanics</i>)
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
G_c	Tasa de liberación de energía
G_{Ic}	Valor crítico de la tasa de liberación de energía en modo I
GTR	Partículas de caucho (<i>Ground tire rubber</i>)
HDPE	Polietileno de alta densidad
J_{Ic}	Valor crítico de la Integral J en modo I
K_c	Factor de intensidad de tensiones
K_{Ic}	Factor crítico de intensidad de tensiones en modo I
K_{Iq}	Factor crítico de intensidad de tensiones
L	Longitud de ligamento

<i>LDPE</i>	Polietileno de baja densidad
<i>LEFM</i>	Mecánica de Fractura Elástica Lineal (<i>Linear Elastic Fracture mechanics</i>)
<i>LLDPE</i>	Polietileno lineal de baja densidad
<i>MB</i>	<i>Masterbatch</i>
<i>MFB</i>	Mezcla microfibrilada (<i>Microfibrillar Blend</i>)
<i>MFC</i>	Compuesto microfibrilado (<i>Microfibrillar compound</i>)
<i>PA</i>	Poliámidas
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PET</i>	Poli (tereftalato de etileno)
<i>PP</i>	Polipropileno
P_q	Carga máxima
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>PSW</i>	Residuos sólidos urbanos (<i>Post-consumer Solid Waste</i>)
<i>PVC</i>	Poli (cloruro de vinilo)
<i>PYFM</i>	Mecánica de Fractura de Post-Fluencia (<i>Post-yielding Fracture Mechanics</i>)
r_p	Radio de la zona plástica
<i>SEM</i>	Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
W	Ancho de probeta
W_e	Trabajo Esencial de Fractura
w_e	Trabajo Esencial Específico de Fractura
$w_{e,n}$	Trabajo esencial específico de formación de cuello
$w_{e,y}$	Trabajo esencial específico de fluencia
W_f	Trabajo total de fractura
$w_{f,y}$	Trabajo total de fractura de fluencia
<i>WL</i>	Línea de soldadura (<i>Welding line</i>)
W_p	Trabajo No-Esencial de Fractura

w_p	Trabajo No-Esencial Específico de Fractura
$w_{p,n}$	Trabajo No-Esencial Específico de formación de cuello
$w_{p,y}$	Trabajo No-Esencial Específico de fluencia
X_c	Grado de cristalinidad
X_p	Fracción en peso
XRD	Difracción de Rayos X (<i>X ray Diffraction</i>)
X_v	Fracción en volumen
β	Factor de forma
βw_p	Término plástico
ΔH_m	Entalpía de fusión
ϵ_b	Deformación en el punto de rotura en tracción
ρ_d	Densidad de la fase dispersa
ρ_m	Densidad de la matriz
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Resistencia a la tracción o tensión máxima
σ_y	Tensión de fluencia
Φ_i	Fracción másica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Esquema del modelo de economía lineal actual. _____	17
Figura 1-2. Esquema del concepto de economía circular. Adaptado de Geyer et al. 2017. _____	17
Figura 1-3. Distribuciones de vida útil del producto para los ocho sectores de uso industrial representadas como función de distribución de probabilidad (PDF). Adaptado de Geyer et al. 2017. _____	18
Figura 1-4. Producción global de plásticos según el sector industrial en 2015. Adaptado de ONU Environment 2018. _____	19
Figura 1-5. Disposición final de residuos plásticos. _____	21
Figura 1-6. Composición de residuos sólidos urbanos de los municipios del AMBA 2010-2011. Fuente: CEAMSE e Instituto de Ingeniería sanitaria FIUBA, 2011. _____	24
Figura 1-7. Clasificación de los plásticos provenientes de PSW en el Área Metropolitana de la Provincia de Buenos Aires. _____	25
Figura 1-8. Generación global de residuos plásticos entre 1950-2015. _____	25
Figura 1-9. Estructura de cadena de diferentes polietilenos. _____	27
Figura 1-10. Estereoisómeros de PP. _____	28
Figura 1-11. Métodos de reciclado. _____	29
Figura 1-12. Proceso de trituración del neumático fuera de uso. Fuente: Eldan Recycling. _____	32
Figura 1-13. Códigos de identificación de reciclado de plástico. _____	33
Figura 1-14. Rangos de densidad para polímeros comúnmente encontrados en PSW. _____	34
Figura 1-15. Separación por flotación de polímeros más comunes. Fuente: ECOEMBES 2016. _____	35
Figura 1-16. Proceso de reciclado de LDPE+PP. _____	36
Figura 1-17. Esquema de la separación de fases en mezclas inmiscibles. (a) Morfología particulada; (b) Morfología co-continua. _____	39
Figura 1-18. Organización de la tesis. _____	45
Figura 2-1. Esquema de las profundidades estudiadas en las piezas _____	52
Figura 2-2. Metodología apropiada según el comportamiento a la fractura del material. _____	57
Figura 2-3. Modos de apertura de una fisura. _____	57
Figura 2-4. Geometrías y dimensiones de las probetas utilizadas en ensayos de fractura. _____	58
Figura 2-5. Esquema de la superficie transversal de fractura de las probetas DDENT post mortem examinados por SEM. _____	59
Figura 2-6. Esquema de las diferentes zonas relacionadas con el proceso de fractura. _____	63
Figura 2-7. Representación esquemática de la partición de energía entre fluencia y formación del cuello durante el ensayo de EWF en probetas DDENT. _____	67
Figura 2-8. Geometría y dimensiones de las probetas de impacto en tracción. _____	69
Figura 2-9. Geometría y dimensiones de las probetas de impacto Izod. _____	70

<i>Figura 3-1. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de mezclas vírgenes: PR-0; PR-10MB1; PR-10MB2; PR-10MB3; PR-10MB4.</i>	85
<i>Figura 3-2. Micrografías SEM para las mezclas PR-0 y PR-10MB1.</i>	76
<i>Figura 3-3. Patrones de XRD para LLDPE y PP puros.</i>	77
<i>Figura 3-4. Patrones de XRD para mezclas vírgenes con distintos compatibilizantes.</i>	78
<i>Figura 3-5. Termograma de calentamiento para componentes puros y mezclas vírgenes LLDPE/PP con diferentes compatibilizantes.</i>	79
<i>Figura 3-6. Porcentaje de cristalinidad de las fases LLDPE y PP dentro de cada mezcla compatibilizada.</i>	80
<i>Figura 3-7. Viscosidad compleja en función de la frecuencia para las mezclas LLDPE/PP vírgenes con diferentes compatibilizantes.</i>	82
<i>Figura 3-8. Curvas tensión-deformación para las mezclas LLDPE/PP vírgenes con diferentes compatibilizantes.</i>	83
<i>Figura 3-9. Curvas carga-desplazamiento para mezclas vírgenes LLDPE/PP, junto con fotografías del daño macroscópico.</i>	85
<i>Figura 3-10. Nivel de ductilidad para mezclas LLDPE/PP con diferentes compatibilizantes.</i>	86
<i>Figura 3-11. Micrografías SEM de las superficies de fractura de mezclas vírgenes.</i>	88
<i>Figura 3-12. a) Comportamiento térmico y b) reológico de las mezclas LLDPE/PP 50/50 con 3 y 10% del compatibilizante MB4.</i>	89
<i>Figura 3-13. a) Curvas de tracción y b) de fractura.</i>	89
<i>Figura 3-14. Etapas del reciclado de LLDPE/PP post-consumo (PCR).</i>	91
<i>Figura 3-15. Micrografías SEM de superficies crio-fracturadas que muestran la morfología de mezclas recicladas: PCR-0 y PCR-3MB4.</i>	92
<i>Figura 3-16. Imagen de microscopio óptico de un film perteneciente a mezclas LLDPE/PP recicladas.</i>	93
<i>Figura 3-17. Patrones XRD para mezclas LLDPE/PP de material reciclado.</i>	93
<i>Figura 3-18. Resultados de DSC para material post-consumo reciclado. a) Termogramas de DSC, b) porcentaje de cristalinidad.</i>	94
<i>Figura 3-19. Viscosidad compleja en función de la frecuencia para las mezclas LLDPE/PP de material recuperado.</i>	95
<i>Figura 3-20. Curvas tensión-deformación de mezclas recuperadas.</i>	96
<i>Figura 3-21. Curvas carga-desplazamiento para mezclas recicladas junto con daño macroscópico.</i>	97
<i>Figura 3-22. Micrografías SEM de superficies de fractura de mezclas recicladas.</i>	98
<i>Figura 4-1. Pieza obtenida por moldeo por inyección.</i>	104
<i>Figura 4-2. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de LLDPE, PP y sus mezclas.</i>	106
<i>Figura 4-3. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de las mezclas donde se observa la unión entre las fases de LLDPE y PP.</i>	107
<i>Figura 4-4. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas en la zona de la línea de soldadura de las mezclas 7525 y 2575.</i>	107
<i>Figura 4-5. Difractogramas de rayos X para LLDPE, PP y sus mezclas.</i>	108

Figura 4-6. Espectros FTIR para LLDPE, PP y sus mezclas. _____	109
Figura 4-7. Termograma de calentamiento para componentes puros y mezclas LLDPE/PP. _____	112
Figura 4-8. Porcentaje de cristalinidad de las fases de LLDPE y PP. _____	113
Figura 4-9. Curvas tensión-deformación para LLDPE, PP y sus mezclas. _____	114
Figura 4-10. Parámetros de tracción para LLDPE, PP y mezclas LLDPE/PP. _____	116
Figura 4-11. Curvas típicas carga-desplazamiento bajo condiciones de impacto en tracción para LLDPE, PP y sus mezclas. _____	118
Figura 4-12. Tensión máxima vs. elongación a la rotura para los materiales estudiados. _____	119
Figura 4-13. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto en tracción de los materiales que presentaron fractura dúctil. _____	121
Figura 4-14. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto en tracción de los materiales que presentaron fractura frágil. _____	122
Figura 4-15. Micrografías SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto en tracción de la mezcla 5050 que presentó transición dúctil-frágil. _____	122
Figura 4-16. Posición de las probetas extraídas de la pieza inyectada. _____	123
Figura 4-17. Curvas carga-desplazamiento e imágenes de daño macroscópico. _____	124
Figura 4-18. Nivel de ductilidad en función de las mezclas y dirección de carga _____	125
Figura 4-19. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para PP. _____	126
Figura 4-20. Micrografías SEM de la superficie de fractura del PP puro. _____	126
Figura 4-21. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para la mezcla 2575. _____	127
Figura 4-22. Micrografías SEM de las superficies de fractura de la mezcla 2575. (a) piel delaminada y deformada; (b) piel fracturada de manera frágil; (c) bulk deformado. _____	127
Figura 4-23. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para la mezcla 5050. _____	129
Figura 4-24. Micrografías SEM de las superficies de fractura de la mezcla 5050. (a) deformación plástica en el cuerpo de la probeta; (b) fibrilación masiva; (c) línea de soldadura WL. _____	129
Figura 4-25. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para la mezcla 7525. _____	130
Figura 4-26. Micrografías SEM de la superficie de fractura de la mezcla 7525. _____	131
Figura 4-27. Curvas carga-desplazamiento en las distintas direcciones de carga para LLDPE puro. _____	132
Figura 4-28. Micrografías SEM de la superficie de fractura del LLDPE puro. _____	132
Figura 4-29. Esquema de los mecanismos de deformación y fractura propuestos para (a) mezclas 7525 y 2575; (b) mezcla 5050. _____	134
Figura 4-30. Similitud entre curvas carga-desplazamiento para LLDPE y las mezclas 7525 y 5050, obtenidas para diferentes ligamentos. _____	136
Figura 4-31. Tensión máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), en función de la longitud del ligamento (L) para LLDPE y las mezclas 7525 y 5050 en la dirección de flujo. _____	137
Figura 4-32. Trabajo total específico de fractura (w_f) en función de la longitud del ligamento (L), luego de realizar la partición de energía; para LLDPE y las mezclas 7525 y 5050 en la dirección de flujo (DF). _____	138

<i>Figura 4-33. Tenacidad a la fractura vs. Composición, según los diferentes enfoques de la Mecánica de Fractura aplicados.</i>	141
<i>Figura 5-1. Discos inyectados con las mezclas 5%GTR con diferentes tamaños de partícula.</i>	148
<i>Figura 5-2. Micrografías SEM de las superficies crio-fracturadas de mezclas LLDPE/PP con partículas GTR.</i>	149
<i>Figura 5-3. Difractogramas de rayos X para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.</i>	150
<i>Figura 5-4. Termogramas de calentamiento para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.</i>	151
<i>Figura 5-5. Variación del porcentaje de cristalinidad de las fases de LLDPE y PP en los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.</i>	152
<i>Figura 5-6. Curvas tensión-deformación para materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.</i>	154
<i>Figura 5-7. Módulo de Young para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partícula.</i>	155
<i>Figura 5-8. Tensión de fluencia para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partícula.</i>	156
<i>Figura 5-9. Elongación a rotura para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partícula.</i>	157
<i>Figura 5-10. Curvas carga-desplazamiento e imágenes de daño macroscópico para mezclas ternarias LLDPE/PP/GTR con tamaño de partícula <300 μm.</i>	158
<i>Figura 5-11. Nivel de ductilidad para los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR según porcentaje y tamaño de partículas.</i>	159
<i>Figura 5-12. Micrografías SEM de las superficies de fractura de las mezclas LLDPE/PP 7525 con partículas <300 μm.</i>	160
<i>Figura 5-13. Micrografías SEM de las superficies de fractura de las mezclas LLDPE/PP 7525 con partículas de 300-500 μm.</i>	161
<i>Figura 5-14. Micrografías SEM de las superficies de fractura de las mezclas LLDPE/PP 7525 con partículas de 500-800 μm.</i>	162
<i>Figura 5-15. Curvas carga-desplazamiento para las mezclas con 5, 10 y 15% de partículas GTR <300μm.</i>	163
<i>Figura 5-16. Curvas carga-desplazamiento para las mezclas con 5, 10 y 15% de partículas GTR de 300-500 μm.</i>	164
<i>Figura 5-17. Curvas carga-desplazamiento para las mezclas con 5, 10 y 15% de partículas GTR de 500-800 μm.</i>	164
<i>Figura 5-18. Tensión máxima soportada por el ligamento ($\sigma_{\text{máx}}$), en función de la longitud del ligamento (L) para materiales ternarios con 5, 10 y 15% de partículas GTR <300μm.</i>	165

Figura 5-19. Tensión máxima soportada por el ligamento ($\sigma_{m\acute{a}x}$), en funci3n de la longitud del ligamento (L) para materiales ternarios con 5, 10 y 15% de part3culas GTR de 300-500 μm .	166
Figura 5-20. Trabajo total espec3fico de fractura (w_f) en funci3n de la longitud de ligamento (L); para las mezclas LLDPE/PP 75/25 con 5, 10 y 15% de part3culas GTR<300 μm .	167
Figura 5-21. Trabajo total espec3fico de fractura (w_f) en funci3n de la longitud de ligamento (L); para las mezclas LLDPE/PP 75/25 con 5, 10 y 15% de part3culas GTR de 300-500 μm .	167
Figura 6-1. Desarrollo de la morfolog3a de los compuestos microfibrilados siguiendo los tres pasos esenciales: extrusi3n, estirado y post-procesamiento.	174
Figura 6-2. Esquema del procesamiento de microfibrilado de mezclas LDPE/PP.	176
Figura 6-3. Esquema del corte longitudinal de los filamentos extruidos y estirados.	177
Figura 6-4. Micrograf3as SEM de las superficies crio-fracturadas longitudinalmente de filamentos de mezclas LDPE/PP extruidas.	178
Figura 6-5. Micrograf3as SEM de las superficies crio-fracturadas longitudinalmente de filamentos de mezclas microfibriladas (MFB) LDPE/PP.	178
Figura 6-6. Termogramas de calentamiento para las mezclas LDPE/PP 80/20 en cada etapa del proceso de microfibrilado. 1°) Extrusi3n; 2°) estirado en caliente; 3°) inyecci3n. La l3nea punteada representa el segundo calentamiento.	181
Figura 6-7. Variaci3n del porcentaje de cristalinidad de LDPE y PP en las mezclas sin estirar y los compuestos microfibrilados.	183
Figura 6-8. Curvas tensi3n-deformaci3n para las mezclas y los MFC.	183
Figura 6-9. Parámetros de tracci3n para mezclas y compuestos microfibrilados LDPE/PP 80-20, con y sin compatibilizante.	184
Figura 6-10. Energ3a de impacto para mezclas y compuestos microfibrilados LDPE/PP 80/20.	185
Figura 6-11. Micrograf3as SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto Izod de los materiales sin compatibilizante.	187
Figura 6-12. Micrograf3as SEM de las superficies de fractura obtenidas bajo condiciones de impacto Izod de los materiales con 1.5 y 3 % de compatibilizante.	188
Figura 6-13. Curvas carga-desplazamiento para la mezcla y el MFC con 1.5% de compatibilizante.	189
Figura 6-14. Trabajo espec3fico de fluencia ($w_{f,y}$) en funci3n de la longitud del ligamento (L), luego de realizar la partici3n de energ3a; para las mezclas y los MFC.	191
Figura 7-1. M\acute{a}sca de protecci3n facial fabricada con material reciclado LDPE/PP post-industrial.	197
Figura 7-2. Ventana de procesamiento.	198
Figura 7-3. Defectos obtenidos en las vinchas inyectadas con material reciclado.	199
Figura 7-4. Imagen de la vincha de protecci3n facial fabricada durante la pandemia por COVID-19.	199
Figura 7-5. a) Caja de PP; b) caja de LDPE deformada (no cierra).	201
Figura 7-6. Caja de material reciclado post-consumo LDPE/PP/GTR	201

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 2-1. Propiedades de catálogo de los materiales componentes de las mezclas.</i>	49
<i>Tabla 2-2. Propiedades de catálogo de los materiales compatibilizantes de las mezclas</i>	50
<i>Tabla 3-1. Formulaciones estudiadas en mezclas vírgenes.</i>	73
<i>Tabla 3-2. Parámetros de tracción de mezclas vírgenes con diferentes compatibilizantes.</i>	84
<i>Tabla 3-3. Valores de $J_{máx}$ para mezclas vírgenes con diferentes compatibilizantes.</i>	87
<i>Tabla 3-4. Comparación de las propiedades de la mezcla virgen con 3% y 10% en peso de MB4.</i>	90
<i>Tabla 3-5. Formulaciones estudiadas en mezclas recicladas.</i>	91
<i>Tabla 3-6. Parámetros de tracción y fractura de mezclas recuperadas.</i>	96
<i>Tabla 4-1. Composición y nomenclatura de los materiales analizados.</i>	103
<i>Tabla 4-2. Asignación de grupos funcionales según el pico de absorción obtenido por FTIR.</i>	110
<i>Tabla 4-3. Propiedades mecánicas en tracción para LLDPE, PP y las mezclas LLDPE/PP.</i>	115
<i>Tabla 4-4. Parámetros de impacto en tracción para LLDPE, PP y sus mezclas.</i>	118
<i>Tabla 4-5. Parámetros de resistencia a la propagación inestable de fisura para el PP puro y la mezcla 2575.</i>	135
<i>Tabla 4-6. Parámetros de fractura para las muestras LLDPE, 7525 y 5050 en las diferentes direcciones de carga.</i>	139
<i>Tabla 5-1. Nombre y composición de los materiales ternarios.</i>	147
<i>Tabla 5-2. Propiedades mecánicas en tracción para materiales ternarios LLDPE/PP/GTR.</i>	155
<i>Tabla 5-3. Parámetros de fractura para la matriz y los materiales ternarios LLDPE/PP/GTR y 75/25/GTR con distintos porcentajes de partícula.</i>	168
<i>Tabla 6-1. Composición y nomenclatura de los materiales analizados.</i>	175
<i>Tabla 6-2. Mezclas estudiadas según la relación de estirado.</i>	177
<i>Tabla 6-3. Caracterización morfológica de mezclas LDPE/PP.</i>	179
<i>Tabla 6-4. Parámetros de la fractura para las mezclas y MFC con y sin compatibilizante.</i>	192

REFERENCIAS

- Al-Salem, S. M., M. H. Behbehani, A. Al-Hazza'a, J. C. Arnold, S. M. Alston, A. A. Al-Rowaih, F. Asiri, S. F. Al-Rowaih, and H. Karam. 2019. "Study of the Degradation Profile for Virgin Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) and Polyolefin (PO) Plastic Waste Blends." *Journal of Material Cycles and Waste Management* 21(5):1106–22.
- Alam, P., M. Ansell, and D. Smedley. 2012. "Effects Ofreinforcement Geometry on Strength and Stiffness in Adhesively Bonded Steel-Timber Flexural Beams." *Buildings* 2(3):231–44.
- Anderson. 2017. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*. Fourth Edi.
- Arnal, M. L., M. E. Matos, R. A. Morales, O. O. Santana, and A. J. Müller. 1998. "Evaluation of the Fractionated Crystallization of Dispersed Polyolefins in a Polystyrene Matrix." *Macromolecular Chemistry and Physics* 199(10):2275–88.
- ASTM D 5045. 1999. "Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Materials, Energy Release Rate of Plastic."
- ASTM E1820. 1996. *Standard Test Method for Measurement of Fracture*.
- Bartczak, Z., A. S. Argon, R. E. Cohen, and M. Weinberg. 1999. "Toughness Mechanism in Semi-Crystalline Polymer Blends: I. High-Density Polyethylene Toughened with Rubbers." *Polymer* 40(9):2331–46.
- Bertin, S., and J. Robin. 2002. "Study and Characterization of Virgin and Recycled LDPE/PP Blends." *European Polymer Journal* 38(11):2255–64.
- Borovanska, I., T. Dobрева, R. Benavente, S. Djoumaliisky, and G. Kotzev. 2012. "Quality Assessment of Recycled and Modified LDPE / PP Blends." *Elastomers and Plastics* 1–19.
- Bousmina, M., P. Bataille, S. Sapiéha, and H. P. Schreiber. 1995. "Comparing the Effect of Corona Treatment and Block Copolymer Addition on Rheological Properties of Polystyrene/Polyethylene Blends." *Journal of Rheology* 39(3):499–517.
- Brown, H. R. 1991. "A Molecular Interpretation of the Toughness of Glassy Polymers." *Macromolecules* 24(10):2752–56.
- Calvente, Arturo M. 2007. "El Concepto Moderno de Sustentabilidad." *Universidad Abierta Interamericana* 1–7.
- Cámara de la Industria del Neumático. 2020. "CIN." Retrieved (<http://www.cin.org.ar/>).
- CEAMSE. 2010. "Tercer Informe de Residuos Sólidos Urbanos. Provincia de Buenos Aires." 1–15.
- Chan, W. Y. F., and J. G. Williams. 1994. "Determination of the Fracture Toughness of Polymeric Films by the Essential Work Method." *Polymer* 35(8):1666–72.
- Chiu, FC, HZ Yen, and CE Lee. 2010. "Characterization of PP/HDPE Blend-Based Nanocomposites Using Different Maleated Polyolefins as Compatibilizers." *Polymer Testing* 29:397–406.
- Cho, K., B. Lee, K. Hwang, H. Lee, and S. Choe. 1998. "Rheological and Mechanical Properties in Polyethylene Blends." *Polymer Engineering and Science* 38(12):1969–75.
- Clemons, C. 2010. "Elastomer Modified Polypropylene-Polyethylene Blends as Matrices for Wood Flour-Plastic Composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41(11):1559–69.

- Clutton, E. Q. 2000. "ESIS TC4 Experience with the Essential Work of Fracture Method." *European Structural Integrity Society* 27:187–199.
- Costantino, M. A., V. Pettarin, A. J. Pontes, and P. M. Frontini. 2015. "Mechanical Performance of Double Gated Injected Metallic Looking Polypropylene Parts." *Express Polymer Letters* 9(11):1040–51.
- Cotterell, B., E. Lee, and Y. W. Mai. 1982. "Mixed Mode Plane Stress Ductile Fracture." *International Journal of Fracture* 20(4):243–50.
- Cotterell, B., and JK Reddel. 1977. "The Essential Work of Plane Stress Ductile Fracture." *International Journal of Fracture* 13:267–77.
- Dhoble, A., B. Kulshreshtha, S. Ramaswami, and D. A. Zumbunnen. 2005. "Mechanical Properties of PP-LDPE Blends with Novel Morphologies Produced with a Continuous Chaotic Advection Blender." *Polymer* 46(7):2244–56.
- Duan, D. M., and J. G. Williams. 1998. "Craze Testing for Tough Polyethylene." *Journal of Materials Science* 33(3):625–38.
- ECOEMBES. 2016. "Envases de Plástico: Diseña Para Reciclar." *Ecoembes*.
- ECOPLAS. 2011. "Manual de Valorización de Los Residuos Plásticos. El Plástico Protege El Medio Ambiente. PLASTIVIDA." 5 Edición:155.
- Épinat, C., L. Trouillet-Fonti, and P. Sotta. 2018. "Predicting Phase Inversion Based on the Rheological Behavior in Polyamide 6/Polyethylene Blends." *Polymer* 137:132–44.
- European Union. 1999. "Council Directive 1999/31/EC on the Landfill." *Official Journal of the European Communities* (10):L182/1-19.
- Fakirov, S. 2009. *Nano-and Micro-Mechanics of Polymer Blends and Composites*.
- Fang, C., L. Nie, S. Liu, R. Yu, N. An, and S. Li. 2013. "Characterization of Polypropylene-Polyethylene Blends Made of Waste Materials with Compatibilizer and Nano-Filler." *Composites Part B: Engineering* 55:498–505.
- Francis, R. 2017. *Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications*. Wiley-VCH.
- Friedrich, K., M. Evstatiev, S. Fakirov, O. Evstatiev, M. Ishii, and M. Harrass. 2005. "Microfibrillar Reinforced Composites from PET/PP Blends: Processing, Morphology and Mechanical Properties." *Composites Science and Technology* (65):107–16.
- Fu, S. Y., XiQ Feng, B. Lauke, and Y. W. Mai. 2008. "Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites." *Composites Part B: Engineering* 39(6):933–61.
- Fujiyama, M, I. Masada, and K. Mitani. 2000. "Melting and Crystallization Behaviors of Injection-Molded Polypropylene." *Journal of Applied Polymer Science* 78(10):1751–62.
- Furukawa, T., H. Sato, Y. Kita, K. Matsukawa, H. Yamaguchi, S. Ochiai, H. Siesler, and Y. Ozaki. 2006. "Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry." *Polymer Journal* 38(11):1127–36.
- Galeski, A. 2003. "Strength and Toughness of Crystalline Polymer Systems." *Progress in Polymer Science* 28(12):1643–99.
- Geissdoerfer, M., P. Savaget, N. Bocken, and E. Hultink. 2017. "The Circular Economy – A New Sustainability Paradigm?" *Journal of Cleaner Production* 143:757–68.

- Gensler, R., C. J. G. Plummer, C. Grein, and H. Kausch. 2000. "Influence of the Loading Rate on the Fracture Resistance of Isotactic Polypropylene and Impact Modified Isotactic Polypropylene." 41:3809–19.
- Geyer, R., J. R. Jambeck, and K. L. Law. 2017. "Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made - Supplementary Information." *Science Advances* 3(7):19–24.
- Geyer, R., B. Kuczenski, T. Zink, and A. Henderson. 2015. "Common Misconceptions about Recycling." *Journal of Industrial Ecology* 20:1010–17.
- González-Nuez, R., M. Arellano, F. J. Moscoso, V. M. González-Romero, and B. D. Favis. 2001. "Determination of a Limiting Dispersed Phase Concentration for Coalescence in PA6/HDPE Blends under Extensional Flow." *Polymer* 42(12):5485–89.
- Graziano, A., S. Jaffer, and M. Sain. 2018. "Review on Modification Strategies of Polyethylene/Polypropylene Immiscible Thermoplastic Polymer Blends for Enhancing Their Mechanical Behavior." *Journal of Elastomers and Plastics* 51(4):291–336.
- Grellmann, W., and K. Reincke. 2004. "Quality Improvement of Elastomers – Application of Instrumented Notched Tensile-Impact Testing for Assessment of Toughness." *Material Prufung* 46:168–175.
- Grellmann, Wolfgang, and Sabine Seidler. 2007. *Polymer Testing*. Hanser.
- Grigoryeva, O. P., A. M. Fainleib, A. L. Tolstov, O. M. Starostenko, E. Lievana, and J. Karger-Kocsis. 2005. "Thermoplastic Elastomers Based on Recycled High-Density Polyethylene, Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber, and Ground Tire Rubber." *Journal of Applied Polymer Science* 95(3):659–71.
- GSU. 2015. "Gestión de Residuos Sólidos Urbanos." Retrieved (<https://www.argentina.gob.ar/ambiente/control/rsu>).
- Guerfi, N., and N. Bensemra. 2014. "Preparation, Characterization and Valorization of Regenerated Low Density Polyethylene/Polypropylene Blends." *Environmental Engineering and Management Journal* 13(10):2609–13.
- Haghnegahdar, M., G. Naderi, and M. H. R. Ghoreishy. 2017. "Fracture Toughness and Deformation Mechanism of Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer/Graphene Nanocomposites." *Composites Science and Technology* 141:83–98.
- Harrats, C., S. Thomas, and G. Groeninckx. 2006. *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*.
- Hashemi, S. 1997. "Fracture Toughness Evaluation of Ductile Polymeric Films." *Journal of Materials Science* 32(6):1563–73.
- INDEC. 2010. "Censo INDEC 2010." Retrieved (<https://www.indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-41-135>).
- Iza, M., M. Bousmina, and R. Jérôme. 2001. "Rheology of Compatibilized Immiscible Viscoelastic Polymer Blends." *Rheologica Acta* 40(1):10–22.
- Jayanarayanan, K., Archana Ravichandran, Dhivya Rajendran, Monikumar Sivathanupillai, Abirami Venkatesan, Sabu Thomas, and Kuruvilla Joseph. 2010. "Morphology and Mechanical Properties of Normal Blends and In-Situ Microfibrillar Composites from Low-Density Polyethylene and Poly(Ethylene Terephthalate)." *Polymer - Plastics Technology and Engineering* 49(5):442–48.
- Jayanarayanan, K., Sabu Thomas, and Kuruvilla Joseph. 2012. "Effect of Blend Ratio on

- the Mechanical and Sorption Behaviour of Polymer-Polymer Microfibrillar Composites from Low-Density Polyethylene and Polyethylene Terephthalate." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 31(8):549–62.
- Jin, M., B. Jin, X. Xu, X. Li, T. Wang, and J. Zhang. 2015. "Effects of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Mould Temperature on Morphological Evolution of Isotactic Polypropylene at Micro-Injection Moulding Condition." *Polymer Testing* 46:41–49.
- Jin, M., R. La, Y. Zhang, K. Liu, X. Li, and J. Zhang. 2015. "Stratiform b Crystals in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and b -Nucleating Agent-Nucleated Isotactic Polypropylene at Micro-Injection Molding Condition." *Polymer Testing* 42:135–43.
- Jose, J., S. George, and S. Thomas. 2011. "6. Recycling of Polymer Blends." *Network* 37(2):187–214.
- Jose, S., A. S. Aprem, B. Francis, M. C. Chandy, P. Werner, V. Alstaedt, and S. Thomas. 2004. "Phase Morphology, Crystallisation Behaviour and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene / High Density Polyethylene Blends." *European Polymer Journal* 40:2105–15.
- Kaiser, K., M. Schmid, and M. Schlummer. 2018. "Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review." *Recycling* 3(1).
- Kallel, T., M. Jaziri, V. Massardier-Nageotte, and J. Gerard. 2003. "Compatibilization of PE / PS and PE / PP Blends . I. Effect of Processing Conditions and Formulation." *Journal of Applied Polymer Science* 90(9):2475–84.
- Karger-Kocsis, J. 1999. "Toward Understanding the Morphology- Related Crack Initiation and Propagation Behavior in Polypropylene Systems as Assessed by the Essential Work of Fracture Approach." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 38(5–6):635–46.
- Karger-Kocsis, J. 2000a. "Microstructural and Molecular Dependence of the Work of Fracture Parameters in Semicrystalline and Amorphous Polymer Systems." *European Structural Integrity Society* 213–30.
- Karger-Kocsis, J. 2000b. "Microstructural and Molecular Dependence of the Work of Fracture Parameters in Semicrystalline and Amorphous Polymer Systems." *European Structural Integrity Society* 27(C):213–30.
- Karger-Kocsis, J., and T. Czigány. 1996. "On the Essential and Non-Essential Work of Fracture of Biaxial-Oriented Filled PET Film." *Polymer* 37(12):2433–38.
- Karger-Kocsis, J., T. Czigány, and E. Moskala. 1997. "Thickness Dependence of Work of Fracture Parameters of an Amorphous Copolyester." *Polymer* 38(18):4587–93.
- Karger-Kocsis, J., L. Mészáros, and T. Bárány. 2013. *Ground Tyre Rubber (GTR) in Thermoplastics, Thermosets, and Rubbers*. Vol. 48.
- Karger-Kocsis, J., and D. E. Mouzakis. 1999. "Effects of Injection Molding-Induced Morphology on the Work of Fracture Parameters in Rubber-Toughened Polypropylenes." *Polymer Engineering and Science* 39(8):1365–74.
- Karger-Kocsis, J., D. E. Mouzakis, G. W. Ehrenstein, and J. Varga. 1999. "Instrumented Tensile and Falling Weight Impact Response of Injection-Molded α - and β -Phase Polypropylene Homopolymers with Various Melt Flow Indices." *Journal of Applied Polymer Science* 73(7):1205–14.
- Karingamanna, J., J. Tomlal, T. Sabu, and J. Kuruvilla. 2009. "Effect of Draw Ratio on the

- Microstructure, Thermal, Tensile and Dynamic Rheological Properties of Insitu Microfibrillar Composites." *European Polymer Journal* 45(6):1738–47.
- Kawai, F., T. Kawabata, and M. Oda. 2020. "Current State and Perspectives Related to the Polyethylene Terephthalate Hydrolases Available for Biorecycling." *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 8(24):8894–8908.
- Kim, G. M., and G. H. Michler. 1998. "Micromechanical Deformation Processes in Toughened and Particle Filled Semicrystalline Polymers: Part 2. Model Representation for Micromechanical Deformation Processes." *Polymer* 39(23):5699–5703.
- Kinloch, A. J., and R. J. Young. 1995. *Fracture Behaviour of Polymers*. Fourth edi. edited by B. . Springer-Science+Business Media.
- Kocevski, S., S. Yagneswaran, F. Xiao, V. S. Punith, D. Smith, and S. Amirhanian. 2012. "Surface Modified Ground Rubber Tire by Grafting Acrylic Acid for Paving Applications." *Construction and Building Materials* 34:83–90.
- Kolarik, J. 1996. "Simultaneous Prediction of the Modulus and Yield Strength of Binary Polymer Blends." *Polymer Engineering and Science* 36(20):2518–24.
- Korhonen, J., A. Honkasalo, and J. Seppälä. 2018. "Circular Economy: The Concept and Its Limitations." *Ecological Economics* 143:37–46.
- Kroon, M., E. Andreasson, V. Petersson, and P. Olsson. 2018. "Experimental and Numerical Assessment of the Work of Fracture in Injection-Moulded Low-Density Polyethylene." *Engineering Fracture Mechanics* 192:1–11.
- Kuczenski, B., and R. Geyer. 2010. "Material Flow Analysis of Polyethylene Terephthalate in the US." *Resources, Conservation and Recycling* 54:1161–69.
- Kunjappan, A., A. Ramachandran, M. Padmanabhan, L. Mathew, and S. Thomas. 2018. "Selective Localization of MWCNT in Poly (Trimethylene Terephthalate)/ Poly Ethylene Blends : Theoretical Analysis , Morphology and Mechanical Properties." *Macromol. Symp* 381:1–6.
- Lett, L. 2014. "Las Amenazas Globales, El Reciclaje de Residuos y El Concepto de Economía Circular." *Revista Argentina de Microbiología* 46(1):1–2.
- Li, J., R. Shanks, and Y. Long. 2000. "Mechanical Properties and Morphology of Polyethylene-Polypropylene Blends with Controlled Thermal History." *Journal of Applied Polymer Science* 76(7):1151–64.
- Li, Z. M., W. Yang, R. Huang, Xi P. Fang, and M. B. Yang. 2004. "Essential Work of Fracture Parameters of In-Situ Microfibrillar Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyethylene Blend: Influences of Blend Composition." *Macromolecular Materials and Engineering* 289(5):426–33.
- Liang, J. Z., C. Y. Tang, and H. C. Man. 1997. "Flow and Mechanical Properties of Polypropylene/Low Density Polyethylene Blends." *Journal of Materials Processing Technology* 66(1–3):158–64.
- Liao, H. Y., G. L. Tao, C. L. Liu, and F. H. Gong. 2016. "A Polypropylene/High Density Polyethylene Blend Compatibilized with an Ethylene-Propylene-Diene Monomer Block Copolymer: Fitting Dynamic Rheological Data by Emulsion Models with a Physical Scheme." *Journal of Applied Polymer Science* 133(30):1–8.
- Lievana, J. E. 2005. "Recycling of Ground Tyre Rubber and Polyolefin Wastes by Producing Thermoplastic Elastomers." PhD Thesis

- Lu, C., S. Guo, L. Wen, and J. Wang. 2004. "Weld Line Morphology and Strength of Polystyrene/Polyamide-6/Poly(Styrene- Co-Maleic Anhydride) Blends." *European Polymer Journal* 40(11):2565–72.
- Luciani, A., and J. Jarrin. 1996. "Morphology Development in Immiscible Polymer Blends." *Polymer Engineering & Science* 36(12):1619–26.
- Magioli, M., A. Sirqueira, and B. Soares. 2010. "The Effect of Dynamic Vulcanization on the Mechanical, Dynamic Mechanical and Fatigue Properties of TPV Based on Polypropylene and Ground Tire Rubber." *Polymer Testing* 29(7):840–48.
- Mai, Y.W. and Powell, P. J. 1991. "Essential Work of Fracture and J-Integral Measurements for Ductile Polymers." *Polym. Sci.* 29:785–793.
- Mai, Y. W., S. C. Wong, and X. H. Chen. 2000. *Application of Fracture Mechaniscs for Characterization of Toughness of Polymer Blends*. edited by C. B. B. D. R. Paul. New York: Wiley & Sons.
- Major, Z., M. Miron, and I. Kallai. 2016. "Determination of Fracture Toughness by Single and Double Action Tensile Impact Fracture Tests." *Key Engineering Materials* 715:101–6.
- La Mantia, P. 2004. "Polymer Mechanical Recycling: Downcycling or Upcycling?" *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 20(1):11–24.
- Mao, Z., X. Zhang, G. Jiang, and J. Zhang. 2019. "Fabricating Sea-Island Structure and Co-Continuous Structure in PMMA/ASA and PMMA/CPE Blends: Correlation between Impact Property and Phase Morphology." *Polymer Testing* 73:21–30.
- Marchal, Y., J. Walhin, and F. Delannay. 1997. "Statistical Procedure for Improving the Precision of the Measurement of the Essential Work of Fracture of Thin Sheets." *International Journal of Fracture* 87(2):189–99.
- Martinez, A. B., J. Gamez-Perez, M. Sanchez-Soto, J. I. Velasco, O. O. Santana, and M. Ll Maspoch. 2009. "The Essential Work of Fracture (EWF) Method - Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of Polymers." *Engineering Failure Analysis* 16(8):2604–17.
- Martínez, A. B., A. Segovia, and M. Ll Maspoch. 2009. "Influence of Femtolaser Notch Sharpening Technique in the Determination of Essential Work of Fracture (EWF) Parameters." *Engineering Fracture Mechanics* 76(9):1247–54.
- Maspoch, M. L., A. B. Martinez, and O. O. Santana. 1999. "On the Essential Work of Fracture Method : Energy Partitioning of the Fracture Process in IPP Films." *Polymer Bulletin* 42:101–8.
- Maspoch, M. Ll, V. Hénault, D. Ferrer-Balas, J. I. Velasco, and O. O. Santana. 2000. "Essential Work of Fracture on PET Films: Influence of the Thickness and the Orientation." *Polymer Testing* 19(5):559–68.
- Mebratu, D. 1998. "Sustainability and Sustainable Development." *Environ. Impact Assess.* 18(6):493–520.
- Mehrabi Mazidi, M., R. Berahman, and A. Edalat. 2018. "Phase Morphology, Fracture Toughness and Failure Mechanisms in Super-Toughened PLA/PB-g-SAN/PMMA Ternary Blends: A Quantitative Analysis of Crack Resistance." *Polymer Testing* 67:380–91.
- Mehrabi Mazidi, M., and M. Razavi Aghjeh. 2015. "Synergistic Toughening Effects of Dispersed Components in PP/PA6/EPDM Ternary Blends; Quantitative Analysis of

- the Fracture Toughness via the Essential Work of Fracture (EWF) Methodology." *RSC Advances* 5(58):47183–98.
- Mehrabi Mazidi, M., M. K. Razavi Aghjeh, and M. Hasanpour. 2018. "Fracture Resistance and Micromechanical Deformations in PP/PA6/EPDM Ternary Blends: Effect of Rubber Functionality, Dispersion State and Loading Conditions." *Engineering Fracture Mechanics* 191:65–81.
- Meszaros L., T. Tabi, J. .. Kovacs, and T. Barany. 2008. "The Effect of EVA Content on the Processing Parameters and the Mechanical Properties of LDPE/Ground Tire Rubber Blends." *Society of Plastics Engineers* 1–10.
- Michelle, L. K., L. C. Anna, and S. Kang. 2006. *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*. Vol. 53.
- Mishra, K., S. Thomas, and N. Kalarikkal. 2017. *Micro and Nano Fibrillar Composites from Polymer Blends*.
- Móczó, J., and B. Pukánszky. 2008. "Polymer Micro and Nanocomposites: Structure, Interactions, Properties." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14(5):535–63.
- Monasse, B., and J. M. Haudin. 1985. "Growth Transition and Morphology Change in Polypropylene." *Colloid & Polymer Science* 263(10):822–31.
- Monasse, B., and J. M. Haudin. 1988. "Effect of Random Copolymerization on Growth Transition and Morphology Change in Polypropylene." *Colloid & Polymer Science* 266(8):679–87.
- Moore, D.R , Pavan A., and Williams J.G., Editors., ed. 2001. *Essential Work of Fracture, in Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*. Vol. 5. Elsevier Science, Ltd.: Oxford.
- Morent, R., N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, and E. Payen. 2008. "Comparison between XPS- and FTIR-Analysis of Plasma-Treated Polypropylene Film Surfaces." *Surface and Interface Analysis* 40:597–600.
- Mourad, A., Rania O. Akkad, A. A. Soliman, and T. M. Madkour. 2010. "Characterisation of Thermally Treated and Untreated Polyethylene–Polypropylene Blends Using DSC, TGA and IR Techniques." *Plastics, Rubber and Composites* 38(7):265–78.
- Mourad, A. H. 2009. "Thermo-Mechanical Characteristics of Thermally Aged Polyethylene/Polypropylene Blends." *Materials and Design* 31(2):918–29.
- Mouzakis, D. E., N. Papke, J. S. Wu, and J. Karger-Kocsis. 2001. "Fracture Toughness Assessment of Poly(Ethylene Terephthalate) Blends with Glycidyl Methacrylate Modified Polyolefin Elastomer Using Essential Work of Fracture Method." *Journal of Applied Polymer Science* 79(5):842–52.
- Mouzakis, D., and J. Karger-Kocsis. 1999. "Essential Work of Fracture: Application for Polymers Showing Ductile-to-Brittle Transition during Fracture." *Polymer Bulletin* 42(4):473–80.
- Moya, E. 2020. "Residuos Sólidos En Mar Del Plata: Un Análisis Desde La Contabilidad Social y Ambiental." *Jornadas Universitarias de Contabilidad* XL:372–87.
- Mujal-Rosas, R., M. Marin-Genesca, J. Orrit-Prat, Ahmed Rahhali, and X. Colom-Fajula. 2012. "Dielectric, Mechanical, and Thermal Characterization of High-Density Polyethylene Composites with Ground Tire Rubber." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 25(5):537–59.

- Mutha, N. H., M. Patel, and V. Premnath. 2006. "Plastics Material Flow Analysis for India." *Resour. Conserv. Recycl.* 47:222–44.
- Nasrollah Gavvani, J., F. Goharpey, S. Velankar, and R. Foudazi. 2018. "Suppressing Droplet Coalescence and Aggregation in Immiscible Homopolymer Blends by Interfacially Cross-Linked Compatibilizers." *Journal of Rheology* 62(5):1217–31.
- Oliphant, K., and W. E. Baker. 1993. "The Use of Cryogenically Ground Rubber Tires as a Filler in Polyolefin Blends." *Polymer Engineering & Science* 33(3):166–74.
- ONU Environment. 2018. *SINGLE-USE PLASTICS: A Roadmap for Sustainability*.
- Parameswaranpillai, J., Sabu Thomas, and G. Yves. 2014. "Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities. In: Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces." Pp. 1–6 in.
- Pardoen, T., Y. Marchal, and F. Delannay. 2002. "Essential Work of Fracture Compared to Fracture Mechanics-towards a Thickness Independent Plane Stress Toughness." *Engineering Fracture Mechanics* 69(5):617–31.
- Peacock, A. 2000. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*.
- Penava, N. V., V. Rek, and I. F. Houra. 2013. "Effect of EPDM as a Compatibilizer on Mechanical Properties and Morphology of PP/LDPE Blends." *Journal of Elastomers and Plastics* 45(4):391–403.
- Peres, F., J. Tarpani, and C. Schön. 2014. "Essential Work of Fracture Testing Method Applied to Medium Density Polyethylene." *Procedia Materials Science* 3:756–63.
- Petrovich, John. 2015. "FTIR and DSC of Polymer Films Used for Packaging: LLDPE, PP and PVDC." *SHAPE American High School* 1–13.
- Plati, E., and J. G. Williams. 1975. "The Determination of the Fracture Parameters for Polymers in Impact." *Polymer Engineering & Science* 15(6):470–77.
- PNUMA. 2011. "Directrices Técnicas Para El Manejo Ambientalmente Racional de Neumáticos Usados y de Desecho." *Programa de Las Naciones Unidas Para El Medio Ambiente* 1–64.
- Potschke, P., and D. R. Paul. 2003. "Blends." *Macromol. Sci. Part C. Polym. Rev* 43:87–141.
- Pracella, M., L. Rolla, D. Chionna, and A. Galeski. 2002. "Compatibilization and Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyethylene Blends Based on Recycled Materials." *Macromolecular Chemistry and Physics* 203(10–11):1473–85.
- Prieto Sandoval, V., M. Jaca García, and M. Ormazabal. 2017. "Economía Circular: Relación Con La Evolución Del Concepto de Sostenibilidad y Estrategias Para Su Implementación." *Memoria Investigaciones En Ingeniería* 15(15):85–95.
- Van Puyvelde, P., S. Velankar, and P. Moldenaers. 2006. "Rheology and Morphology of Highly Compatibilized Polymer Blends." *Macromolecular Symposia* 233:51–58.
- Radonjič, G., and N. Gubelj. 2002. "The Use of Ethylene/Propylene Copolymers as Compatibilizers for Recycled Polyolefin Blends." *Macromolecular Materials and Engineering* 287(2):122–32.
- Ragaert, K., S. Huysveld, G. Vyncke, S. Hubo, L. Veelaert, J. Dewulf, and E. Du Bois. 2020. "Design from Recycling: A Complex Mixed Plastic Waste Case Study." *Resources, Conservation and Recycling* 155:104646.
- Ramachadan, A., V. Geethamma, L. Mathew, P. Saha, N. Kalarikkal, S. Thomas, and M. Strankowski. 2018. "Tuning of Microstructure in Engineered Poly (Trimethylene Terephthalate) Based Blends with Nano Inclusion as Multifunctional Additive."

- Polymer Testing* 68:395–404.
- Ramachadan, A., and Thomas Sabu. 2019. "Introduction: Polymer Blends, Thermodynamics, Miscibility, Phase Separation, and Compatibilization." 1–29 in *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties*. Elsevier Inc.
- Ramarad, S., M. Khalid, C. T. Ratnam, A. Luqman Chuah, and W. Rashmi. 2015. "Waste Tire Rubber in Polymer Blends: A Review on the Evolution, Properties and Future." *Progress in Materials Science* 72:100–140.
- Reghunadhan, A., J. Datta, N. Kalarikkal, J. Haponiuk, and S. Thomas. 2018. "Toughness Augmentation by Fibrillation and Yielding in Nanostructured Blends with Recycled Polyurethane as a Modifier." *Applied Surface Science* 442:403–11.
- Reis, P. N. B., M. A. Neto, and A. M. Amaro. 2018. "Effect of the Extreme Conditions on the Tensile Impact Strength of GFRP Composites." *Composite Structures* 188:48–54.
- Runt, J. 2001. "Polymer Crystallization in Polymer Blends." Pp. 7256–61 in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier.
- Rybnikar, F., and M. Kaszonyiova. 2014. "Epitaxial Crystallization of Linear Polyethylene in Blends with Isotactic Polypropylene." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 53(2):217–32.
- S-3047/17. 2017. "Proyecto de Ley."
- Saleemi, A.S. and Nairn, J. .. 1990. "The Plane-Strain Essential Work of Fracture as a Measure of the Fracture Toughness of Ductile Polymers." *Polymer Engineering and Science* 30:211–218.
- Salih, S., A. Hamood, and A. Abd Alsalam. 2013. "Comparison of the Characteristics of LDPE: PP and HDPE: PP Polymer Blends." *Modern Applied Science* 7(3):33–42.
- Schyns, Z., and M. Shaver. 2020. "Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review." *Macromolecular Rapid Communications* 2000415:1–27.
- Shah, V. 2007. *Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis*. Third Edit.
- Shan, G. F., W. Yang, B. H. Xie, and M. B. Yang. 2007. "Mechanical Properties and Morphology of LDPE/PP Blends." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 46(5):963–74.
- Shan, Gf, W. Yang, B. Xie, and M. Yang. 2007. "Mechanical Properties and Morphology of LDPE / PP Blends." *Journal of Macromolecular Science* 46(5):963–74.
- Shanks, R. A., J. Li, and L. Yu. 2000. "Polypropylene-Polyethylene Blend Morphology Controlled by Time-Temperature-Miscibility." *Polymer* 41(6):2133–39.
- Sharma, R., and S. Socrate. 2009. "Micromechanics of Uniaxial Tensile Deformation and Failure in High Impact Polystyrene (HIPS)." *Polymer* 50(14):3386–95.
- Da Silva Cirilo, P., Cl Nogueira, J. De Paiva, L. Guerrini, G. Cândido, and M. Rezende. 2017. "Fractographic and Rheological Characterizations of CF/PP-PE-Copolymer Composites Tested in Tensile." *Polimeros* 27(2):108–15.
- Smith, W., and J. Hashemi. 2006. *Foundations of Materials Science and Engineering*.
- Sonnier, R., E. Leroy, L. Clerc, A. Bergeret, and J. M. Lopez-Cuesta. 2006. "Compatibilisation of Polyethylene/Ground Tyre Rubber Blends by γ Irradiation." *Polymer Degradation and Stability* 91(10):2375–79.
- Sonnier, R., E. Leroy, L. Clerc, A. Bergeret, and J. M. Lopez-Cuesta. 2007. "Polyethylene/Ground Tyre Rubber Blends: Influence of Particle Morphology and

- Oxidation on Mechanical Properties." *Polymer Testing* 26(2):274–81.
- Strapasson, R., S. C. Amico, M. F. R. Pereira, and T. H. D. Sydenstricker. 2005. "Tensile and Impact Behavior of Polypropylene/Low Density Polyethylene Blends." *Polymer Testing* 24(4):468–73.
- Sun, D. X., C. j Yang, X. d Qi, J. h Yang, and Y. Wang. 2018. "Largely Enhanced Fracture Toughness of the PP/EPDM Blends Induced by Adding Carbon Nanofibers." *Composites Science and Technology* 164:146–52.
- Taepaiboon, P., J. Junkasem, R. Dangtungee, T. Amornsakchai, and P. Supaphol. 2006. "In Situ Microfibrillar-Reinforced Composites of Isotactic Polypropylene/Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) System and Effect of Compatibilizers." *Journal of Applied Polymer Science* (102):1173–1189.
- Taguet, A. 2019. *Rheological Characterization of Compatibilized Polymer Blends*. Elsevier Inc.
- Teh, J. W., Alfred Rudin, and John C. Keung. 1994. "A Review of Polyethylene–Polypropylene Blends and Their Compatibilization." *Advances in Polymer Technology* 13(1):1–23.
- Tolstov, A., O. Grigoryeva, A. Fainleib, I. Danilenko, A. Spanoudaki, P. Pissis, and J. Grenet. 2007. "Reactive Compatibilization of Polyethylene/Ground Tire Rubber Inhomogeneous Blends via Interactions of Pre-Functionalized Polymers in Interface." *Macromolecular Symposia* 254:226–32.
- Tselios, Ch, D. Bikiaris, V. Maslis, and C. Panayiotou. 1998. "In Situ Compatibilization of Polypropylene–Polyethylene Blends: A Thermomechanical and Spectroscopic Study." *Polymer* 39(26):6807–17.
- USTMA. 2019. "Sustainability Report." Retrieved (www.ustires.org).
- Utracki, L. 2002. "Compatibilization of Polymer Blends." *Canadian Journal of Chemical Engineering* 80(6):1008–16.
- Utracki, L. A. 1998. "Commercial Polymer Blends." *Chapman & Hall, London*. 98.
- Utracki, L., and C. Wilkie. 2014. *Polymer Blends Handbook*. second edi. kluwer academic publishers.
- Varga, J. 1995. "Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene." Pp. 56–115 in *Polypropylene*.
- Vervoort, S., J. den Doelder, E. Tocha, J. Genoyer, K. L. Walton, Y. Hu, J. Munro, and K. Jeltsch. 2018. "Compatibilization of Polypropylene–Polyethylene Blends." *Polymer Engineering and Science* 58(4):460–65.
- Vollmer, I., M. Jenks, M. Roelands, R. White, T. van Harmelen, P. de Wild, G. Van der Laan, F. Meirer, J. Keurentjes, and B. Weckhuysen. 2020. "Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste." *Angewandte Chemie - International Edition* 59(36):15402–23.
- Ward, I. M., and J. Sweeney. 2004. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*.
- WCED. 1987. *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future*. Brundtland.
- Williams, J. G. 2001. "Kc and Gc at Slow Speeds for Polymers." *European Structural Integrity Society* 28(C):11–26.
- Wong, A. C. Y. 2003. "Heat Deflection Characteristics of Polypropylene and

- Polypropylene/Polyethylene Binary Systems." *Composites Part B: Engineering* 34(2):199–208.
- Wu, J., and Y. W. Mai. 1996. "The Essential Fracture Work Concept for Toughness Measurement of Ductile Polymers." *Polymer Engineering & Science* 36(18):2275–88.
- Wu, T., Y. Li, and G. Wu. 2005. "Crystalline Structure and Phase Structure of MLLDPE/LDPE Blends." *Polymer* 46(10):3472–80.
- Wu, W., and Y. Wang. 2020. "Physical and Thermal Properties of High-Density Polyethylene Film Modified with Polypropylene and Linear Low-Density Polyethylene." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 59(4):213–22.
- Yang, M., K. Wang, L. Ye, Y W Mai, and J. Wu. 2003a. "Low Density Polyethylene-Polypropylene Blends: Part 2 - Strengthening and Toughening with Copolymer." *Plastics, Rubber and Composites* 32(1):27–31.
- Yang, M., K. Wang, L. Ye, Y W Mai, and J. Wu. 2003b. "Low Density Polyethylene-Polypropylene Blends Part 2 - Strengthening and Toughening with Copolymer." *Plastics, Rubber and Composites* 32(1):27–31.
- Yang, M., K. Wang, L. Ye, Yiu W Mai, and Ji Wu. 2003. "Low Density Polyethylene-Polypropylene Blends Part 1 - Ductility and Tensile Properties." *Plastics, Rubber and Composites* 32(1):21–26.
- Zanjanijam, A. R., S. Hakim, and H. Azizi. 2016. "Morphological, Dynamic Mechanical, Rheological and Impact Strength Properties of the PP/PVB Blends: The Effect of Waste PVB as a Toughener." *RSC Advances* 6(50):44673–86.