



DICIEMBRE DE 2020

**CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
POLIMÉRICAS MULTI-CAPA Y VIABILIDAD
DE SU RECICLADO EN FORMA DE
MEZCLAS DE ALTA PERFORMANCE**

Talia Echeverria

Directora: Valeria Petarin
Co-Directora: Caren Rosales

FACULTAD DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA





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/).

CONTENIDO

Viabilidad del reciclado de películas poliméricas multicapa en forma de mezclas de alta performance	0
1. Introducción	4
1.1. Envases de alimentos de materiales poliméricos	4
1.2. Películas multicapa.....	5
1.3. Obtención de películas multicapa	7
1.3.1. Laminación	7
1.3.2. Coextrusión soplado	8
1.4. Final de la vida útil: clasificación de los desechos.....	11
1.5. Reciclado en la actualidad	11
1.6. Tipos de reciclado.....	12
1.6.1. Reciclado mecánico	13
1.7. Mezclas poliméricas recicladas	13
1.7.1. Uso de compatibilizantes.....	16
2. Objetivos.....	17
2.1. Objetivos generales.....	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. Metodologías de caracterización utilizadas	18
3.1. Caracterización física.....	18
3.1.1. Determinación de número y espesor de capas por microscopía óptica	18
3.1.2. Permeabilidad al vapor de agua	18
3.2. Caracterización química y térmica	20
3.2.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	20

3.2.2.	Espectroscopía infrarroja (IR)	21
3.3.	Caracterización mecánica	22
3.3.1.	Tracción uniaxial	22
3.3.2.	Fractura en condiciones cuasi estáticas	24
3.3.3.	Obtención de probetas para ensayos mecánicos.....	27
4.	Análisis de películas multicapas comerciales	30
4.1.	Películas estudiadas	30
4.2.	Análisis físico	30
4.2.1.	Número y espesor de capas.....	30
4.2.2.	Permeación de vapor de agua	33
4.3.	Análisis químico y térmico	36
4.3.1.	Calorimetría de barrido diferencial	36
4.3.2.	Espectroscopía infrarroja.....	40
4.4.	Análisis mecánico	42
4.4.1.	Tracción uniaxial	42
4.4.2.	Trabajo Esencial de Fractura (EWF).....	49
4.5.	Discusión de resultados.....	55
4.6.	Conclusión	56
5.	Recuperación de películas multicapa utilizadas para sachet de leche	58
5.1.	Descripción de un tipo de película multicapa para alimentos: el sachet de leche 58	
5.2.	Obtención del material de partida.....	59
5.3.	Mezclas estudiadas	60
5.4.	Caracterizaciones de rutina en la industria.....	60

5.4.1.	Porcentaje de humedad.....	60
5.4.2.	Calcinación	61
5.4.3.	Análisis de resultados de caracterizaciones de rutina.....	61
5.5.	Procesamiento de películas recuperadas	62
5.6.	Análisis físico	66
5.6.1.	Número de capas	66
5.6.2.	Permeación de vapor de agua	68
5.7.	Análisis químico y térmico	71
5.7.1.	Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	71
5.7.2.	Espectroscopía infrarroja.....	75
5.8.	Análisis mecánico	77
5.8.1.	Tracción uniaxial	77
5.9.	Discusión de resultados.....	82
5.10.	Conclusiones y trabajo futuro	84
6.	Anexo I: Trabajo Esencial de Fractura (EWF).....	86
7.	Bibliografía.....	89

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Envases de alimentos de materiales poliméricos

En las últimas décadas, el uso de materiales plásticos ha ido en aumento a nivel mundial. En el 2017 se produjeron casi 350 millones de toneladas de plásticos en todo el mundo de los cuales gran parte pertenecen a la industria de los envases [1]. Gracias a la amplia variedad que existe y a la versatilidad y propiedades que poseen, los materiales poliméricos han reemplazado a muchos otros materiales, como vidrio y aluminio, en los envases de alimentos y otros productos. Sin embargo, el marcado crecimiento no ha sido acompañado por un plan de recuperación y reciclado adecuado, dando lugar, en la actualidad, a un gran volumen de desechos plásticos y pocas soluciones para esta problemática. Esto ha generado una visión negativa de este tipo de material, opacando el impacto positivo que provee al contar con numerosas ventajas en términos de protección y calidad de los productos que envuelve [2].

En la actualidad, existe una amplia variedad de envases plásticos de alimentos. Se pueden encontrar tanto envases rígidos como flexibles constituidos por diferentes polímeros. En la Figura 1 se observan algunos de los envases rígidos, como botellas de jugo, aceites, yogures, quesos untables; y otros, flexibles, tales como envases de galletitas, leches, embutidos, salsas, etc. Los envases flexibles pueden estar constituidos por una única capa de un solo material (monocapa) o por varios materiales distintos distribuidos en diferentes capas (multicapa). La selección correcta de los materiales y tecnologías utilizadas para los envoltorios determinan la durabilidad de la calidad y frescura de los alimentos [3, 4].



Figura 1. Ejemplos de envases plásticos de alimentos.

1.2. Películas multicapa

En particular, las películas para envases de alimentos deben cumplir con ciertas regulaciones para proteger tanto al consumidor como al producto, y permitir una adecuada distribución y manipulación de los mismos [5]. Inicialmente consistían en un solo material, los cuales siguen siendo adecuados para ciertas aplicaciones. Sin embargo, estos tienen limitaciones que impiden una utilización más amplia. Factores económicos y ambientales han llevado a reemplazar, en gran parte, las películas monocapa por películas multicapa. Las últimas reúnen las propiedades de varios polímeros diferentes en un mismo envase, otorgando así distintas características tales como barrera contra gases, vapor de agua o aromas, resistencia mecánica, sellabilidad, resistencia a altas o bajas temperaturas, etc. Gracias a esta disposición multicapa, los costos y el impacto ambiental pueden ser reducidos al aumentar la cantidad de capas, debido a que se necesita menos material que el necesario en un envase monocapa que cumpla la misma función [2, 6, 7].

En estas aplicaciones los polímeros más utilizados son el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), acompañados en menor medida de otros como polietilentereftalato (PET), poliestireno (PS), policarbonato (PC), poliamida (PA) y polietileno vinil alcohol (EVOH) [3, 6]. Cada uno de estos polímeros tiene diferentes características que se combinan en una única película multicapa para lograr funcionalidades técnicas. Así, el PE y el PP aportan sellabilidad, barrera contra agua y resistencia a temperaturas; las PA otorgan resistencia mecánica, barrera

contra los gases y resistencia a la perforación; el PET actúa como una barrera rígida y resistente contra los gases y el EVOH funciona eficientemente como barrera ante los gases, aunque es sensible a la humedad [2, 3, 6, 8, 9]. En la Figura 2 se observan las estructuras químicas de algunos polímeros típicos utilizados en estos envases.

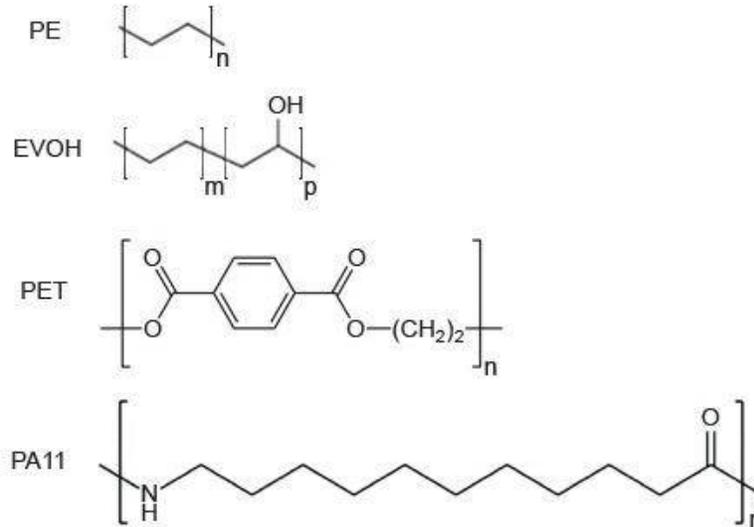
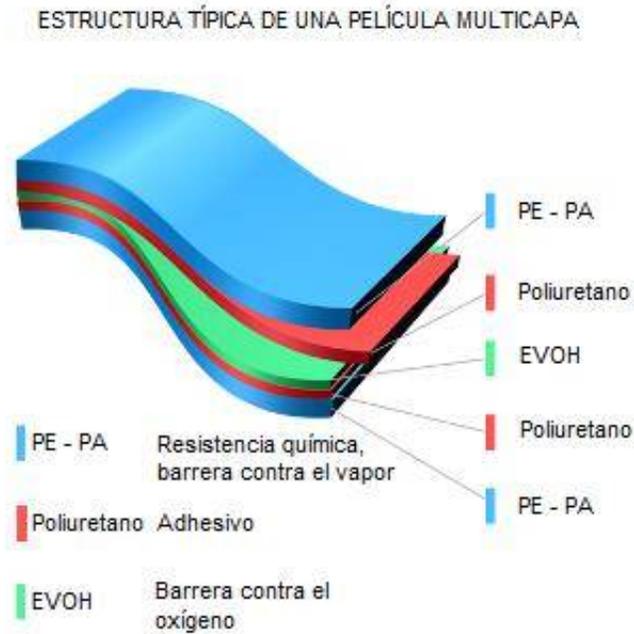


Figura 2. Estructura química del PE, EVOH, PET y PA11.

En general estos polímeros no son compatibles entre sí, por lo que es necesario utilizar adhesivos entre las capas. La manufactura más común incluye 3, 5, 7, 9 y hasta 11 capas distintas. Normalmente, en una estructura de 5 capas, la del centro (EVOH, PA, etc) está rodeada por dos capas adhesivas y estas por dos capas más de algún polímero como PE, PP, etc; como se muestra en la Figura 3 [2, 8, 9].

Un ejemplo de estructuras multicapas utilizadas en la industria de los envases son las botellas de leche, jugos, salsas, etc; hechos de PE/adhesivo/EVOH/adhesivo/PE. Para envoltorios de pastas, queso y carnes las estructuras más utilizadas son PA/adhesivo/PE,

PE/adhesivo/PA/adhesivo/PE y PE/adhesivo/EVOH/adhesivo/PE. Para los detergentes líquidos suelen utilizarse PET/adhesivo/PE, etc [8, 10].



v

Figura 3. Estructura típica de una película multicapa. Adaptado de [11].

1.3. Obtención de películas multicapa

La producción de películas con esta tecnología no es un proceso trivial, sino que es el resultado de tecnologías complejas que están en investigación y mejora continua. Mayormente, para la manufactura de películas multicapa suelen utilizarse dos técnicas diferentes: la laminación y la coextrusión-soplado.

1.3.1. Laminación

Existen muchas variantes del proceso de laminación, que puede llevarse a cabo con distintos tipos de adhesivos o a una cierta temperatura para proveer un sellado térmico entre las capas.

En la laminación con adhesivos, se unen dos o más películas utilizando adhesivos compatibles con las mismas. Se parte de películas poliméricas que fueron obtenidas previamente por alguna técnica tal como colado o soplado. El adhesivo se aplica a una de

ellas y luego dos películas son pasadas por un rodillo presionándolas para que se unan como se muestra en la Figura 4. La laminación sin adhesivos es similar, aunque se lleva a cabo a una cierta temperatura para sellar las capas térmicamente presionándolas entre sí.

La técnica de laminación presenta algunas ventajas ya que permite imprimir etiquetas entre las capas, lo que les otorga mayor durabilidad al no estar expuestas a la abrasión del exterior. Además, la laminación con adhesivos puede ser realizada en frío, sin necesidad de calentar, por lo que pueden unirse capas de polímeros con temperaturas de fusión muy diferentes, que no podrían ser procesadas por coextrusión soplado [12-14].

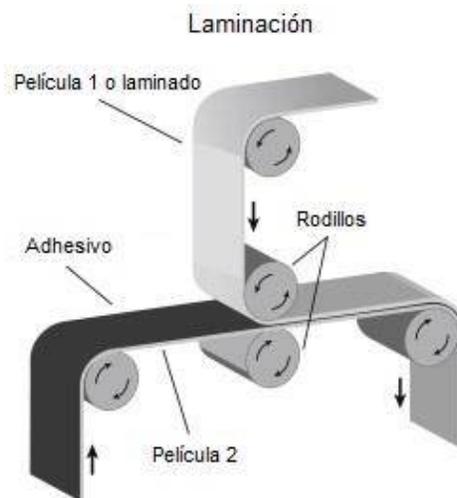


Figura 4. Proceso de laminación para films multicapa. Adaptado de [12]

1.3.2. Coextrusión soplado

Mediante el proceso de coextrusión soplado se producen películas de dos o más capas sin necesidad de pasos intermedios, a diferencia del proceso de laminación. Por este motivo, este procedimiento es más rápido, ya que no depende de la manufactura previa de las películas. En esta técnica, dos o más polímeros fundidos en distintas extrusoras se combinan durante el soplado posterior sin mezclarse, permitiendo que cada capa mantenga su identidad y propiedades. Además, permite la producción de películas multicapas con capas muy finas debido a que no es necesario manipularlas por separado. Sin embargo, el proceso de coextrusión soplado no es apto para polímeros con propiedades térmicas ampliamente

diferentes. En la Figura 5 y Figura 6 se esquematiza dicho procesamiento y en la Figura 7 se observa un equipamiento real empleado para llevarlo a cabo [3, 13, 14].

En este proceso, suele producirse una orientación preferencial de las macromoléculas poliméricas en la dirección del soplado. Sin embargo, el tipo de orientación obtenido es fuertemente dependiente del tipo de polímero así como también de las condiciones del procesamiento [15].

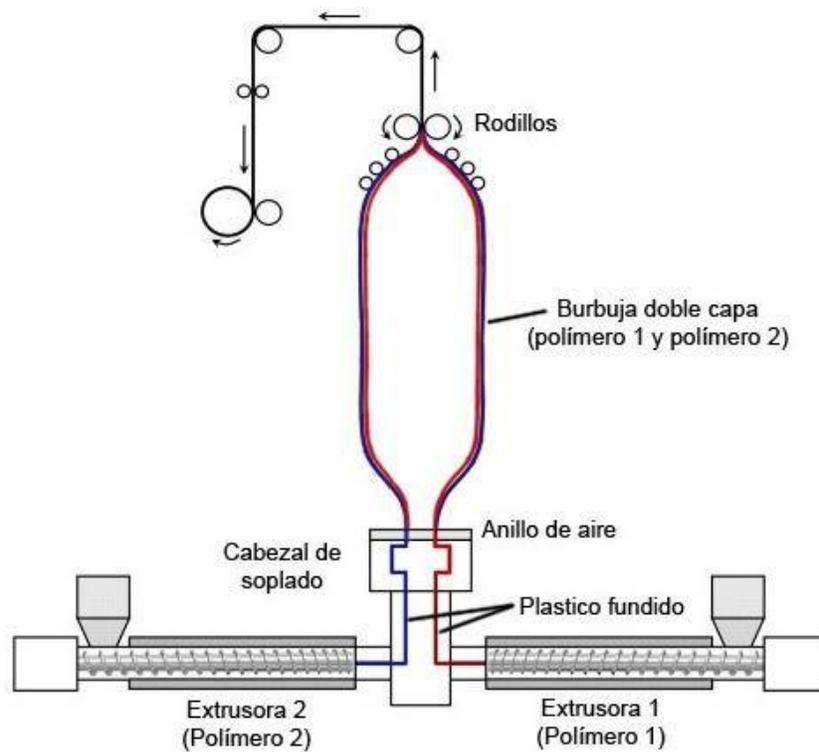


Figura 5. Esquema de proceso de coextrusión-soplado de una película de dos capas.

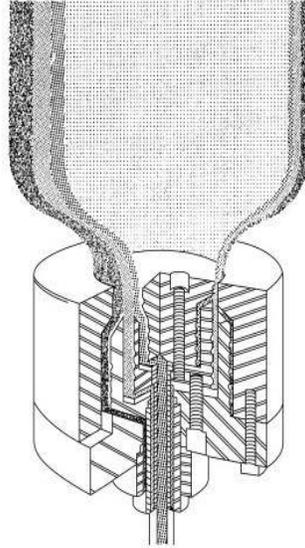


Figura 6. Coextrusión-soplado de película de tres capa [16].



Figura 7. Equipamiento para coextrusión-soplado de película multicapa de nueve capas [16].

1.4. Final de la vida útil: clasificación de los desechos

La mayor parte de los plásticos no son biodegradables, por lo que provocan daño al medio ambiente al persistir por decenas o centenares de años sin degradarse [17]. Esta problemática debe ser atendida con urgencia por la velocidad en que se multiplica la cantidad de desechos. Los mismos se pueden clasificar en desechos post-industriales y desechos de post-consumo. Los primeros se refieren a residuos que se generan dentro de las industrias, los cuales no han llegado a los consumidores, y provienen de productos fallados, recortes de piezas finales, etc. Los residuos post-consumo, en cambio, son productos que han cumplido una función específica y cuya vida útil ha terminado [9].

Actualmente, los residuos plásticos post-consumo siguen varias vías al final de su vida útil. La más indeseable es la acumulación en depósitos vertederos, a pesar de ser la más convencional en muchos países. Otro camino es la recuperación de energía mediante la incineración de los desechos; no obstante, en este proceso pueden liberarse sustancias nocivas o peligrosas si no se controlan de manera eficaz, impactando de forma negativa en el medio ambiente. Por lo tanto, la mejor alternativa se encuentra en el reciclado, donde existen dos corrientes bien diferenciadas [3, 9, 17-20]:

- *downcycling*, que implica la utilización de residuos para manufacturar materiales con propiedades inferiores que las piezas originales; y
- *upcycling*, en donde los nuevos productos poseen buenas propiedades, valor añadido y se amplía su campo de aplicación.

1.5. Reciclado en la actualidad

Afortunadamente, el panorama ha comenzado a mejorar como resultado de políticas ambientalistas. Entre 2006 y 2016 en la Unión Europea, el reciclaje de residuos plásticos aumentó un 80%, la recuperación energética creció un 61% y el número de plásticos que acabaron en vertederos disminuyó un 43%. Un ejemplo de dichas políticas es el de la Asociación de Manufactureros de Plásticos de la Unión Europea, que plantea, como uno de sus objetivos, terminar con la disposición de residuos plásticos en depósitos vertederos para

2025 y señala la importancia de incluir a los materiales plásticos dentro del ciclo de economía circular, debido a que son muy valiosos para ser desechados [1].

En Argentina, se están reciclando aproximadamente 241 mil toneladas de plástico por año. Este número se ha cuadruplicado en los últimos 15 años, indicando también, una concientización sobre la problemática. Sin embargo, estos números están lejos de ser los ideales, ya que a nivel país solo se recicla un 24% del plástico utilizado y no se conoce el destino final del 76% restante [21, 22].

1.6. Tipos de reciclado

El reciclado de productos post-industriales es simple porque su composición es conocida y no han estado expuestos a ciertas condiciones que pueden ser degradantes o contaminantes. En cambio, los desechos post-consumo presentan dificultades al necesitar de un adecuado proceso de recolección, clasificación, limpieza, reducción de tamaño, adición de estabilizantes contra la degradación del proceso de reciclado y posterior uso y adición de compatibilizantes que reduzcan la contaminación o mejoren la adhesión con otros polímeros [14-15].

Existen diferentes tipos de reciclado de plásticos. El más simple y de menor costo es el reciclado primario, el cual consiste en reutilizar el producto en su estructura original. El ejemplo más común de este tipo de reciclado son las botellas de vidrio retornables. Sin embargo, muchas veces no es posible aplicar este método y la mayor desventaja es el limitado número de ciclos que puede aplicarse a cada producto. El reciclado secundario o mecánico solo es apto para materiales poliméricos termoplásticos, debido a que implica una nueva fusión y reprocesamiento para obtener un nuevo producto. El reciclaje químico o terciario es un proceso en el cual los polímeros son convertidos químicamente en monómeros o son parcialmente depolimerizados en oligómeros por medio de reacciones químicas. Por último, el reciclaje cuaternario, también conocido como recuperación energética, incluye la incineración de los desechos para reducir su volumen y obtener energía a partir de los mismos [9, 18].

1.6.1. Reciclado mecánico

El reciclado mecánico es una técnica puramente física, que no involucra ninguna alteración química del polímero durante el proceso. Los residuos termoplásticos deben ser limpiados, cortados y triturados para formar gránulos de calidad apropiada y posteriormente fundidos para fabricar un nuevo producto por extrusión, inyección u otros métodos de procesamiento. Además, el material reprocesado puede ser mezclado con materia prima virgen para obtener resultados superiores. Dentro de las dificultades del reciclaje mecánico se encuentran la heterogeneidad de los desechos plásticos y el deterioro de las propiedades como consecuencia de la pérdida de peso molecular por cada ciclo de reciclaje. Este deterioro se debe a la presencia de agua y otras impurezas que causan reacciones de escisión de cadenas, así como también por la degradación térmica debido a las condiciones de procesamiento. Para disminuirlo suelen utilizarse diferentes aditivos que mejoran sus propiedades [9, 18, 19].

1.7. Mezclas poliméricas recicladas

Para las películas monocapa, el reciclado ya está resuelto y actualmente muchas industrias lo practican. Sin embargo, aún no hay establecido un proceso óptimo de reciclado de películas multicapa [6].

En general, puede decirse que hay dos formas de reciclar películas multicapas. La primera opción consiste en separar los diferentes componentes y reciclarlos por separado. Esto puede lograrse por delaminación de las diferentes capas o por disolución o precipitación selectiva de los diferentes componentes. El mayor problema es que muchas veces esto no es técnicamente posible o resulta muy costoso [2, 18].

La segunda opción es reprocesar las películas multicapa sin separación de los diferentes componentes. Sin embargo, en general los polímeros utilizados son incompatibles entre sí y la vía tradicional del reciclado mecánico de películas multicapa conduce a mezclas inmiscibles [2, 18, 19]. El concepto de miscibilidad de mezclas de dos o más polímeros está gobernado por la termodinámica y es un aspecto complejo. Para que dos polímeros sean miscibles, la energía libre de Gibbs de la mezcla debe ser menor que la suma de las energías

libres de Gibbs de ambos polímeros separados. Las mezclas completamente miscibles son también llamadas homogéneas y muestran morfologías de una sola fase. En cambio, en las mezclas inmiscibles pueden distinguirse diferentes fases con morfologías variadas, tales como esferas, cilindros, fibras, placas [9]. Dependiendo de la miscibilidad y compatibilidad entre polímeros, las mezclas de polímeros pueden mostrar propiedades con comportamientos sinérgicos, antagónicos o aditivos. En general, la mayor parte de las propiedades no sigue la regla de la adición ni todas las propiedades se comportan de la misma forma para una misma mezcla. Para analizar la compatibilidad de las mezclas se puede utilizar las curvas de propiedad-composición, donde se puede analizar cualquier propiedad mecánica, reológica, térmica, etc. En la Figura 8 se observa cómo se comportan las propiedades en curvas aditivas (intermedias entre las propiedades de los dos polímeros), sinérgicas (propiedades mejores que las de ambos polímeros) o antagónicas (peores propiedades que las de los polímeros separados). [9, 19].

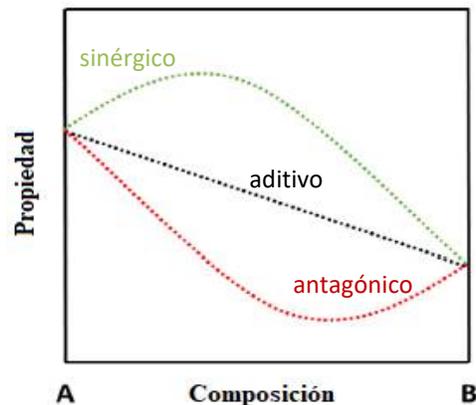


Figura 8. Curvas de propiedad-composición de mezclas poliméricas. Verde: comportamiento sinérgico, negro: aditivo, rojo: antagónico. Adaptado de referencia [9].

Si bien existen excepciones, lo más habitual es obtener mezclas poliméricas con comportamiento antagónico. Este tipo de mezclas incompatibles da como resultado productos con bajas propiedades mecánicas, reológicas, ópticas y de barrera. En la Figura 9, se ilustra lo que ocurre dentro del material, una vez reprocesada la película multicapa [8, 23]. Es posible observar que el polímero en mayor proporción forma la matriz y las capas

más delgadas se encuentran dispersas en esta. Esta morfología en fases otorga menores propiedades ópticas y de barrera, por no contar con la estructura en forma de capas. Las propiedades mecánicas de una mezcla de polímeros están determinadas principalmente por la cristalinidad, la morfología (tamaño y forma de las partículas de segunda fase) y las propiedades interfaciales [24]. Las propiedades interfaciales dependen del grado de compatibilidad y son responsables de la transferencia eficiente de la tensión entre las fases [25].

En la Figura 10 se muestra la morfología particulada resultante del procesamiento de reciclado mecánico de una película multicapa de PP y PET [8, 9, 23].



Figura 9. Esquemmatización del producto obtenido a partir del reciclado mecánico de una película multicapa. Adaptado de [23].

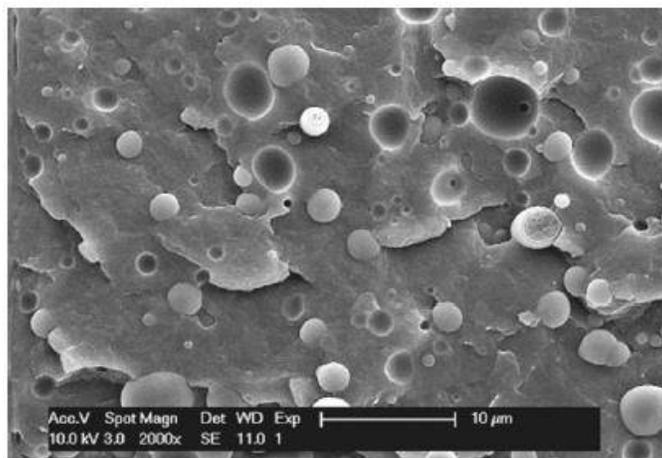


Figura 10. Mezcla incompatible de PP/PET 85/15 [23].

1.7.1. Uso de compatibilizantes

Para solucionar el problema de la incompatibilidad y mejorar el desempeño de las mezclas y la adhesión entre fases, se utilizan típicamente compatibilizantes o rellenos. Estos son sustancias que se introducen en una pequeña proporción, finamente dispersados. Estos aditivos funcionan como agentes de enlace químico o físico entre las fases incompatibles. De esta forma, pueden reducir la tensión interfacial, aumentar la adhesión y mejorar el mezclado de manera que se obtenga una buena dispersión y distribución a tal punto que a mezcla puede considerarse homogénea. Como compatibilizantes suelen utilizarse copolímeros en bloque, donde un bloque es compatible con un componente de la mezcla y el otro bloque es compatible con el otro componente. También se utilizan poliolefinas funcionalizadas con determinados grupos anhídridos, ácidos, iónicos, etc [2, 8, 19]. El mayor problema de este tipo de tecnología es que no existe un compatibilizante universal que pueda ser utilizado para todos los polímeros, sino que debe seleccionarse específicamente para cada mezcla en particular. [9, 19]

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos generales

El análisis de la problemática planteada demuestra que el trabajo es de interés actual a nivel local, nacional e internacional. Este proyecto surge de una inquietud de la Industria local, llevándose a cabo en colaboración con la empresa Ampacet Latin America. Es una empresa multinacional de origen estadounidense que cuenta con más de 80 años en la industria de los aditivos para plásticos y que tiene una sede en la Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

El objetivo general de este proyecto final es aportar al conocimiento sobre proceso de reciclado mecánico de películas multicapa, así como también al desarrollo y la implementación de compatibilizantes efectivos para mejorar las propiedades de las mezclas inmiscibles e incompatibles. Para esto se evalúa la viabilidad de su reciclado mediante el agregado de un compatibilizante.

Para alcanzar este objetivo, la presente tesina se divide en dos partes: una primera en la que se lleva a cabo una caracterización completa de varias películas multicapa comerciales con el fin de comprender sus propiedades, y una segunda, en la que se realiza un estudio del reciclado de una película multicapa comercial y se evalúa su desempeño.

2.2. Objetivos específicos

Para alcanzar este objetivo general se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Caracterizar y analizar propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas de distintas películas multicapa comerciales de EVOH/PE, PA/PE, PET/PE.
- Obtener por soplado películas monocapa a partir de diferentes composiciones de material reciclado PE/EVOH, PE virgen y compatibilizante (C).
- Caracterizar y analizar las propiedades físicas, químicas, térmicas, mecánicas y de fractura de las nuevas películas obtenidas.
- Evaluar el efecto del reprocesamiento y de la proporción de material recuperado, virgen y compatibilizante en las propiedades y en el comportamiento mecánico.

3. METODOLOGÍAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron diversas técnicas experimentales para caracterizar las películas multicapa originales y las películas recicladas en sus aspectos físico, químico, térmico, mecánico y a la fractura. El análisis y correlación de los resultados obtenidos mediante estas técnicas permite la evaluación integral de los distintos materiales estudiados.

3.1. Caracterización física

3.1.1. Determinación de número y espesor de capas por microscopía óptica

La determinación del número de capas presentes en las películas multicapa y su espesor se realizó observando la sección transversal de las mismas en un microscopio óptico Prima Star, marca Zeiss en las instalaciones de la empresa AMPACET.

Se realizó un corte limpio que permitió una buena superficie de visualización. Se colocó la película en un soporte, sujetándola firmemente. Con un bisturí se cortó el excedente y se retiró del soporte. La muestra se tiñó con iodopovina (Pervinox) sobre un vidrio de reloj por varios minutos. La iodopovidona tiñe las poliamidas y, con mayor intensidad, al EVOH. Una vez seca, la película se colocó nuevamente en el soporte y observó en un microscopio óptico, utilizando un aumento de 40X (imagen aumentada 400 veces). Finalmente, se tomó una fotografía con la cámara del microscopio y se midieron los espesores de las capas observadas en la imagen, utilizando para ello el software controlador del microscopio denominado ZEN Core.

3.1.2. Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua, WVP es una medida de la facilidad que tiene la humedad para penetrar y atravesar un material.

Los ensayos se realizaron de acuerdo a la Norma ASTM E96-95. Para esto, las películas se acondicionaron durante tres días en una cámara de humedad controlada, a 65% de humedad relativa (RH) con el fin de alcanzar condiciones de equilibrio. Posteriormente, los films se colocaron en cápsulas de Dherling, como la que se ve en la Figura 11, con agua destilada en su interior (100% RH) y se sellaron con grasa siliconada en todo el perímetro para evitar

pérdidas de humedad. Finalmente se colocó todo el conjunto en la cámara de humedad controlada a 65% RH y temperatura de $17 \pm 2^\circ\text{C}$, por varias semanas. La fuerza impulsora es la diferencia de humedad relativa dentro y fuera de la cápsula (100% RH–65% RH= 35% RH). Las cápsulas sufrieron un cambio de peso debido al pasaje del vapor de agua a través de los films desde el interior hacia la cámara que corresponden a la medida que se registró.

El ensayo total duró 60 días tomando 10 mediciones, y se analizaron 2 muestras por tipo de película. Los valores de permeabilidad se presentan como coeficientes de permeabilidad de agua, WVP, expresados en $[\frac{\text{kg}}{\text{Pa s m}}]$, como sigue:

$$\mathbf{WVP} = \frac{\Delta W y}{\Delta t A (p_2 - p_1)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde ΔW es la masa de agua perdida por la cápsula (kg), y es el espesor del film (m), A el área expuesta (m^2), Δt (s) es el tiempo transcurrido para una pérdida de masa ΔW y $p_2 - p_1$ es la diferencia de presión de vapor a través de la película (Pa), que se calculó en base a la temperatura de la cámara y a la humedad relativa dentro y fuera de la cápsula.

Los coeficientes de permeabilidad WVP son independientes del espesor y son propiedades de los materiales. Por otro lado, la velocidad de permeación del vapor de agua TR es una propiedad del envase, que relaciona la cantidad de vapor de agua que es transportada a través de una película multicapa con una estructura en particular en un tiempo y condiciones determinadas (presión, RH, etc). La WVP y la TR se relacionan según la

Ecuación 2 [26, 27]:

$$\mathbf{TR} = \frac{\mathbf{WVP} (p_2 - p_1)}{y} = \frac{\Delta W}{\Delta t A} \quad \text{Ecuación 2}$$

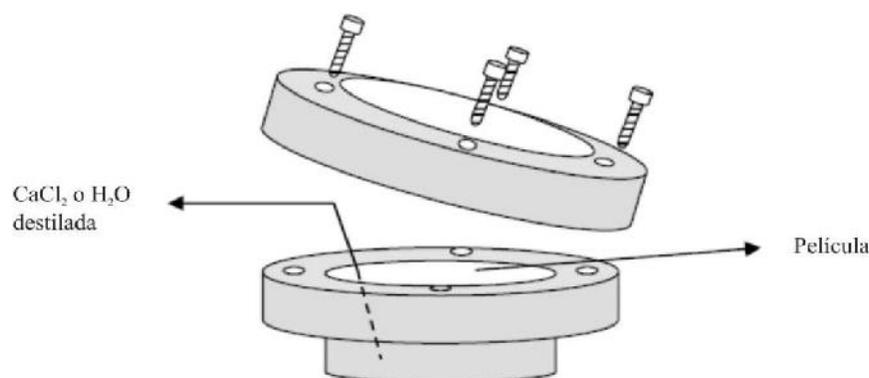


Figura 11. Esquema de las cápsulas utilizados para los ensayos de permeación.

Para películas multicapa, la permeabilidad de la estructura completa (WVP_T) puede estimarse si se conoce el espesor y la permeabilidad de cada una de las capas mediante la

Ecuación 3, donde WVP_i e y_i son las permeabilidades y el espesor de las capas por separado mientras que y_T es el espesor total de la estructura. La misma ecuación puede expresarse en términos de TR resultando en la Ecuación 4 [26].

$$\frac{y_T}{WVP_T} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{WVP_i} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\frac{1}{TR_T} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{TR_i} \quad \text{Ecuación 4}$$

3.2. Caracterización química y térmica

3.2.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Se trata de una técnica de análisis térmico que mide la diferencia de calor entregada entre la muestra analizada y una cápsula vacía de referencia al calentarlas a una velocidad constante. Permite detectar transiciones como temperaturas de fusión, temperaturas de transición vítrea, cambios de fase, calores de reacción y porcentaje de cristalinidad.

El ensayo fue realizado en las instalaciones del INTEMA utilizando un equipo DSC Shimadzu 50zu para las muestras de la sección 4, realizando un único calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300°C a una velocidad de 10°C/min. En las instalaciones de Ampacet se llevó a cabo el análisis térmico para las muestras de la sección 5 utilizando un

equipo DSC 6 de Perkin Elmer y siguiendo las condiciones que se detallan en la Tabla 1. Este último análisis fue realizado para borrar la influencia del procesamiento, manipulación y almacenaje y a fin de evaluar solo las características del material.

Tabla 1. Detalle de las condiciones de los ensayos realizados en DSC.

Etapa	Operación
Etapa 1	Mantener 2 minutos a 30 °C
Etapa 2	Calentar desde 30°C a 200°C a 10°C/min
Etapa 3	Mantener por 2 minutos a 200°C
Etapa 4	Enfriar desde 200°C hasta 30°C a 30°C/min
Etapa 5	Mantener por 2 minutos a 30°C
Etapa 6	Calentar desde 30°C hasta 230°C a 10°C/min

A partir del análisis de las endotermas de fusión obtenidas, se determinaron las entalpías de fusión (ΔH) y el grado de cristalinidad de los distintos polímeros en las mezclas. La cristalinidad se determinó mediante la Ecuación 5.

$$\%X = \frac{\Delta H}{\Delta H_0 \times \text{wt}\%} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde ΔH es el calor de fusión encontrado experimentalmente, calculado como el área del pico de fusión encontrado en el termograma, ΔH_0 es el calor de fusión del mismo polímero 100% cristalino y wt% es el peso del polímero en la mezcla analizada.

La entalpía de fusión del LDPE y LLDPE 100% cristalinos fue tomada como $\Delta H_0=293$ J/g [28]. La entalpía de fusión del EVOH se calcula en base a la entalpía de un polímero 100% de polivinil alcohol (157,8 J/g). Como se explicará en la sección 5.1, el EVOH analizado es EVAL™ grado H171, el cual contiene 38% de etileno y 62% de vinil alcohol. Por lo tanto, la entalpía de fusión del EVOH 100% cristalino resulta $\Delta H_0=0,62 \times 157,8$ J/g = 97,83 J/g [29, 30]. Para el PET se toma $\Delta H_0=136$ J/g y por último para la PA11 se asume $\Delta H_0= 226$ J/g [31-34].

3.2.2. Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica de análisis químico en la cual se expone a una muestra a radiación en el espectro infrarrojo y se mide la absorción de las partículas en

distintas longitudes de onda. Esta técnica permite determinar la composición química, mediante la detección de vibraciones características de distintas moléculas o grupos funcionales en la muestra de interés.

Este ensayo fue realizado en las instalaciones de Ampacet en un espectrofotómetro Spectrum BX II de Perkin Elmer. Para la determinación de los espectros IR se utilizaron películas de 50 micrones de espesor, que se obtuvieron al comprimir las películas a analizar entre dos placas delgadas de poliéster utilizando una prensa hidráulica 4182 de Carver.

3.3. Caracterización mecánica

3.3.1. Tracción uniaxial

El ensayo normalizado consiste en solicitar una probeta en tracción uniaxial a una velocidad de desplazamiento constante y medir continuamente la fuerza necesaria para deformarla y el estiramiento de la misma. De esta forma se pueden obtener varios parámetros de interés como lo son el módulo de Young, E ; la tensión de fluencia, σ_y ; la tensión última, σ_{ut} ; la tensión a la rotura, σ_r y la deformación de rotura, ϵ_r .

En este trabajo se llevaron a cabo los ensayos de tracción conforme a los lineamientos de la Norma ASTM D 882-02.

Los parámetros de tracción se obtuvieron a partir de las curvas Tensión (σ) vs Deformación (ϵ) como la que se ve en la Figura 12. En esta se observa al inicio una parte lineal que va desde el punto O al E , correspondiente al comportamiento elástico del material ensayado. Al retirar la carga, la probeta volverá a su estado original sin ninguna deformación remanente. La pendiente de la línea OE es el Módulo de Young o Módulo de Elasticidad (E) de ese material. En la práctica puede suceder que esta zona no sea realmente lineal, sino que tenga una determinada curvatura. En este caso, se debe utilizar la pendiente de una recta tangente al inicio de la zona lineal.

Al seguir cargando el material y sobrepasar el punto E la linealidad comienza a perderse y con ella la elasticidad. A partir de aquí, comienza la zona de deformación plástica. Esta zona está caracterizada por una deformación en la muestra que no será recuperada luego de

retirar la carga. El punto *Y*, donde cambia el comportamiento de elástico a plástico, es conocido como punto de fluencia, caracterizado por la tensión de fluencia σ_y y la deformación a la fluencia ϵ_y . Muchas veces es difícil determinar este punto y se adoptan criterios estandarizados para encontrarlo. En muchos casos se determina a partir una línea paralela al Módulo de Young que comienza en un 0.2% de deformación (punto *A*). Donde esta línea corta a la curva será el punto de fluencia [35]. Para el caso de los polímeros, este punto es más difícil de encontrar y no hay criterios aceptados universalmente. En este trabajo determinó la tensión de fluencia con el criterio explicado anteriormente.

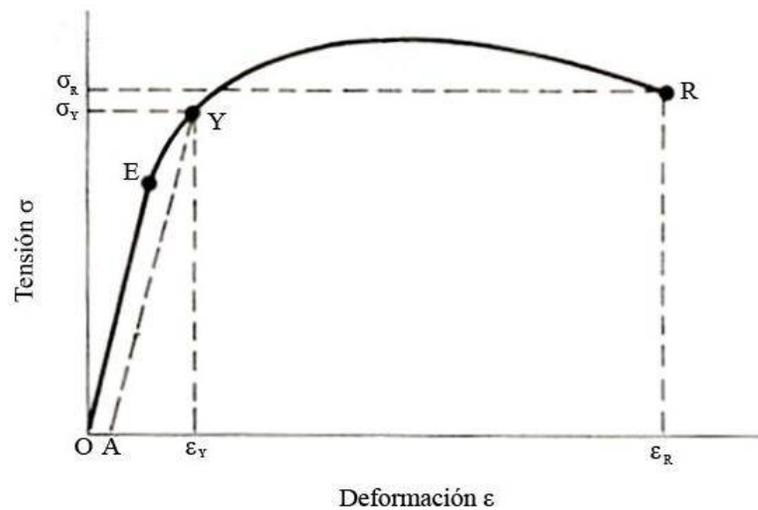


Figura 12. Curva típica de Tensión vs Deformación de un ensayo de tracción.

Al continuar con el ensayo de tracción el comportamiento puede variar según el tipo de material, su microestructura, orientación, etc. Se define la tensión máxima registrada durante todo el ensayo como la tensión ultima de la probeta, σ_{ut} . Por último, la tensión de rotura σ_r y la deformación de rotura ϵ_r se determinan en el punto *R*, donde la probeta efectivamente se rompe y el ensayo finaliza [35].

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en la máquina de ensayos universales Instron 4467 de la Figura 13, siguiendo la Norma ASTM D882-02, a una velocidad de desplazamiento de 50mm/min. Las probetas de tracción fueron cortadas en forma rectangular, de acuerdo a especificaciones de la norma. Dicha norma exige que las probetas sean tiras de espesor y ancho uniforme y largo de al menos 50 mm mayor que la separación entre mordazas

utilizada. Las dimensiones utilizadas en las probetas de la sección 4 fueron 2 cm de ancho y 30 cm de largo. En cambio, las ensayadas en la sección 5 fueron de menor tamaño, 1 cm de ancho y 10 cm de largo, debido a la menor disponibilidad del material.



Figura 13. Máquina de ensayos universales Instron 4467.

3.3.2. Fractura en condiciones cuasi estáticas

La tenacidad a la fractura es una de las propiedades más importantes que se quieren 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 (MF) ofrece un fundamento sólido sobre el cual guiar el diseño microestructural de nuevas mezclas poliméricas. Esto se debe, a diferencia de los ensayos convencionales, a que 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. La premisa básica de la MF es la existencia de fisuras o defectos en el material. La presencia de estos defectos es muy común en los materiales poliméricos (microhuecos, partículas extrañas, líneas de soldadura,

densidad u orientación de fluctuaciones en la cadena polimérica), lo que justifica el uso de la MF para la evaluación de la tenacidad de las películas estudiadas. El objeto de esta teoría es determinar la respuesta de un material fisurado bajo un dado estado de sollicitación. Esta teoría aporta metodologías que permiten evaluar la tenacidad a la fractura de un material. Si bien cada metodología de la MF define su propio parámetro de fractura independientemente de la geometría empleada, estos parámetros son equivalentes entre sí o pueden convertirse fácilmente de uno a otro conociendo otras propiedades del material [36]. La metodología adoptada y por consiguiente el parámetro de fractura determinado está condicionado por el tipo de comportamiento exhibido por el material prefisurado sometido a un estado tensional severo. Cuando la deformación plástica se extiende a gran escala, el método del Trabajo Esencial de Fractura, que pertenece a la Mecánica de Fractura Pos-Fluencia, es la metodología que permite evaluar la resistencia del material a la iniciación de la propagación de la fisura (w_e), así como también caracterizar el trabajo involucrado en la deformación plástica previa a la fractura (w_p) [37]. Este método se ha utilizado ampliamente para determinar la tenacidad de películas a baja velocidad de ensayo [38].

En este trabajo, se realizaron ensayos de fractura cuasi estática para determinar el Trabajo Esencial de Fractura (EWF) de las películas estudiadas. Esta técnica permite obtener parámetros para los procesos de fractura dúctil y es muy utilizado para películas poliméricas. Se basa en la división de la energía consumida durante la fractura en la post-fluencia de un espécimen entallado, W_f , donde se pueden distinguir dos zonas, una interna y otra externa. La zona interna o de proceso, es donde ocurre el proceso real de fractura por formación de nuevas superficies. La energía asociada a esta es el trabajo esencial de fractura W_e , que es proporcional al área del ligamento remanente ($l \cdot t$). En la zona externa o plástica, la energía involucrada es el trabajo no esencial de fractura o trabajo plástico, W_p , que se emplea básicamente en la deformación plástica y otros procesos disipativos. Este trabajo es proporcional al volumen de la zona deformada. De esta forma, se definen las siguientes ecuaciones [39].

$$W_f = W_e + W_p = w_e \cdot l \cdot t + \beta \cdot w_p \cdot l^2 \cdot t \quad \text{Ecuación 6}$$

$$w_f = \frac{W_f}{l.t} = w_e + \beta \cdot w_p l \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde β es el factor de forma de la zona plástica, t es el espesor, l es la longitud del ligamento remanente, $l = L - a$, con a y L , longitud de la entalla y ancho de la probeta, respectivamente.

El trabajo esencial de fractura específico (w_e) es una constante del material que depende únicamente del material y del espesor. Además, βw_p provee un parámetro sensible a la morfología, el cual es muy útil para la evaluación de la tenacidad en especímenes delgados [39].

Para obtener este valor se graficaron las curvas de carga versus desplazamiento para diferentes longitudes de entalla o relaciones $\frac{a}{L}$, como se observa en la Figura 14 (a) y se aseguró que las mismas presentaran similitud geométrica. A partir de las curvas, se calcularon los W_f de cada probeta ensayada como el área bajo la curva. Además, se aplicó el criterio de Clutton para el cual se obtuvo la tensión máxima (σ_{\max}) para todas las muestras ensayadas y se calculó la tensión promedio σ_{prom} [40]. Luego, las curvas con tensiones máximas que se no se encontraron en el intervalo $1,1 \sigma_{\text{prom}}$ y $0,9 \sigma_{\text{prom}}$ debieron ser descartadas [41]. Este criterio asegura que solo las muestras que experimentan un estado de tensión plana sean analizadas. Finalmente, se grafican los w_f en función del ligamento remanente, de acuerdo a la Figura 14(b). De esta forma, aplicando la

Ecuación 7, mediante una regresión lineal puede obtenerse el w_e del material estudiado [30, 39, 41].

Los ensayos se llevaron a cabo en la máquina de ensayos universales Instron 4467, presentada en la Figura 13, a una velocidad de 5 mm/min. Se emplearon al menos 15 probetas con diferentes ligamentos remanentes para cada muestra.

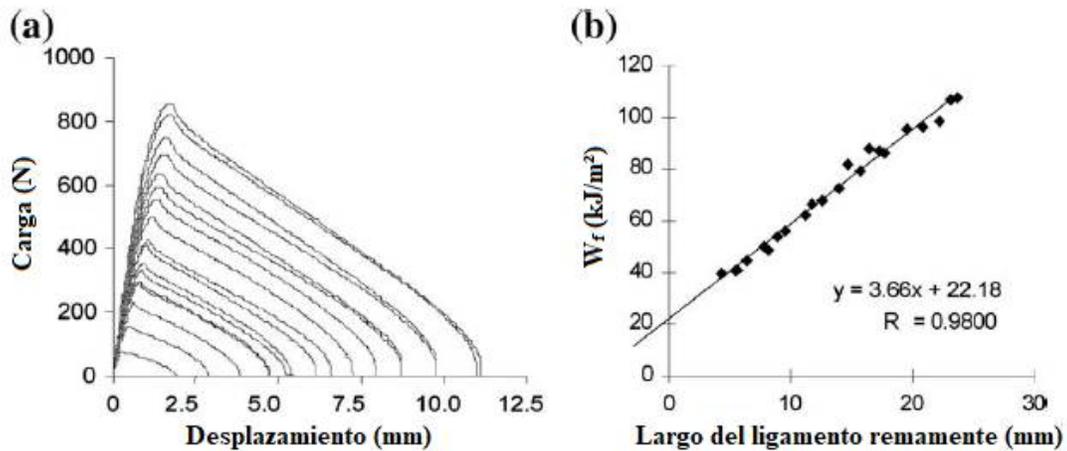


Figura 14. Método de determinación del Trabajo Esencial de Fractura. Curva de carga-desplazamiento para diferentes longitudes de entalla (a) y gráfico w_f versus ligamento remanente (b). Adaptado de [39].

3.3.3. Obtención de probetas para ensayos mecánicos

Para realizar el ensayo de tracción, las muestras fueron extraídas de forma paralela (DP) y transversal (DT) a la dirección de procesamiento de las películas, para estudiar la anisotropía de las mismas debido al procesamiento por coextrusión soplado. Se observa en la Figura 15, un esquema de la formación de la película y la forma en que se obtuvieron las probetas rectangulares.

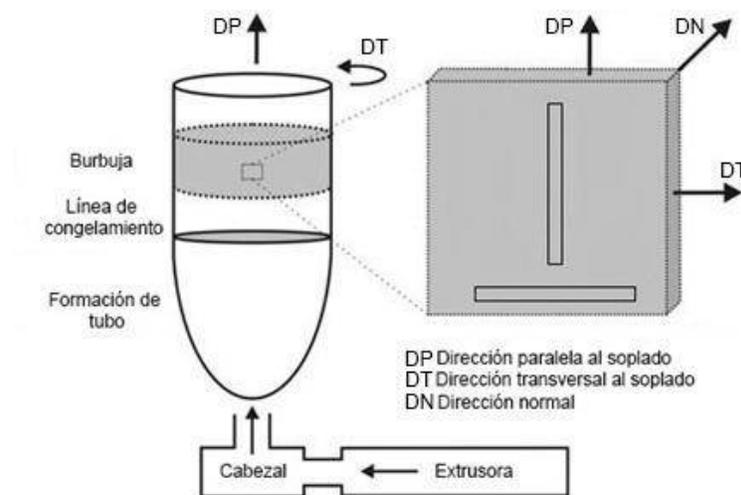


Figura 15. Esquema del modo de obtención de las probetas utilizadas para ensayos de tracción, en direcciones paralela y transversal. Adaptado de [30].

Para fractura cuasi estática se utilizaron probetas DDENT (deeply double edge-notched). Las probetas fueron cortadas en rectángulos de 40 mm de ancho (L) y se empleó una longitud entre mordazas de 48 mm. Las entallas fueron cortadas a ambos lados de las probetas utilizando un bisturí y una regla, como se esquematiza en la Figura 16. Para evaluar el comportamiento a la fractura se ensayaron varias muestras con distintas longitudes de entalla (a). Se analizaron relaciones $\frac{a}{L}$ entre 0,25 y 0,75. Nuevamente se ensayaron las probetas en dirección paralela (DP) y transversal (DT) al eje de tracción de la máquina, debido a la esperable anisotropía de las películas.

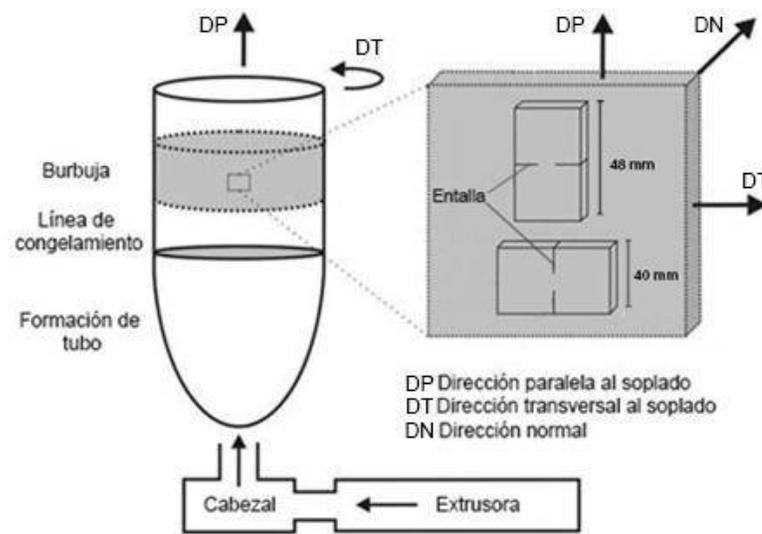


Figura 16. Esquema del modo de obtención de las probetas ensayadas en fractura en condiciones cuasi estáticas, en direcciones paralela y transversal.

Adaptado de [30].

En ambos casos, se adicionaron talones con cinta de papel en la zona de agarre de las mordazas, para evitar el deslizamiento de estas debido al pequeño espesor de las películas (Figura 17).



Figura 17. Probetas de sachet de leche de tracción (izquierda) y fractura (derecha) con cinta de papel adicionada en los extremos para evitar el deslizamiento en las mordazas.

4. ANÁLISIS DE PELÍCULAS MULTICAPA COMERCIALES

4.1. Películas estudiadas

En esta sección se estudian las características de películas multicapa compuestas por PE/EVOH, PE/PET y PE/PA. Las mismas se detallan en la Tabla 2. En todos los casos, los envases fueron provistos por Ampacet y se trata de películas multicapa comerciales post-industriales utilizadas comúnmente en el mercado.

Tabla 2. Muestras estudiadas en la sección 4.

Muestra	Tipo	Virgen/ recuperado	Composición
PE/EVOH	Multicapa	Virgen	Polietileno y etilen-vinil-alcohol
PE/PET	Multicapa	Virgen	Polietileno y polietilentereftalato
PE/PA	Multicapa	Virgen	Polietileno y poliamida

4.2. Análisis físico

4.2.1. Número y espesor de capas

Se visualizaron las diferentes películas en el microscopio óptico para determinar el número de capas y espesor de las mismas.

En las Figura 18 a Figura 20 se presentan las imágenes de las películas estudiadas junto con la determinación de los espesores de las capas. Cabe destacar que las capas de la película PE/PET fueron observadas sin tinción debido a que esta forma permitió una mejor visualización. En la

Tabla 3 se detallan la cantidad de capas y los espesores de las mismas para las tres películas estudiadas en esta sección.

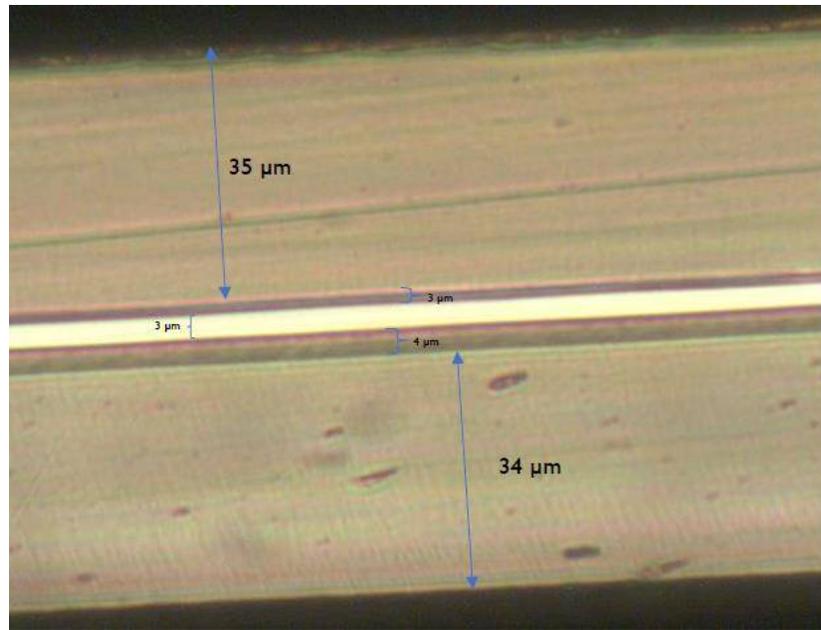


Figura 18. Imagen obtenida con un aumento de 400 veces del film PE/EVOH con tinción.

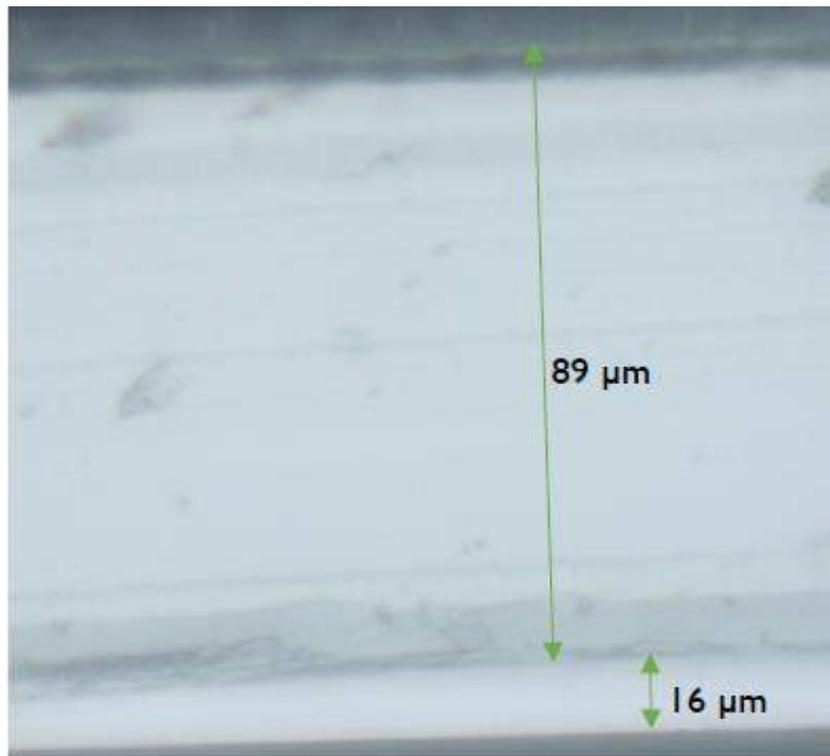


Figura 19. Imagen obtenida con un aumento de 400 veces del film PE/PET sin tinción.

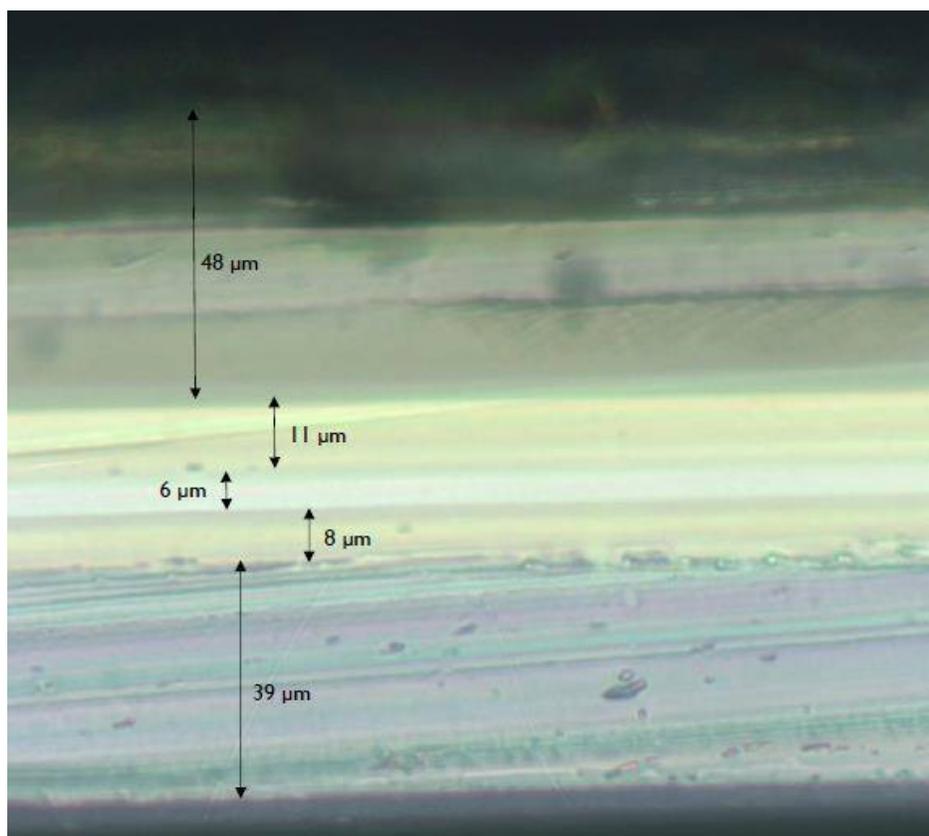


Figura 20. Imagen obtenida con un aumento de 400 veces del film PE/PA con tinción.

Tabla 3. Numero de capas y espesores de las mismas para cada película.

Muestra	Numero de capas	Espesor de las capas (μm)
PE/EVOH	5	35
		3
		3
		4
		34
PE/PET	2	89
		16
PE/PA	3 o 5	48
		11
		6
		8
		39

En el caso de la película PE/PA (Figura 20) resulta difícil determinar con seguridad a partir de la imagen si se trata de 3 o 5 capas diferentes. La parte central puede estar compuesta por 3 capas diferentes o una única capa con diferencias debidas a sombras o reflejos. Sin embargo, suelen necesitarse capas adhesivas para unir las capas de polietileno y poliamida, por lo que se deduce que se trata de 5 capas [2, 8, 9, 42].

Para el caso de las películas PE/EVOH y PE/PA las capas centrales son de EVOH y PA respectivamente. Las capas exteriores corresponden a polietilenos, mientras que las dos restantes son capas de adhesión entre las diferentes resinas, típicas en estructuras de este tipo [2, 8, 9, 42].

En el caso de la película PE/PET no se puede asegurar qué capa corresponde a PE y PET. Sin embargo, se puede asumir que la capa de mayor espesor es polietileno debido a su menor costo y mayor flexibilidad, ya que de otra manera se obtendría un envase más rígido y más caro.

4.2.2. Permeación de vapor de agua

Se resumen, en la Tabla 4, los resultados de los ensayos de permeación de vapor de agua para las películas estudiadas. En todos los casos se indica Propiedad \pm Desviación estándar.

Tabla 4. Resultados de WVP y TR para 17°C y 35% Δ RH.

Muestra	WPV x10 ¹⁶ (kg/Pams)	TR (g/m ² dia)
PE/EVOH	5,3 \pm 3,8	0,32 \pm 0,18
PE/PET	4,3 \pm 0,3	0,21 \pm 0,02
PE/PA	3,1 \pm 1,2	0,14 \pm 0,05

Se observa que los valores de WVP son cercanos en los tres casos, siendo menor el de PE/PA y mayor el de PE/EVOH. Es posible interpretar los valores obtenidos mediante la comprensión de cómo funciona la permeación de vapor de agua en películas poliméricas. La permeabilidad de moléculas a través de una película está directamente relacionada con la difusión y la solubilidad de las mismas en los polímeros. La difusión de moléculas permeantes depende de la estructura química y de los agentes externos del ambiente y se desarrolla por

huecos temporarios presentes en la microestructura del polímero [26, 42]. Estos huecos se relacionan con el volumen libre del polímero y se generan por imperfecciones de empaquetamiento por encima de la T_g y vibraciones y rotaciones de segmentos moleculares. Por lo tanto, todos los factores microestructurales que influyen en el volumen libre, influyen también en la permeabilidad. Algunos de los factores que disminuyen el volumen libre y por ende la permeabilidad son la ausencia de grupos sustituyentes, la presencia de cadenas rígidas, mayores porcentajes de cristalinidad, fuertes interacciones entre moléculas y orientación de las moléculas, entre otros [26]. Además, la permeabilidad también está influenciada por las interacciones entre las moléculas permeantes, en este caso las moléculas de agua, y el polímero. Estas interacciones pueden resultar en efectos de hinchamiento o plastificación, lo que lleva a un incremento del volumen libre, aumentando también la permeabilidad. Este es el caso de polímeros polares como el EVOH y las poliamidas. En estos, las moléculas de agua actúan como plastificantes, aumentando el volumen libre y la movilidad de las cadenas y con ello la permeabilidad de diferentes moléculas. En cambio, la permeabilidad de polímeros no polares, como las poliolefinas, no suele ser sensible al agua, debido a que la solubilidad de agua en estos materiales es muy baja para dar lugar a efectos plastificantes [26, 27, 42].

A partir de lo explicado se desprende que las poliolefinas, como el PE y el PP, son los polímeros con menores valores WPV. Esto se debe a su estructura química altamente hidrofóbica, conformada por átomos de hidrógeno y carbono únicamente [26, 42]. El PET también es considerado un polímero hidrofóbico por lo cual absorbe mínimas cantidades de agua y tiene bajo coeficientes de WPV [33]. En cambio, la proporción de vinil alcohol presente en el EVOH aporta grupos oxidrilo que lo hacen sensible a la humedad relativa en el ambiente. De la misma forma, las poliamidas cuentan con grupos amida afines a las moléculas de agua. Es por esto que dichos polímeros se hinchan en presencia de agua, lo que induce micro huecos en su estructura, aumentando la permeación de moléculas y resultando en pobres propiedades de barrera. La afinidad de estos polímeros con las moléculas de agua depende de su estructura química. Los EVOH con mayores cantidades de etileno en su

estructura y las poliamidas con mayor cantidad de grupos CH_2 , como PA11 y PA12, son menos polares y tienen menores valores de WVP [26, 42, 43].

Las tres películas multicapa estudiadas tienen en su estructura al menos una capa de polietileno. Dicho polímero, es el responsable de los valores de WVP y TR, ya que es la capa con menor permeabilidad al vapor de agua y mayor espesor. Esto se debe a que el coeficiente WVP de una estructura multicapa puede aproximarse conociendo los espesores y WVP de cada capa por separado (Ecuación 3 en la sección 3.1.2). Una consecuencia de dicha ecuación es que, si una de las capas tiene un WVP mucho menor y espesor mayor que las otras capas, las capas restantes no contribuyen demasiado a la WVP de la estructura multicapa. Lo mismo se extiende para el caso de TR [26]. Las películas de PE/PA y PE/PET tiene mayor espesor total de PE que la de PE/EVOH (sección en 4.2.1), lo que produce un coeficiente WPV menor. Debe recordarse que las películas PE/EVOH y PE/PA son películas multicapa tipo sándwich, con los polímeros sensibles a la humedad (EVOH y PA) en la capa central, protegidos por capas de polietileno y por lo tanto, no expuestos directamente al vapor de agua.

En la bibliografía consultada, resulta difícil encontrar valores directamente comparables a los obtenidos. Esto es debido a que se reportan valores de WVP y TR para temperaturas y gradientes de humedad distintos a los utilizados. Además, en la mayor parte de los casos, los valores se reportan para películas monocapa de un único polímero, en lugar de estructuras multicapa como las estudiadas. Sin embargo, en todos los trabajos se confirma que el polietileno de alta densidad tiene los menores valores WVP y TR, seguido de polietilenos por menor densidad y otros polímeros como PET. El EVOH y las poliamidas tienen mayores permeabilidades que los anteriores, las cuales varían ampliamente según su estructura química [27, 33, 42-45].

Dentro de bibliografía sobre estructuras multicapas, solo se encontró el valor de TR de una estructura similar a la película PE/PET estudiada en este trabajo. Se trata de una película flexible de PET/LDPE cuyo valor TR se reporta entre 10 y 12 $\text{g/m}^2\text{día}$ con condiciones de 38°C y un gradiente de humedad de 90% RH [46]. Al comparar con el valor de TR obtenido para la

película PE/PET estudiada (Tabla 4), se observa que el reportado en bibliografía es mucho mayor. Esta diferencia se debe a la mayor temperatura y mayor gradiente de humedad de dichas condiciones. Es por esto que resulta muy complejo realizar una comparación directa con valores de bibliografía. Además, las diferencias también pueden relacionarse con los espesores de las capas de la película reportada en bibliografía, los cuales se desconocen.

4.3. Análisis químico y térmico

4.3.1. Calorimetría de barrido diferencial

En la Figura 21 se presentan los termogramas obtenidos de los ensayos de DSC realizados a las diferentes muestras.

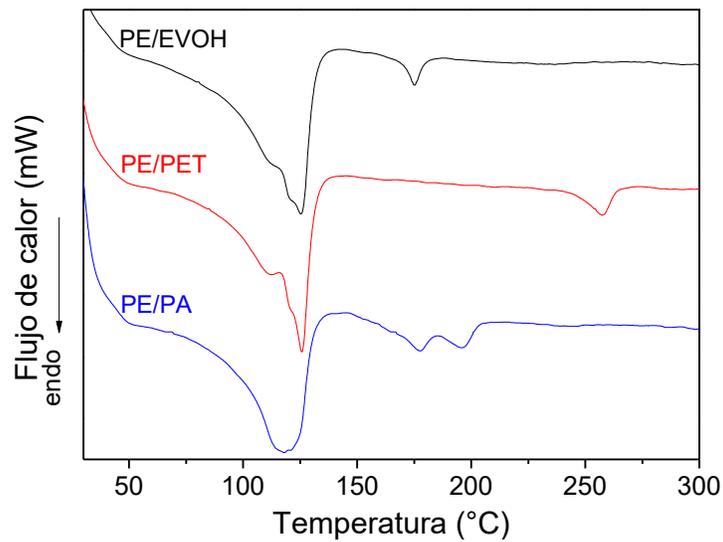


Figura 21. Curvas de DSC para las películas PE/EVOH, PE/PET y PE/PA.

Los polímeros semicristalinos, como los involucrados en este análisis, presentan una fase amorfa, caracterizada por la temperatura de transición vítrea (T_g), y una fase cristalina, caracterizada por la temperatura de fusión (T_f) y el porcentaje de fase cristalina (X). Estos parámetros suelen obtenerse a partir de ensayos de calorimetría diferencial de barrido. La T_g de los polímeros suele presentarse como un cambio de pendiente anterior a los picos de fusión o cristalización. En general, los polímeros semicristalinos se distinguen de otros materiales por tener rangos de fusión en lugar de una temperatura de fusión discreta. Estos se observan en los termogramas como picos que abarcan un rango de temperaturas y son consecuencia de los diferentes grosores de las lamelas encontradas en dichos polímeros. Es

decir, cuanto más anchos son los picos, mayor dispersión se encuentra en el tamaño de los cristales [28].

En la Tabla 5 se observan los parámetros calorimétricos obtenidos a partir de las curvas de DSC para las películas PE/EVOH y PE/PET. Debido a que la muestra PE/PA presentó un comportamiento distinto a las demás películas, los parámetros calorimétricos encontrados para esta película se informan en la Tabla 6. Para facilitar el análisis de los resultados, en la Tabla 7 se presentan los valores típicos de temperaturas de transición vítrea y de fusión para los polímeros analizados en esta sección. Existen muchas variedades de poliamidas comerciales, con características muy diferenciadas que les otorgan temperaturas de fusión distintas, que varían entre los 177 y 270 °C. Las poliamidas PA11 y PA12, que se incluyen en la tabla, son las variedades con menores T_f [47-49]. Para el EVOH, la temperatura de fusión depende de la relación de etileno/vinil alcohol presente en el copolímero, y en general, puede variar entre 160 y 190 °C. En la tabla se presentan las temperaturas correspondientes a EVOH con 35% y 38% de etileno.

En todos los casos, las T_{f1} y T_{f2} se atribuyen a las temperaturas de fusión de los polietilenos presentes en las películas. La temperatura T_{f3} corresponde a las temperaturas de fusión de los demás componentes de las películas. En los casos de las muestras PE/EVOH y PE/PET las temperaturas de fusión T_{f1} se encuentran cercanas a las del LDPE mientras que las T_{f2} resultan parecidas a las típicas para LLDPE [28, 47-50]. Sin embargo, se observa un solapamiento de ambos picos, por lo que no se puede asegurar que se trate de dos picos, y por ende dos tipos de polietilenos diferentes, o tan solo de tamaños de cristales distintos inducidos por la historia térmica debida al procesamiento de las películas. En el caso de PE/EVOH, la T_{f3} se encuentra en el rango esperado de fusión para un EVOH con entre 38% y 35% de etileno [48, 49, 51]. La T_{f3} de la película PE/PET también corresponde con la fusión de un PET típico [47-49].

Tabla 5. Parámetros calorimétricos obtenidos a partir de las curvas de DSC para las muestras de PE/EVOH y PE/PET.

Parámetro	PE/EVOH	PE/PET
T_{f1} (°C)	114,4	112,4
T_{f2} (°C)	125,3	125,9
T_{f3} (°C)	175,1	257,4
ΔH_1 (J/g)	75,1	61,3
ΔH_2 (J/g)	3,1	4,7
X_1 (%)	0,27	0,26
X_2 (%)	0,66	0,17

Los calores de fusión ΔH_1 y ΔH_2 y los porcentajes de cristalización X_1 y X_2 se atribuyen, de igual manera, a las fases del polietileno (ΔH_1 , X_1) y el EVOH o PET (ΔH_2 , X_2). Se observa una cristalinidad similar en la fase de PE en ambas películas, mientras que la cristalinidad de la fase del EVOH en la película PE/EVOH es mayor que la de PET en la película PE/PET. Estos resultados reflejan los porcentajes de cristalinidad de las películas debido a su historia térmica que incluye su procesamiento, manipulación y almacenamiento.

Respecto a la película PE/PA, se observa en la Figura 21 que la misma presentó un comportamiento distinto. Los parámetros calorimétricos encontrados para esta película se informan en la Tabla 6. La temperatura T_{f1} se atribuye al polietileno, el cual presenta una temperatura intermedia ente el LDPE y LLDPE, por lo que parece tratarse de una mezcla de ambos. Dicha película muestra dos temperaturas de fusión T_{f3} de poliamida. Esto puede deberse a dos causas diferentes: que en la poliamida haya dos tamaños de cristales muy diferenciados o que se trate de una mezcla de dos poliamidas PA11 y PA12. En la Figura 22, se presenta un segundo calentamiento que permitió observar las curvas con borrado de historia térmica. El pico que se atribuye al polietileno se separó en dos, mientras que la fusión de la poliamida quedó representada por un único pico. Las dos temperaturas de fusión T_{f1} y T_{f2} corresponden a LDPE (113,8 °C) y LLDPE (123,8 °C) respectivamente, indicando que existen ambos componentes en la estructura multicapa ya sea dentro de una misma capa o en capas diferentes. Por otro lado, el hecho de que el pico de fusión correspondiente a la poliamida se haya unificado indica que el fenómeno de separación en dos picos se debía a diferentes tamaños de cristales debidos la historia térmica inducida por el procesamiento de

manufactura, manipulación y almacenamiento. Por último, debido a que dicho pico se encuentra a 192,2 °C se infiere que la poliamida de la estructura es PA11.

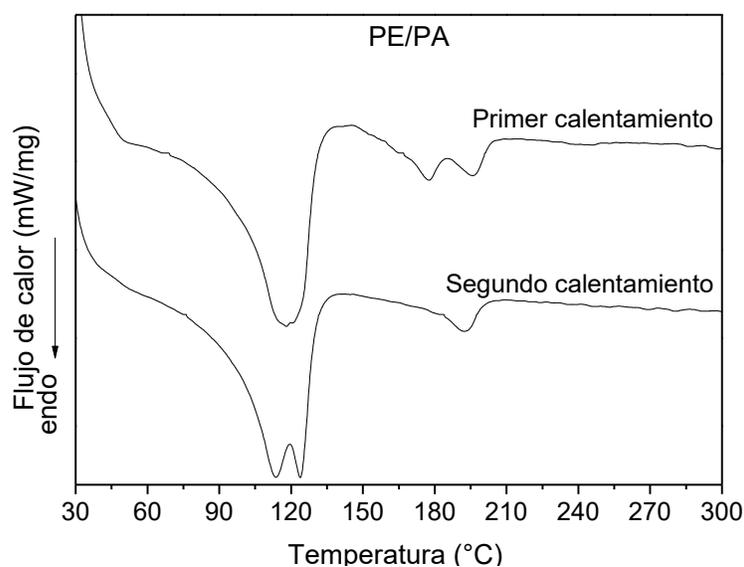


Figura 22. Curvas de primer y segundo calentamiento para la película PE/PA.

Tabla 6. Parámetros calorimétricos obtenidos a partir de las curvas de primer y segundo calentamiento para la muestra de PE/PA.

		Parámetro	PE/PA
Primer calentamiento	T_{f1} (°C)		118,0
	T_{f3} (°C)		177,7 y 195,9
	ΔH_1 (J/g)		77,6
	ΔH_2 (J/g)		8,8
	$X_1\%$		0,28
	$X_2\%$		0,65
Segundo calentamiento	T_{f1} (°C)		113,8
	T_{f2} (°C)		123,8
	T_{f3} (°C)		192,2
	ΔH_1 (J/g)		72,5
	ΔH_2 (J/g)		4,4
	$X_1\%$		0,26
$X_2\%$		0,33	

Tabla 7. Temperaturas de transición vítrea y de fusión típicas de polímeros comerciales usados para envases flexibles [28, 47-49].

Polímero	T _g (°C)	T _f (°C)
LDPE	-130 a -100	110
LLDPE	-130 a -100	122 a 125
EVOH (38% etileno)	56	172
EVOH (35% etileno)	58	177
PA11	35 a 50	176 a 198
PA12	35 a 45	174 a 185
PET	70 a 80	255

Los calores de fusión ΔH_1 y ΔH_2 y los porcentajes de cristalización X_1 y X_2 corresponden a las fases de PE y PA respectivamente. Los resultados del primer calentamiento reflejan los porcentajes de cristalinidad de las películas debidos a su historia térmica, mientras que los del segundo calentamiento corresponden a la cristalización de las fases con borrado de dicha historia. De la comparación de ambas se observa que el X_1 correspondiente al polietileno resulta similar en ambos casos, mientras que la cristalinidad de la fase de poliamida decrece a la mitad.

Respecto a la transición vítrea se ve que en ninguno de los termogramas de las películas comerciales estudiadas se observa el cambio atribuido a la T_g. Esto puede deberse a que la respuesta del DSC es proporcional a la masa estudiada, y en todos los casos la cantidad de EVOH, PET y PA es baja en las películas en comparación con la cantidad de PE. Otro factor a considerar es que la endoterma de fusión del polietileno, la cual comienza a bajas temperaturas, enmascara la T_g de dichos materiales. Por último, la T_g del PE se encuentra a temperaturas menores a la temperatura ambiente, por lo que resulta lógico no encontrarla en las curvas analizadas.

4.3.2. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 23 se observan los espectros FTIR para las películas multicapa. Además, en la Tabla 8 se observa la asignación de los grupos funcionales según los picos de absorbancia de los espectros.

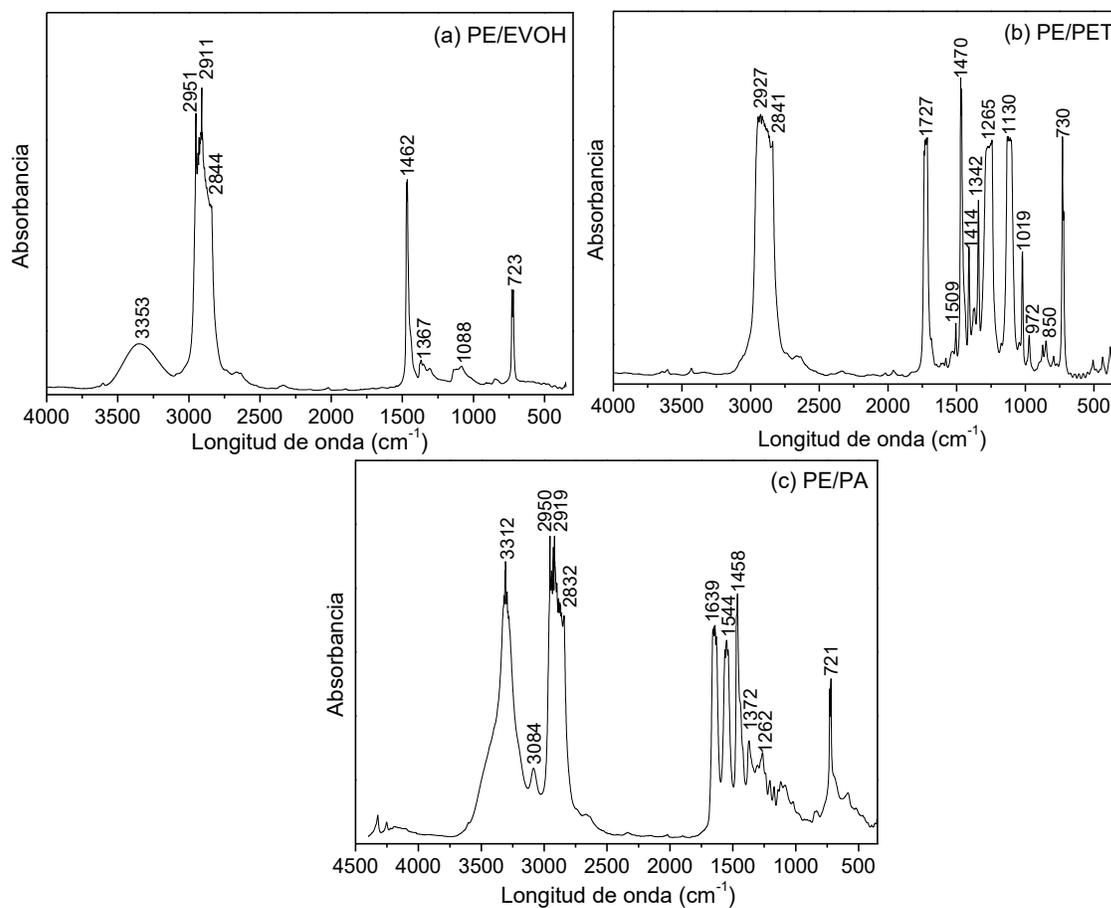


Figura 23. Espectros FTIR obtenidos para las muestras, (a) PE/EVOH, (b) PE/PET y (c) PE/PA.

Tabla 8. Asignación de grupos funcionales según picos de absorbancia de FTIR [48-51].

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo asignado	Presencia
PE/EVOH		
3353	estiramiento de OH	EVOH
2951	estiramiento simétrico CH ₃	EVOH, PE
2911	estiramiento asimétrico CH ₂	EVOH, PE
2844	estiramiento simétrico CH ₂	EVOH, PE
1462	deformación CH ₂	EVOH, PE
1367	deformación CH ₃	EVOH, PE
1088	estiramiento C-O	EVOH
723	balanceo (CH ₂) ₃	EVOH, PE

PE/PET		
2927	estiramiento asimétrico CH ₂	PET, PE
2841	estiramiento simétrico CH ₂	PET, PE
1727	estiramiento C=O	PET
1509-1414	estiramiento C-H y C=C de anillos	PET
1342	deformación CH ₃	PE
1265, 1130	estiramiento (C=O)-C estiramiento (C=O)-O estiramiento C-O flexión C-H de anillos	PET
972, 850	estiramiento C-CH ₂ vibración anillos	PET
730	balanceo (CH ₂) _{>3}	PE
PE/PA		
3312	estiramiento NH	PA
3084	estiramiento/flexión CNH	PA
2950	estiramiento simétrico CH ₃	PA, PE
2919	estiramiento asimétrico CH ₂	PA, PE
2832	estiramiento simétrico CH ₂	PA, PE
1639	estiramiento C=O	PA
1544	estiramiento/flexión CNH	PA
1458	deformación CH ₂	PA, PE
1372	deformación CH ₃	PA, PE
1262	estiramiento CNH	PA
721	balanceo (CH ₂) _{>3}	PA, PE

En todos los casos se encuentran picos que corresponden con los grupos funcionales esperados en las distintas películas estudiadas. Esta técnica, junto con el análisis térmico permite confirmar la composición de las películas estudiadas.

4.4. Análisis mecánico

4.4.1. Tracción uniaxial

En la Figura 24 se presentan las curvas obtenidas en los ensayos de tracción uniaxial cuasi-estáticos para las distintas películas en ambas direcciones estudiadas (DP y DT). Las probetas ensayadas de las películas PE/EVOH y PE/PA no rompieron en la extensión máxima de la máquina de ensayos utilizada. En la Figura 25 se presenta una comparación de las probetas DP y DT de la película PE/PA luego de ser ensayadas, que, junto con los resultados

presentados en la figura 24, confirma la existencia de anisotropía en las propiedades de las muestras debidas al procesamiento para las películas PE/EVOH y PE/PA.

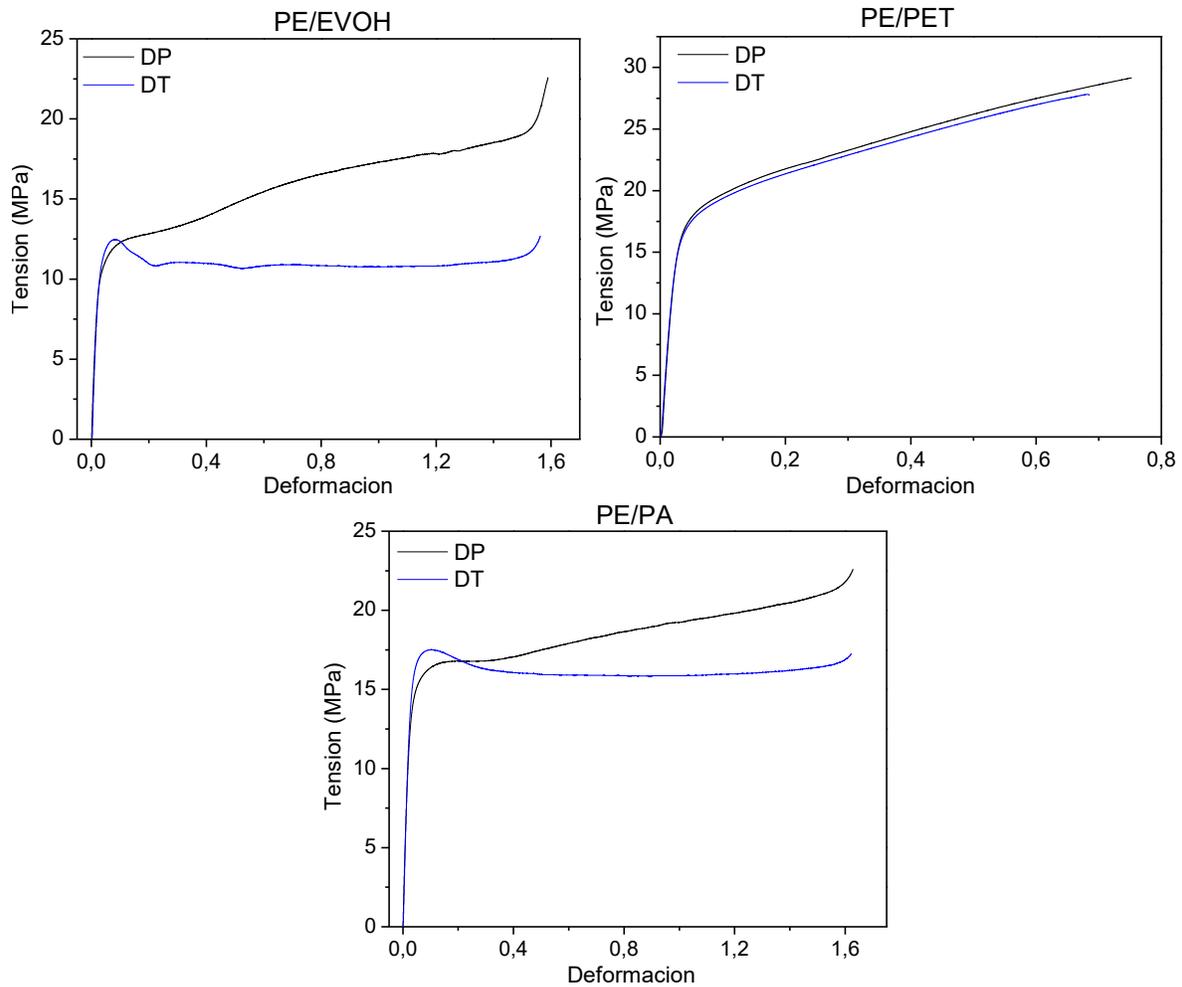


Figura 24. Curvas en tracción obtenidas para las películas PE/EVOH, PE/PA y PE/PET en DP y DT.



Figura 25. Probetas DP (arriba) y DT (abajo) de la película PE/PA luego de ensayar.

Durante la deformación elástica, en la zona lineal de las curvas, el área transversal de las probetas disminuyó uniformemente a la vez que el largo aumentó. En esta zona, al estirar, las partes amorfas de las cadenas se orientan en la dirección de sollicitación, lo cual es seguido por la orientación de algunos cristales hasta que se produce la fluencia. Por tanto, el módulo elástico depende de ambas partes amorfa y cristalina [52]. Ocurren cambios mayores en el punto de fluencia, donde el área trasversal comienza a reducirse más rápidamente en un punto en particular a partir del cual comienza a formarse un cuello.

Si bien los inicios de ambas curvas (DT y DP) son similares, se observa que los comportamientos plásticos son muy diferentes. Las probetas ensayadas en dirección transversal exhiben una pequeña caída de la tensión al pasar la fluencia y luego continúan deformando plásticamente, prácticamente sin aumento de la tensión, al mismo tiempo que el cuello se extiende por la probeta. El proceso de extensión del cuello se conoce como estirado en frío o *cold drawing* [35]. Se considera que esta formación de cuello implica el desovillamiento o despliegue de las cadenas en las regiones cristalinas [52] y no su estiramiento, lo que explica la gran deformación obtenida sin aumento de la tensión.

Eventualmente, una vez que el cuello propagó por todo el espécimen, ocurre un endurecimiento por deformación o *strain hardening*, donde la deformación es acompañada por un aumento de tensión. Un polímero orientado es mucho más fuerte y rígido, y por lo tanto, el material de la zona del cuello es capaz de soportar tensiones mayores que el resto de la probeta [35]. La falla final ocurre después de que se ha producido una extensión considerable de las cadenas y procesos de recristalización [35, 52].

Las películas ensayadas en dirección paralela presentaron un comportamiento diferente. Se observa que luego de la fluencia, la tensión continúa aumentando en lugar de mantenerse relativamente constante al estirar. Es decir, la formación y propagación estable del cuello no ocurre en esta dirección. Esto se verificó visualmente mientras se llevaba a cabo el ensayo, en donde la probeta se estiró de manera uniforme en todo el largo hasta alcanzar la rotura. Este comportamiento indica que no hay zonas cristalinas orientadas en dicha dirección que puedan desplegarse o desovillarse, sino que ocurre un estiramiento de los enlaces de las

moléculas de las regiones amorfas. Este comportamiento coincide con lo reportado por Simpson y Harrison sobre la orientación de las moléculas en películas de polietileno producidas por soplado [53].

La película PE/PET presentó un comportamiento idéntico en ambas direcciones, demostrando que dicha película tiene propiedades mecánicas isotrópica. Esto se debe, probablemente, a que es una película bi-orientada. Para lograr esto, en la industria, luego de ser manufacturadas, las películas son estiradas en caliente en ambas direcciones paralela y transversal (orientación biaxial). De esta forma, las moléculas se orientan en las direcciones de estiramiento y se pueden obtener distintas propiedades para diferentes aplicaciones [54]. Se infiere entonces, que las películas por separado de PE y PET fueron producidas por alguna técnica como soplado, estiradas y finalmente unidas por laminación. Como se explicó anteriormente, la laminación es apta para crear películas multicapa con polímeros con propiedades térmicas muy diferentes, que no pueden soplarse en conjunto, como es el caso de PE y PET con temperaturas de fusión de alrededor de 110 y 255 °C respectivamente. Además, esto es esperable debido a que la estructura cuenta únicamente con dos capas. Asimismo, las películas monocapa de PE y PET biaxialmente orientados son comúnmente encontrados en la industria de los envases flexibles [55].

En la Tabla 9 se reportan los valores de los parámetros de tracción obtenidos a partir de las curvas y se indican como Propiedad \pm Desviación estándar. Las películas PE/EVOH y PE/PA no llegaron a la rotura, por lo tanto, se informan los mayores valores alcanzados, pero no se conocen los verdaderos σ_r y ϵ_r .

Tabla 9. Parámetros obtenidos a partir de los ensayos de tracción, donde P indica dirección paralela y T dirección transversal.

Muestra		E(MPa)	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r
PE/EVOH	DP	415 \pm 24	6,7 \pm 0,4	>22	>1,6
	DT	471 \pm 11	7,8 \pm 0,7	>14	>1,6
PE/PA	DP	574 \pm 17	9,4 \pm 0,2	>23	>1,6
	DT	633 \pm 6	10,3 \pm 0,2	>17	>1,6
PE/PET	DP,DT	709 \pm 32	11,2 \pm 0,2	28 \pm 1	0,69 \pm 0,05

Se presentan en la Tabla 10, valores típicos de parámetros de tracción de películas monocapa reportados en bibliografía, ya que no se encontraron resultados de ensayos de tracción uniaxial para películas multicapa como las estudiadas en esta sección.

Tabla 10. Valores típicos de parámetros de tracción de películas monocapa utilizadas comúnmente en envases flexibles [47-50, 55].

	E(MPa)	σ_y(MPa)	σ_r(MPa)	ϵ_r
LDPE	200 - 400	6 - 11	15 - 30	2 - 13
LLDPE	300 - 500	8 - 15	20 - 40	4 - 14
EVOH (35-38% etileno)	2000 - 4000	20 - 30	30 - 40	0,1 - 1
PA 11	1200 - 2000	30 - 40	40 - 50	1,5 - 3
PET	2000 - 3000	40 - 50	170 - 240	0,6 - 1,1

Las propiedades de estructuras multicapa, se podrían predecir utilizando la regla de las mezclas, la cual establece que las propiedades de una película multicapa es la suma de las propiedades de sus capas individuales, normalizadas por el espesor relativo de cada una. Sin embargo, existen muchos casos en los que esta aproximación no es correcta o no predice el comportamiento real [56]. La regla de las mezclas no tiene en cuenta las interacciones, tanto positivas como negativas, que pueden existir entre las capas, ni la influencia de las variables de fabricación u orientación. En algunas ocasiones pueden hallarse interacciones desfavorables como es el caso en el que una capa muy dúctil se adhiere a una capa frágil y la película final presenta las propiedades de la capa frágil [42]. Además, debido a que no se conocen los comportamientos mecánicos individuales de los polímeros utilizados para cada capa, no se puede obtener un valor numérico que prediga los valores esperados.

A partir de la comparación de ambas tablas (Tabla 9 y Tabla 10) se observa que los polietilenos son las resinas con menores módulos de Young y tensiones de fluencia, mientras que el EVOH y el PET destacan como los polímeros más rígidos. Además, el PET presenta la menor deformación a la rotura y la mayor resistencia a la rotura.

Observando los resultados de la Tabla 9, se ve que el módulo de la muestra PE/EVOH se encuentra dentro del rango encontrado en bibliografía para los polietilenos analizados. Esto

es por el pequeño espesor de la capa de EVOH en la estructura, que no aporta rigidez. En cambio, la película PE/PA presenta módulos de elasticidad mayores a los de los polietilenos, poniendo en evidencia el aumento de este parámetro debido presencia de la capa de poliamida. La película PE/PET presenta el mayor módulo de elasticidad, el cual se atribuye a la alta rigidez del PET.

Por otro lado, la muestra PE/EVOH muestra un aumento de la deformación a la rotura debida a la estructura multicapa, ya que, por sí solo el EVOH tiene un valor menor de ϵ_r . En cambio, la película PE/PET presenta una pobre deformación a la rotura debida al PET, que no se ve mejorada por la estructura en capas. Otra razón por la que los datos de propiedades mecánicas de las películas monocapa pueden ser engañosos es porque algunas propiedades varían según el espesor, es decir, puede que no haya una relación lineal entre la propiedad mecánica y el espesor de la película. Además, el proceso de fabricación de películas en sí mismo puede impartir diferencias entre películas coextruídas y películas monocapa [42].

En las estructuras multicapa tipo sándwich, la película resultante muestra mucha mayor ductilidad que la que mostraría la capa rígida por si sola (PET, EVOH y PA). El polímero dúctil (PE en este caso) actúa deteniendo la propagación de fisuras en las capas frágiles, permitiendo que las tensiones alcancen el punto de fluencia en estas capas. Así, todas las capas juntas pueden estirarse hasta grandes elongaciones y el compuesto exhibe tanto un alto módulo como alta elongación. A esta teoría se la conoce como *refuerzo mecánico mutuo de películas multicapa* [26, 57].

Debido a que las películas PE/EVOH y PE/PA corresponden a estructuras multicapa tipo sándwich donde las capas exteriores dúctiles son de polietileno y las capas centrales rígidas están compuestas por EVOH y PA es esperable encontrar el comportamiento descrito anteriormente. Este fenómeno explica los mayores módulos E encontrados en la película PE/PA y los mayores ϵ_r de la película PE/EVOH. La película PE/PET está consistida únicamente en dos capas, una de polietileno y otra de PET, por lo que era esperable no encontrar el comportamiento del refuerzo mecánico mutuo.

La importancia del valor del módulo en películas como las estudiadas está dada por su relación con la rigidez a la flexión. Dicha rigidez es un atributo importante para ciertos tipos de envases como bolsas o sachets, porque influye en la capacidad de manipularlos durante el llenado en líneas de envasado a alta velocidad. Para una película monocapa, la rigidez a la flexión disminuye rápidamente con el espesor de la película. Por lo tanto, para películas multicapa como las estudiadas, la rigidez a la flexión es función del módulo de tracción E , el grosor y la posición de las capas. Manipulando dichas variables, pueden obtenerse valores apropiados de rigidez a la flexión mientras se reduce el espesor total del envase. Morris y Vansant [58] demostraron que las capas más externas de las películas multicapa tienen un mayor impacto en la rigidez. De esta forma, utilizar capas selladoras rígidas o aumentar la separación entre capas rígidas aumenta la rigidez total de la estructura multicapa permitiendo mantener bajos espesores. Por esta razón, un proceso de manufactura por coextrusión puede ser más eficaz para aumentar la rigidez que la laminación adhesiva debido a que el primero puede colocar una capa adhesiva más gruesa para separar las películas.

Debe notarse que los valores de módulo de las películas son mayores en DT que en DP. Esto es contrario a lo esperado, debido a que cuando se solicita en forma paralela a la dirección de procesamiento, se espera que las cadenas estén orientadas en mayor o menor medida en dicha dirección. Debido a esto, la sollicitación involucra un estiramiento y cambios de ángulos de los enlaces covalentes dentro de las macromoléculas. En cambio, la deformación en dirección transversal es resistida por fuerzas intermoleculares más débiles [35]. Sin embargo, el mismo comportamiento llamativo encontrado en este trabajo (la rigidez DT mayor que DP) se ha reportado para varias películas procesadas por soplado [49, 55, 59, 60]. Simpson y Harrison [53] explicaron por qué, a pesar de que la orientación molecular predominante de las películas de polietileno sopladas está en la dirección paralela al soplado, el módulo de tracción en DT suele ser mayor que en DP. Estos autores asumieron al polietileno como un material compuesto donde los cristales cumplen la función de refuerzo y la parte amorfa de matriz. De esta forma, demostraron que más del 99% del material cristalino, que actúa como refuerzo, está alineado en la dirección transversal, mientras que menos del 1% de la cristalinidad total se encuentra orientada en la dirección paralela. De

aquí resulta coherente que el módulo en dirección transversal presente un valor mayor debido a la mayor orientación de los cristales en dicha dirección.

Las tensiones de fluencia de las películas anisotrópicas también resultaron mayores en la dirección transversal. Este fenómeno también ha sido observado [52] y puede ser explicado nuevamente por las diferencias en la distribución de la cristalinidad, mayor en dirección transversal que en dirección paralela.

4.4.2. Trabajo Esencial de Fractura (EWF)

En la Figura 26 se observa la curva de carga vs desplazamiento de una de las probetas PE/PA junto con imágenes tomadas durante el ensayo. Al analizar esta curva se pueden encontrar diferentes etapas en el proceso de fractura. En un principio, se observa una zona lineal característica de la deformación elástica. Posteriormente, se pierde la linealidad indicando el comienzo de una deformación plástica. Al pasar el máximo de carga se da una importante caída de la carga la cual está asociada con la iniciación de la fisura luego de que todo el ligamento remanente alcanzara la fluencia. A este proceso le sigue la propagación de la fisura hasta llegar a la fractura del espécimen [30]. En el caso de la película PE/EVOH se observó un comportamiento similar al de PE/PA y se ilustra en la Figura 27.

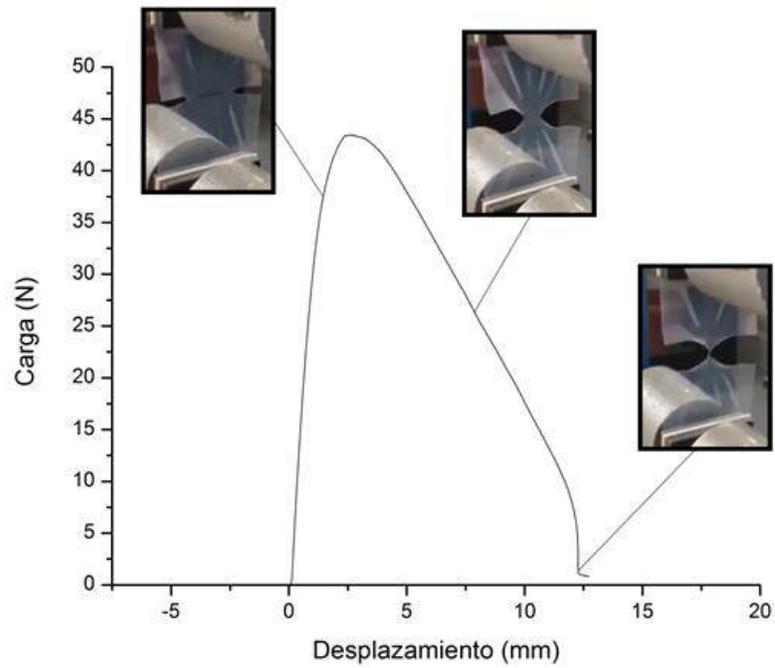


Figura 26. Curva de carga vs desplazamiento para la película de PE/PA con $\frac{a}{L}=0,5$ con fotos tomadas durante el ensayo.

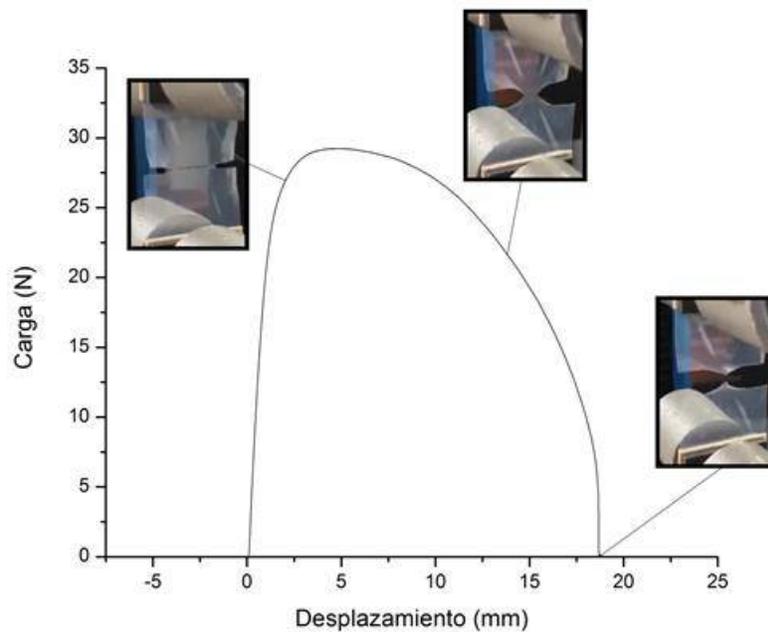


Figura 27. Curva de carga vs desplazamiento para la película de PE/EVOH con $\frac{a}{L}=0,5$ con fotos tomadas durante el ensayo.

En cambio, las curvas de carga vs desplazamiento de la película PE/PET presentaron formas diferentes, como se puede observar en la Figura 28. En esta película (de solo dos capas) se observó una fractura de cada capa por separado. En estos ensayos, se vencieron las fuerzas de adhesión entre las capas y la capa de menor espesor, que se asume corresponde al PET, mostró una propagación de fisuras y fractura anterior, mientras que la capa de PE continuó resistiendo por mayor tiempo. Esto resulta lógico teniendo en cuenta que el PET es un polímero más rígido y menos dúctil que el PE. Este comportamiento no se observó en las demás películas tipo sándwich, las cuales tienen ambas capas externas de PE y capas específicas para generar una buena adhesión entre las resinas [2, 8, 9, 42].

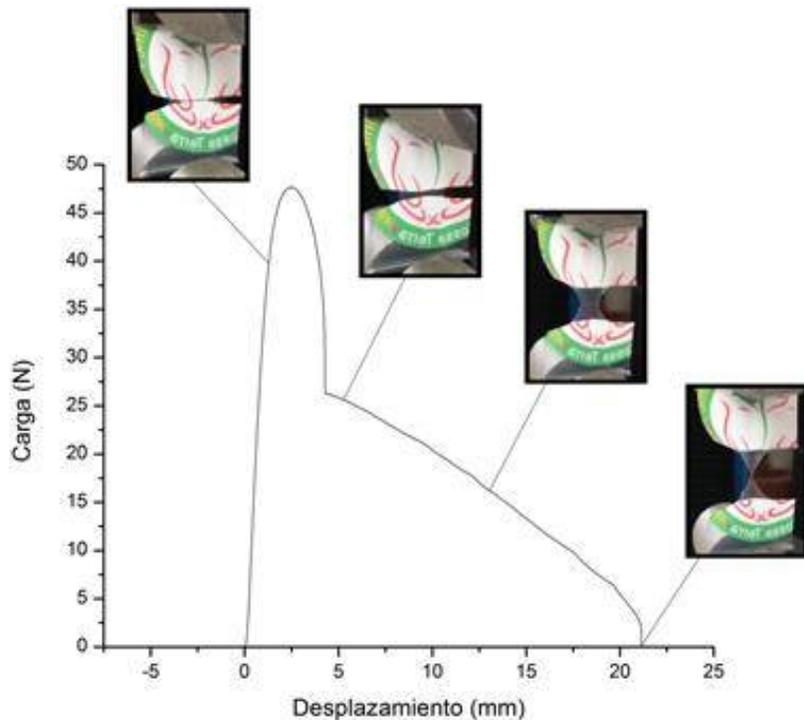


Figura 28. Curva de carga vs desplazamiento para la película de PE/PET con $\frac{a}{L}=0,5$ con fotos tomadas durante el ensayo.

Se muestran en las Figura 29 a Figura 31, las curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de fractura cuasi estática para las probetas de las películas PE/PA, PE/EVOH y PE/PET en DP (aunque se realizó en ambas direcciones) con diferentes relaciones de $\frac{a}{L}$, junto con el correspondiente gráfico de trabajo de fractura en función del ligamento remanente. Al igual

que en los ensayos de tracción, la película PE/PET demostró tener propiedades anisotrópicas, presentando curvas idénticas para las probetas cortadas en DP y DT, por lo que se muestra unificadas.

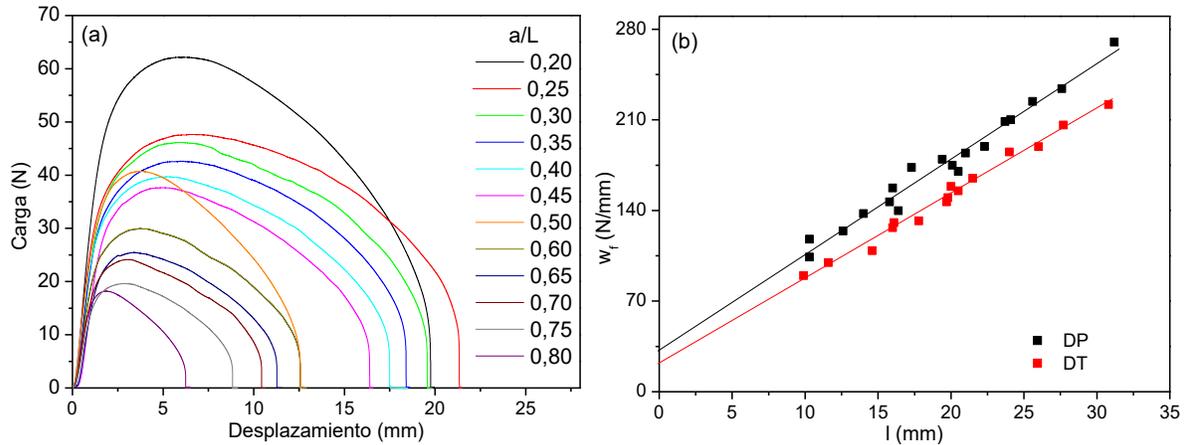


Figura 29. Curvas de carga vs desplazamiento para distintas relaciones $\frac{a}{L}$ de la película PE/PA DP y (b) regresión lineal realizada para obtener w_e y βw_p de la película en DP y DT.

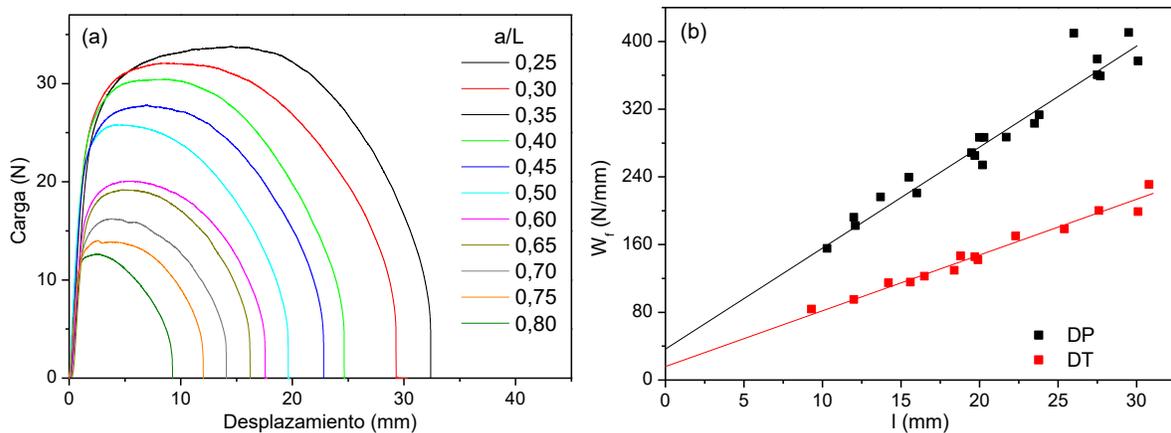


Figura 30. Curvas de carga vs desplazamiento para distintas relaciones $\frac{a}{L}$ de la película PE/EVOH DP y (b) regresión lineal realizada para obtener w_e y βw_p de la película en DP y DT.

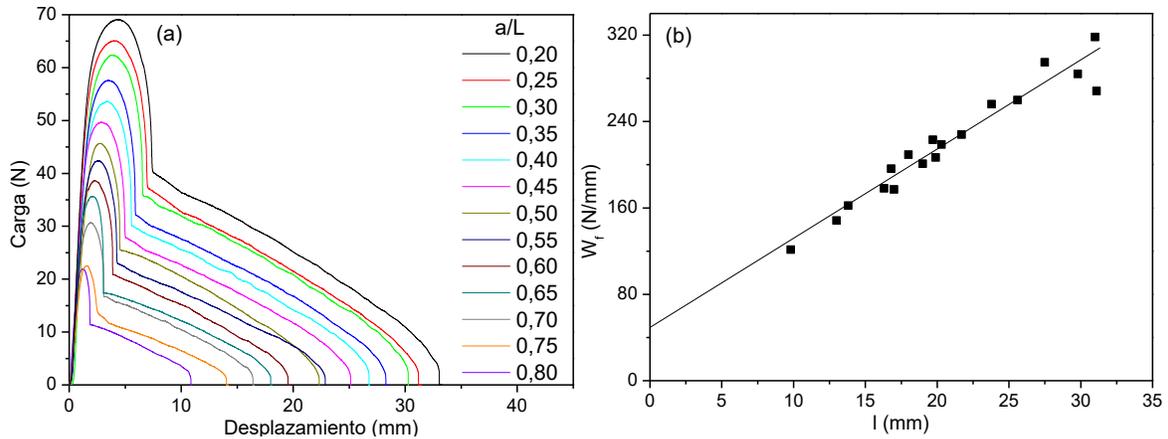


Figura 31. Curvas de carga vs desplazamiento para distintas relaciones $\frac{a}{L}$ de la película PE/PET y (b) regresión lineal realizada para obtener w_e y βw_p de la misma película.

Una de las condiciones de aplicación método de EWF es la similitud geométrica de las curvas, es decir, que las curvas de carga vs desplazamiento para las diferentes longitudes de entalla presenten una forma general similar. Además, se aplicó el criterio de Clutton, donde se descartaron las curvas que mostraron una tensión máxima que se desvió de cierta tolerancia de la tensión máxima promedio de todas las curvas [41]. Por ejemplo, las curvas con $\frac{a}{L}=0,2$ y $0,5$ de la película PE/PA (Figura 29) muestran comportamientos generales distintos y se desviaron del criterio de Clutton, por lo que debieron descartarse.

A partir del grafico de w_f vs l se realizó la regresión lineal para la obtención del trabajo esencial y no esencial de fractura. En la Tabla 11, se reportan dichos valores para las películas estudiadas. El trabajo esencial de fractura, w_e , indica el trabajo necesario para la creación de nueva superficie en el proceso de fractura y por lo tanto se relacionan con la iniciación de la misma. Se observa que la película de PE/PET es la muestra con los mayores valores de w_e , mientras que la película PE/EVOH DT presenta el menor. Por otro lado, βw_p se relaciona con la deformación plástica en el proceso de fractura e indica el trabajo necesario para propagar una fisura hasta la fractura. La propagación consume mucha más energía en la película PE/EVOH DP que en las demás muestras.

Se encuentra una importante diferencia entre los valores de w_e y βw_p de las películas DT y DP, siendo mayores en DP. Esto se debe a que, en dirección paralela, las moléculas se encuentran orientadas en dicha dirección y la fractura implica romper los enlaces covalentes de las mismas. En cambio, en dirección transversal la fractura implica romper uniones intermoleculares más débiles.

Tabla 11. Valores obtenidos de trabajos esencial y no esencial de fractura.

Muestra		w_e (N/mm)	βw_p (N/mm ²)
PE/EVOH	DP	39 ± 16	12,0 ± 0,7
	DT	16 ± 7	6,6 ± 0,3
PE/PA	DP	32 ± 6	7,4 ± 0,3
	DT	21 ± 4	6,6 ± 0,2
PE/PET	DP,DT	49 ± 11	8,2 ± 0,5

Se han publicado numerosos trabajos que estudian el EWF de diferentes polímeros. En la investigación realizada por Bárány y colaboradores [61] se encuentra una recopilación de w_e para diferentes polímeros en diferentes condiciones. En la Tabla 12 se detallan los w_e de polímeros ensayados en condiciones similares a las de este trabajo. Nuevamente, resulta muy difícil encontrar bibliografía referida al EWF de estructuras multicapa comparables con las estudiadas en esta tesina. Sin embargo, existen trabajos que investigaron la diferencia entre estructuras monocapa y multicapa como es el caso de Poisson y colaboradores [62]. Esta investigación demostró que la estructura multicapa PE/PEgMAH/PA6,66 presentaba un w_e intermedio entre las capas de PE (de menor w_e) y la de PA6,66 (de mayor w_e), sin que ninguna de las dos demuestre un comportamiento dominante pero tampoco siguiendo una regla de las mezclas lineal.

Según lo expuesto, los polietilenos tienen menores trabajos esenciales de fractura que los polímeros más rígidos como EVOH y PET. Observando los resultados obtenidos y comparando con los resultados reportados en la bibliografía, se puede inferir que las capas de EVOH y PET en las películas PE/EVOH y PE/PET aumentan el parámetro de iniciación a la fractura de los mismos. Además, la película de PE/PET resulta ser la muestra con mayor w_e , esto podría deberse al comportamiento de fractura por capas observado para esta película,

así como también al mayor espesor de la capa de PET en comparación con la capa de EVOH en la película PE/EVOH.

Tabla 12. Selección de valores w_e y βw_p reportados en bibliografía para distintos polímeros ensayados en condiciones similares a las de este trabajo [61].

Polímero	w_e (N/mm)	βw_p (N/mm ²)
LDPE	11	7–9
LLDPE	19-27	7–14
Mezcla LDPE/LLDPE 20/80% peso	20-22	12–15
EVOH	30-90	3–12
PET (orientación biaxial)	34–46	2–16

4.5. Discusión de resultados

A partir de la caracterización realizada se pueden establecer algunas relaciones entre las propiedades de las distintas películas multicapa.

Gracias a los ensayos de DSC y FTIR se puede confirmar que la composición de cada una de las películas analizadas en esta sección es la esperada, debido a que se presentan las temperaturas de fusión y las señales de grupos funcionales esperados en cada caso.

La determinación de la cantidad y espesor de las capas de cada estructura pudo establecer un orden de cantidad de polietileno en cada una. Las películas PE/PET y PE/PA presentan los mayores espesores totales de polietileno en la estructura con 89 μm y 87 μm respectivamente, mientras que la película PE/EVOH cuenta solo con 69 μm de este componente. Estos resultados pueden relacionarse con los valores de permeabilidad al vapor de agua, WVP y TR, los cuales siguen el mismo orden. Se encuentra que la película PE/PET tiene la menor permeabilidad al vapor de agua, seguida de la película PE/PA y por último la muestra PE/EVOH cuenta con los valores mayores. De aquí se confirma que es la capa de polietileno la que controla el valor WVP total de la estructura debido a que es el componente de mayor espesor y menor WVP individual. De esta forma, resulta que la película con mayor espesor de polietileno tendrá la menor permeabilidad, como demuestran los resultados.

Los análisis mecánicos, que incluyen tracción uniaxial y fractura cuasi-estática, también pueden relacionarse entre ellos. En primer lugar, en ambos estudios se constató la existencia de anisotropía en dirección transversal y paralela para las películas PE/EVOH y PE/PA. Esta se observa fácilmente al comparar las formas de las curvas en DP y DT, así como también los valores de los parámetros de tracción y fractura encontrados. Dicho resultado confirma que el procesamiento condujo a una orientación de las moléculas preferencialmente en la dirección de soplado, pero con una orientación mayor de cristales en dirección transversal. Los módulos de Young y las tensiones de fluencia de las películas en DT resultaron entre un 10 y un 15% mayores a los valores en DP. De manera contraria, los ensayos del EWF arrojaron resultados de w_e y βw_p mayores en las películas cortadas en DP. Esto confirma nuevamente, que existe una orientación preferencial de las macromoléculas en la dirección de soplado. Es por esto que, tanto la iniciación como la propagación de fisuras consumen mayor cantidad de energía cuando las moléculas están orientadas en forma paralela a la dirección de carga, es decir, transversal al camino de la fisura debido a que la misma debe romper enlaces covalentes en lugar de interacciones intermoleculares.

Por otro lado, la película de PE/PET demostró tener propiedades mecánicas isotrópicas, por lo que se puede inferir que, para confeccionar dicha película, se manufacturaron las capas de PE y PET por separado, se estiraron en caliente para lograr una orientación biaxial de las moléculas y finalmente fueron unidas por laminación. Por otro lado, el comportamiento de fractura de esta película resultó peculiar, debido a que se observó la fractura de cada capa por separado probablemente debido a que el PET, al ser menos dúctil, no pudo acompañar la deformación del PE, fracturando antes. Esto puede explicarse con lo que se observó en la determinación de capas, donde se constató que dicha película sólo cuenta con una capa de polietileno y una de PET, es decir, no existe una capa específica que logre una buena adhesión entre las mismas, permitiendo mostrar el comportamiento de fractura en capas.

4.6. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- En las estructuras multicapa, es importante conocer las características de los materiales de los cuales están compuestas las capas, así como también la cantidad, espesor y disposición de las mismas debido a que estas variantes pueden atribuir propiedades muy diferenciadas a los envases finales.
- La orientación de las moléculas en la estructura es un parámetro importante, así como también la diferencia entre orientación de las partes amorfas y cristalinas, debido a que puede resultar en un comportamiento anisotrópico de las propiedades mecánicas.
- Se puede concluir que las propiedades de películas multicapas no se pueden inferir de manera trivial ya que no siguen la regla de mezclas, y que es necesaria una caracterización profunda para conocer su desempeño. Además, resulta difícil su comparación directa con valores bibliográficos debido a las variables involucradas en este tipo de estructuras.
- Entre las películas analizadas, se concluye que la película de PE/PET es la más apta para aplicaciones que requieran una baja permeabilidad al vapor de agua, como por ejemplo envases de alimentos húmedos que no deben perder esta humedad. Esta película también presenta las mejores propiedades en tracción y en fractura, haciéndola más apta para envases con requisitos mecánicos superiores.

5. RECUPERACIÓN DE PELÍCULAS MULTICAPA UTILIZADAS PARA SACHET DE LECHE

5.1. Descripción de un tipo de película multicapa para alimentos: el sachet de leche

El Sachet de leche es una bolsa plástica descartable utilizada para contener leche líquida. Es un envase ampliamente utilizado en todo el mundo y tiene un rol fundamental en la preservación de su contenido. El sachet no solo debe contener la leche y permitir un fácil transporte, sino que también debe asegurar un envoltorio hermético, que lo proteja de la suciedad y los microorganismos, que no permita la permeación de gases y olores y que funcione como barrera a la luz y oxígeno. De esta forma se asegura que el usuario reciba el producto con la calidad deseada, evitando la contaminación y degradación de sus propiedades, cuidando la salud del consumidor [7, 63].

Para llevar a cabo este complejo rol, la estructura del sachet no es simple. Se trata de una película plástica multicapa, de 5 o 7 capas, que se produce a partir de PE principalmente, que aporta sellabilidad, barrera contra el agua y resistencia a bajas temperaturas. Además, tienen una capa de EVOH, cuya función principal es proveer una barrera contra la permeación de determinados gases, principalmente N_2 , O_2 , CO_2 . Sin embargo, debido a los grupos hidroxilos presentes en su estructura, el EVOH es sensible al vapor de agua, es decir, a la humedad relativa del ambiente. Con el aumento de la humedad, las propiedades de barrera contra los gases del EVOH empeoran, así como también sufren cambios las propiedades térmicas y mecánicas. Es por esto que en las estructuras de envases multicapa, como el sachet de leche, el EVOH se utiliza en la capa del medio, rodeado de materiales resistentes a la acción del vapor del agua, como las poliolefinas que son materiales hidrófobos [29, 45, 64, 65].

En la Figura 32, se exponen las estructuras típicas de los sachet de leche producidos por la empresa japonesa Kuraray, una de las empresas líderes en comercialización de películas de EVOH en Argentina. Se observa que en contacto con el producto se utiliza una capa de dos polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE). A continuación, se coloca una capa de LLDPE

con un masterbatch negro (aditivo) para otorgarle barrera contra la luz y un aditivo adhesivo, para hacer posible la unión con la capa siguiente. Si la estructura es de 7 capas, se agrega una capa adicional con LLDPE y adhesivo, si es de 5 capas, esta no existe. A continuación, se encuentra una capa de H171 EVAL™, que es el nombre del EVOH comercializado por Kuraray y utilizada para los sachets de leche. Luego se encuentra una nueva capa de LLDPE con adhesivo, seguida de polietileno con masterbatch blanco (color característico exterior de los sachet de leche). Si la estructura es de 5 capas en esta última capa se debe agregar un agente de deslizamiento, en cambio, si es de 7, este aditivo se encuentra en una capa siguiente, junto con más polietileno. Cabe destacar que muchas veces las capas de polietilenos están compuestas por mezclas de polietilenos de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) en cantidades adecuadas para lograr un procesamiento y propiedades óptimas, por lo que ambos componentes son esperables en este tipo de estructuras [63].

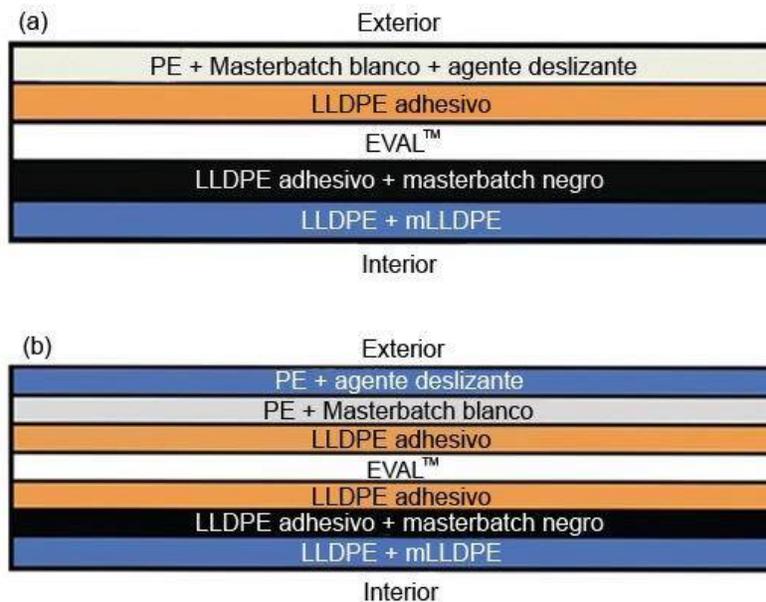


Figura 32. Estructura de sachet de leche Kuraray de 5 (a) y 7 capas (b).

Adaptado de [63].

5.2. Obtención del material de partida

Para estudiar la viabilidad del reciclado del sachet de leche, se obtuvieron *pellets* fabricados a partir de sachets de leche post-consumo, a partir de los cuales se obtuvieron nuevas

películas en la empresa Ampacet. Para obtener las películas recicladas, también se utilizó polietileno de baja densidad virgen (PE, MFI=2) y un compatibilizante (C). Si bien la composición del compatibilizante es un dato protegido por confidencialidad, se conoce que está basado en una poliolefina modificada con grupos funcionales polares, lo que permite utilizarlo para mezclas de EVOH (polar) con PE (no polar).

5.3. Mezclas estudiadas

En la Tabla 13 se resumen las muestras obtenidas y analizadas en la presente sección:

Tabla 13. Listado de muestras estudiadas en la sección 5.

Muestra	Tipo	Virgen/ recuperado	Composición	Mezcla
Sachet	Multicapa	Virgen	Polietileno y etilen-vinil-alcohol	-
PE	Monocapa	Virgen	Polietileno de baja densidad	100% PE
100R	Monocapa	Recuperado	Polietileno y etilen-vinil-alcohol	100% <i>pellets</i>
20R	Monocapa	Recuperado	Polietileno y etilen-vinil-alcohol	20% <i>pellets</i> y 80% PE
18R2C	Monocapa	Recuperado	Polietileno, etilen-vinil-alcohol y compatibilizante	18% <i>pellets</i> , 2% compatibilizante y 80% PE
12R8C	Monocapa	Recuperado	Polietileno, etilen-vinil-alcohol y compatibilizante	12% <i>pellets</i> , 8% compatibilizante y 80% PE

5.4. Caracterizaciones de rutina en la industria

Previo a la manufactura de las nuevas películas a estudiar, se llevaron a cabo distintas caracterizaciones de rutina habituales en la industria para constatar la calidad de la materia prima utilizada. De esta forma, se realizaron, en las instalaciones de Ampacet, ensayos de calcinación y de porcentaje de humedad presentes en el sachet de leche y en los pellets de recuperado.

5.4.1. Porcentaje de humedad

Para esta determinación se calienta una muestra de material en una botella con membrana separadora utilizando un equipo Computrac Vapor Pro. Las sustancias volátiles extraídas de la muestra por calentamiento se transportan, por un sistema de aire, a una celda de análisis que contiene un sensor de humedad relativa. En esta se analiza el contenido de humedad

del gas que fluye, permitiendo obtener una medición precisa del contenido de humedad de la muestra estudiada.

5.4.2. Calcinación

La calcinación es un método destructivo que permite determinar la cantidad de sólidos inorgánicos en un material plástico. La caracterización se realiza en un horno de mufla, a una temperatura de 600 ± 20 °C con ayuda de una balanza analítica y otros instrumentos. Mediante esta técnica se pueden determinar sustancias que son estables a 620°C. Las sustancias más comunes que pueden identificarse son, por ejemplo, SiO₂, CaO, TiO₂.

Los resultados suelen reportarse como porcentaje de cenizas, CaCO₃ y negro de humo (productos de descomposición térmica en ausencia de oxígeno). La determinación de porcentaje de negros de humo (NH) resulta importante, debido a que estos suelen estar presentes en masterbatch color negro ya que aportan este color a películas o *pellets*. El CaCO₃ es usualmente utilizado como relleno o filler, para reducir el costo del producto, aunque también puede utilizarse para aumentar la opacidad, reducir la absorción de humedad, entre otros [66, 67]. Las cenizas indican la cantidad total de componentes inorgánicos en la muestra, incluidos los NH y CaCO₃.

5.4.3. Análisis de resultados de caracterizaciones de rutina

En la Tabla 14 se reportan los resultados obtenidos de los análisis de porcentaje de humedad y calcinación.

Tabla 14. Resultados de caracterizaciones de rutina.

	Sachet	Pellets de recuperado
Humedad (%)	0,122	0,252
Cenizas (%)	5,6	5,8
NH (%)	0,7	0,9
CaCO₃ (%)	No detectado	No detectado

Se observa que el porcentaje de humedad encontrado en los *pellets* de material reciclado resultó mayor al del sachet de leche. Esto se debe a la afinidad del EVOH con la humedad. La presencia de sus grupos hidroxilos polares, este copolímero suele absorber humedad

fácilmente y es sensible a la misma. En la estructura de sachet de leche, el EVOH se encontraba en la capa del medio, rodeado de capas de PE, el cual es hidrofóbico [45, 65]. Sin embargo, los *pellets* de material recuperado ya no tienen una estructura en capas, por lo que el EVOH presente en estos absorbió mayores cantidades de humedad durante el procesamiento, manipulación o almacenamiento.

El porcentaje de NH encontrado en ambas muestras se debe al color negro presente en la capa externa del sachet de leche. La diferencia entre ambas puede deberse a impurezas introducidas durante el reciclado de sachet de leche para confeccionar los pellets. La ausencia de CaCO_3 indica que este no se utiliza como relleno para este tipo de películas.

En general, una de las primeras capas del sachet de leche es de color blanco. Este color suele ser logrado con un masterbatch que contienen TiO_2 en su composición [66]. Si se asume que el único aditivo inorgánico, además de los NH, es el TiO_2 , se puede inferir la cantidad de este último restando el porcentaje de NH al porcentaje de cenizas, obteniéndose 4,9% en ambos casos.

5.5. Procesamiento de películas recuperadas

La obtención de películas de material recuperado se realizó en Ampacet mediante el soplado de películas monocapa de acuerdo a las especificaciones de la Tabla 13, utilizando una sopladora LF-250 de LabTech.

Se comenzó con el soplado de una película compuesta en su totalidad por pellets de recuperado de sachet de leche (muestra 100R). El reprocesamiento se llevó a cabo, en primera instancia, con un rango de temperaturas de extrusora entre 160 y 183°C. A esta condición de procesamiento se la llamó “Condición Suave” y se ilustra en la Figura 33 y Tabla 15. Sin embargo, las películas no pudieron ser procesadas satisfactoriamente, debido a que la burbuja no se desarrollaba debidamente por defectos que ocasionaban fisuras y posteriormente pinchaduras. Dichos defectos se ilustran en la Figura 34.



Figura 33. Temperaturas de tornillo utilizadas en la “Condición Suave”. Se observa arriba de cada temperatura la zona del equipo a la que corresponde esa temperatura.

Tabla 15. Detalle de las temperaturas en °C utilizadas en cada zona de la extrusora y cabezal de soplado, en las Condiciones Suave y Fuerte. Las zonas están ordenadas de izquierda a derecha, desde la inicial, por donde ingresa el material.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Clamp	Cabezal Zona 1	Cabezal Zona 2
Condición Suave	180	180	180	180	183	160	160
Condición Fuerte	190	200	210	190	190	170	170

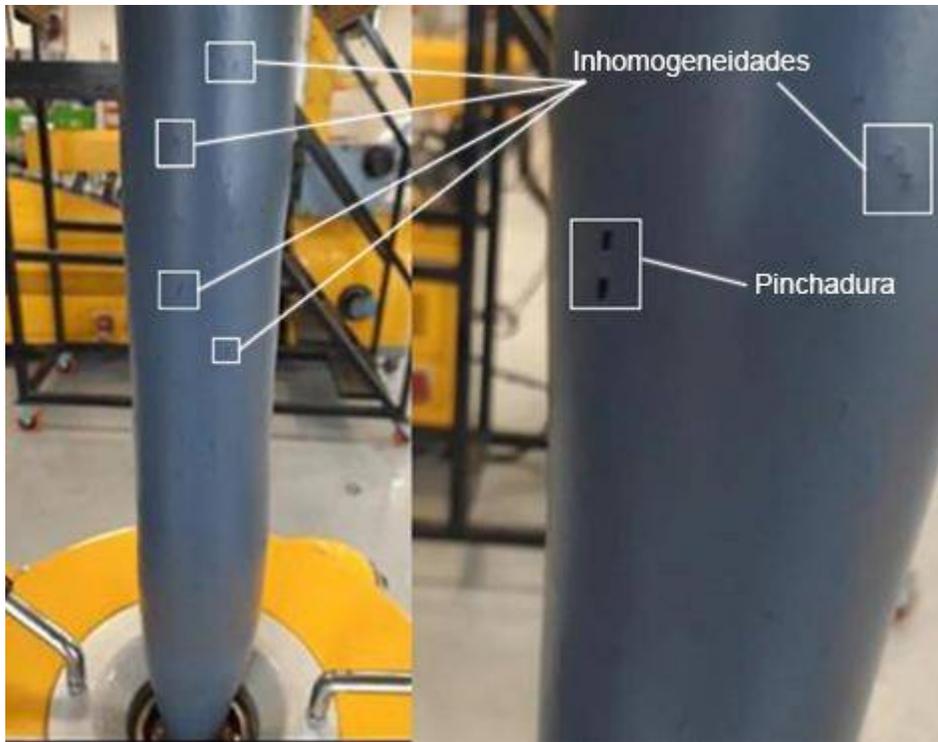


Figura 34. Imágenes del procesamiento de muestras 100R utilizando “Condición Suave” donde se observan defectos durante la formación del globo.

Los defectos se produjeron por una fusión inhomogénea de la mezcla, debido a que el EVOH y el PE presentan diferentes temperaturas de fusión. Fue así como se decidió aumentar las temperaturas de procesamiento, llegando a una “Condición Fuerte” ilustrada en la Figura 35.



Figura 35. Ilustración de las temperaturas de tornillo utilizadas en la “Condición Fuerte”.

A pesar de que con la “Condición Fuerte” se pudieron soplar bolsas de material 100R, en esta condición también se observaron defectos en las burbujas, como se muestra en la Figura 36.

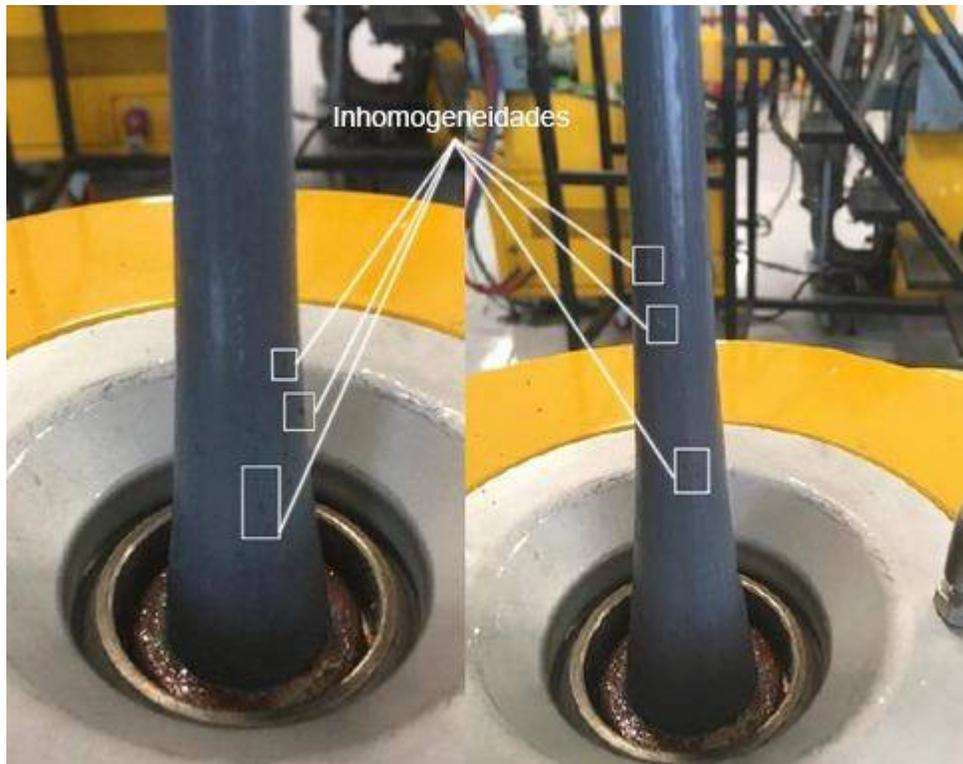


Figura 36. Imágenes del procesamiento de muestras 100R utilizando “Condición Fuerte” donde se observan defectos durante la formación del globo.

Para evitar la formación de defectos en las películas obtenidas a partir de material 100% recuperado, se decidió disminuir la cantidad de material reciclado al 20% y completar el restante 80% con PE virgen (muestra 20R). A partir de esta modificación en la composición, se observó un cambio en el procesamiento de las películas, obteniéndose una burbuja sin defectos como se observa en la Figura 37.



Figura 37. Soplado correcto de película 20R.

Finalmente, se decidió que la Condición Fuerte debía ser la definitiva para el soplado de las muestras con diferentes cantidades de material reciclado, polietileno virgen de baja densidad y un compatibilizante, de acuerdo a lo descrito en la Tabla 13. El objetivo del diseño del experimento fue hacer un análisis sistemático del efecto de la composición en las propiedades finales de las películas.

5.6. Análisis físico

5.6.1. Número de capas

En la Figura 38 y Figura 39 se observan imágenes obtenidas con el microscopio óptico de los cortes transversales sachet de leche y la determinación del espesor de las capas.

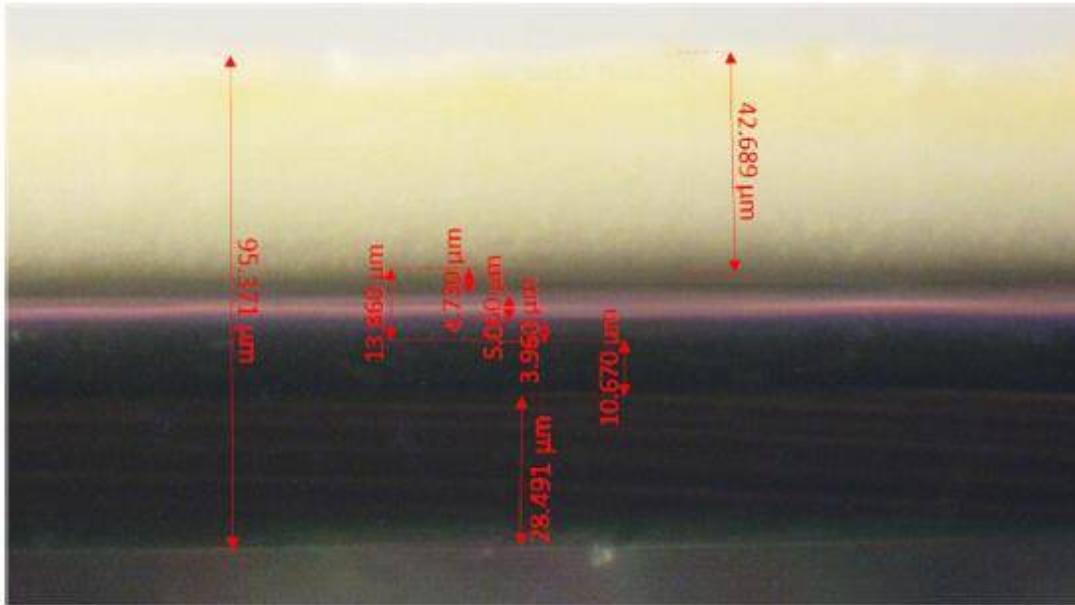


Figura 38. Imagen del microscopio óptico de la estructura multicapa del sachet de leche. Aumento de 40x.

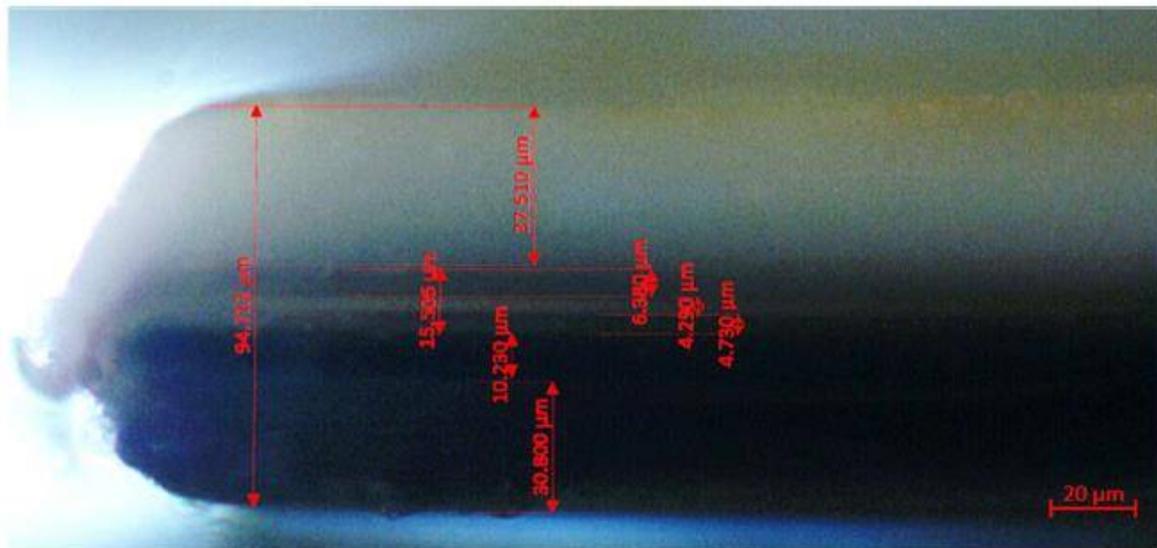


Figura 39. Imagen al microscopio del vértice de un corte del sachet de leche. Aumento de 40x.

En la Tabla 16, se resumen los espesores promedio medidos y se realiza una comparación con los espesores reportados por el fabricante de sachet de leche de 7 capas, Kuraray.

Tabla 16. Comparación de los espesores medidos reportados por el fabricante.

Estructura típica de 7 capas			Sachet	
Capa	Porcentaje %	Espesor (μm)	Porcentaje %	Espesor promedio (μm)
1+2	41,2	35	42,3	40,1
3	5,9	5	5,8	5,5
4	5,9	5	5,0	4,7
5	5,9	5	4,6	4,3
6	17,6	15	11,0	10,4
7	23,5	20	31,3	29,6
Total	100	85	100	94,3
			Espesor total medido con micrómetro	90

En el análisis se pudieron observar únicamente 6 capas, por lo que, se trata de un sachet de 7 capas, donde las capas 1 y 2 no pudieron diferenciarse visualmente, posiblemente debido a que las primeras dos capas de este tipo de sachet corresponden a polietileno con agente deslizante y masterbach blanco, respectivamente, como se explicó en la sección 5.1. Además, se encuentran ligeras diferencias entre el espesor medido y el reportado por el fabricante que pueden deberse a errores en la identificación del límite entre capas y a defectos generados en los bordes al cortar las películas estudiadas.

Debido a que el resto de las muestras analizadas en esta sección son películas monocapa, esta caracterización solo se llevó a cabo para el sachet.

5.6.2. Permeación de vapor de agua

Se resumen, en la Tabla 17, los resultados del ensayo de permeación de vapor de agua para las diferentes muestras, llevados a cabo bajo las condiciones indicadas en 3.1.2. En todos los casos se informa Valor \pm Desviación estándar. Además, en la Figura 40 se observan los resultados en formato de gráfico de barra.

Tabla 17. Resultados de WVP y TR para 17°C y 35% Δ RH.

Muestra	WVP x10 ¹⁶ (kg/Pams)	TR (g/m ² dia)
Sachet	1,34 ± 0,36	0,55 ± 0,15
100R	1,07 ± 0,03	0,94 ± 0,08
20R	1,04 ± 0,04	0,99 ± 0,21
18R2C	1,52 ± 0,57	1,37 ± 0,52
12R8C	1,40 ± 0,20	1,27 ± 0,08
PE	0,90 ± 0,20	0,83 ± 0,12

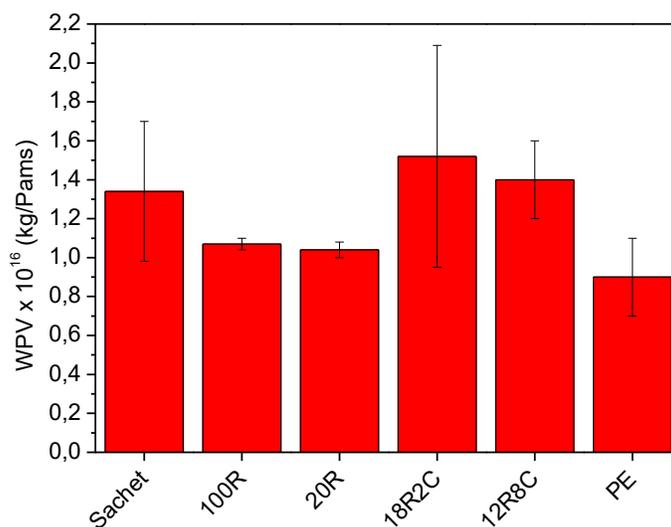


Figura 40. Gráfico de barra de valores de WVP.

De los resultados obtenidos, se observa que la película monocapa del polietileno lineal de baja densidad es una de las que presenta menores valores de permeación al vapor de agua. Recordando la discusión anterior sobre la permeación, nuevamente resulta esperable que dicha película presente los menores valores de WVP y TR, debido a su estructura altamente hidrofóbica.

Como se explicó anteriormente, en las estructuras multicapa, las capas de mayor espesor y menor permeabilidad son, en general, las que determinan los valores de WVP y TR totales de la estructura. Es por esto que resultaría esperable que el sachet de leche tuviera resultados cercanos a los de un polietileno monocapa, por tratarse de una estructura multicapa tipo sándwich de polietileno con EVOH en la capa interior. Sin embargo, no se

conoce la permeabilidad de las capas de los polietilenos utilizados en dicha estructura, que son diferentes a las del PE analizado en este estudio.

Todas las películas arrojaron valores de WVP y TR muy cercanos entre ellos y en muchos casos los errores se solapan, indicando que todas las películas estudiadas presentan buenas propiedades de barrera al vapor de agua.

El sachet de leche presentó valores de permeación mayores a los de la muestra compuesta por 100% de pellets de sachet reprocesados. Se esperaba el resultado inverso debido a que la película reciclada ya no cuenta con la estructura en capas, por lo que debería aumentar la permeabilidad de agua, como se reporta en otros trabajos de literatura [43]. Estos autores encontraron que la adición de 20% en peso de poliamida (polímero polar, sensible al agua y con valores altos de WVP como el EVOH) en diferentes polietilenos incrementó, en todos los casos, la permeabilidad al vapor de agua. Sin embargo, la baja permeabilidad de la muestra 100R es un resultado positivo, debido a que indica que el reciclado mecánico del sachet de leche no empeora las propiedades de permeación al vapor de agua. Además, debe notarse la baja dispersión en los resultados de esta muestra.

Se observa que todas las mezclas de polietileno y material reciclado presentan valores mayores a la película de PE, debido a su contenido de material reciclado, con mayor permeabilidad que el PE. La muestra 20R presenta valores de permeabilidad y dispersión similares a la muestra 100R.

Las películas con agregado de compatibilizante 18R2C y 12R8C presentaron los mayores valores de WVP y TR. Esto puede indicar que el agregado de compatibilizante, al ser un compuesto de bajo peso molecular con grupos polares, penetró en la estructura, haciéndola más hidrofílica y generando huecos que permiten una mayor difusión del vapor de agua.

A pesar de las diferencias encontradas en las permeabilidades, las variaciones son pequeñas, por lo que puede concluirse que la permeación al vapor de agua es poco sensible a la estructura en capas, a la microestructura, al reprocesamiento y al agregado de compatibilizante.

5.7. Análisis químico y térmico

5.7.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

El análisis térmico de las muestras se llevó a cabo siguiendo las condiciones detalladas en la Tabla 1 en el apartado 3.2.1, con el fin de borrar la historia térmica del material. De esta manera se puede inferir si el procesamiento por soplado afectó a la cristalinidad de las muestras. En la Figura 41 se muestran las curvas obtenidas para las distintas muestras en ambos calentamientos. En la Figura 42 se ilustra una ampliación de los termogramas del segundo calentamiento entre 155 y 180°C para una mejor visualización de los eventos ocurridos en ese rango de temperaturas. Debido a que las masas estudiadas de cada muestra fueron diferentes, se graficó el flujo de calor en mW/mg para obtener una visión comparable de las curvas. En la Tabla 18 se resumen los parámetros calorimétricos obtenidos a partir de los termogramas. En todos los casos, las primeras temperaturas T_{f1} , T_{f2} y T_{c1} , T_{c2} se atribuyen a la fusión y cristalización de los diferentes polietilenos (LDPE y LLDPE) tomados por separado y las últimas temperaturas T_{f3} y T_{c3} se adjudica a la fusión y cristalización del EVOH. Los ΔH_1 y el X_1 corresponden a la entalpía de fusión y el grado de cristalinidad de los polietilenos tomados en conjunto. Asimismo, el ΔH_2 y el X_2 corresponden a la entalpía de fusión y el grado de cristalinidad del EVOH.

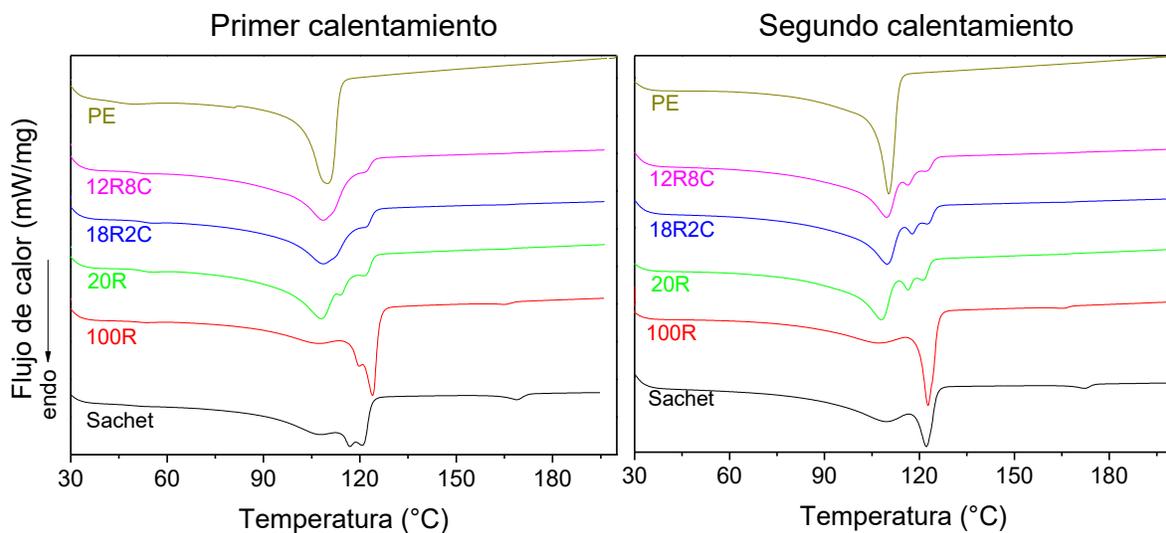


Figura 41. Curvas de primer y segundo calentamiento en DSC para las muestras estudiadas.

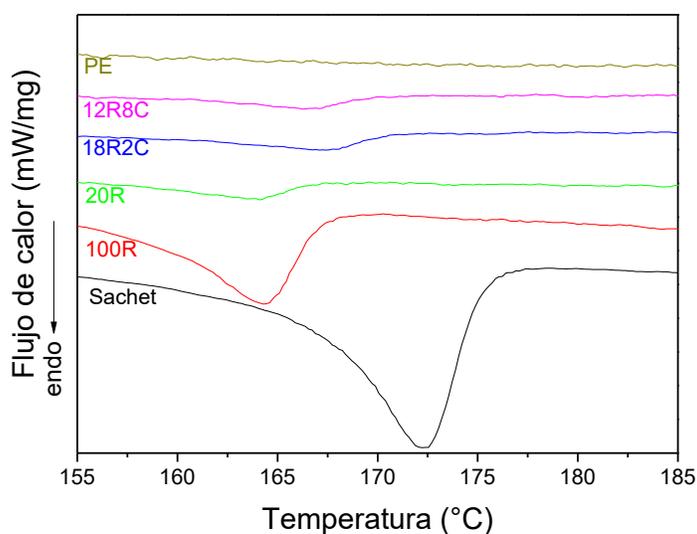


Figura 42. Ampliación de termogramas del segundo calentamiento.

Tabla 18. Parámetros calorimétricos obtenidos a partir de las curvas de DSC.

	Parámetro	Sachet	100R	20R	18R2C	12R8C	PE
Primer calentamiento	T_{f1} (°C)	107,9	107,4	108,1	108,8	108,2	109,9
	T_{f2} (°C)	120,7	123,9	121,9	121,9	121,9	-
	T_{f3} (°C)	170,9	165,4	165,2	165,8	165,1	-
	ΔH_1 (J/g)	107,0	124,8	129,7	112,5	125,0	144,4
	ΔH_2 (J/g)	3,2	2,2	0,2	0,08	0,04	-
	X_1 (%)	39,3	45,9	44,8	39,6	46,7	49,2
	X_2 (%)	44,5	31,3	11,3	5,9	5,2	-
Enfriamiento	T_{c1} (°C)	98,2	96,0	94,6	93,4	94,6	94,8
	T_{c2} (°C)	109,0	107,9	101,7	-	-	-
	T_{c3} (°C)	151,5	138,9	139,9	139,0	138,8	-
Segundo calentamiento	T_{f1} (°C)	109,5	108,5	109,5	109,8	109,5	110,4
	T_{f2} (°C)	122,2	123,9	122,2	122,2	122,1	-
	T_{f3} (°C)	172,2	164,9	164,9	167,7	166,8	-
	ΔH_1 (J/g)	102,1	112,7	114,5	109,3	116,9	132,7
	ΔH_2 (J/g)	1,98	0,90	0,12	0,13	0,06	-
	X_1 (%)	37,5	41,4	39,6	38,5	43,7	45,2
	X_2 (%)	27,7	12,6	8,4	10,3	7,0	-

Antes de analizar los resultados debe recordarse que el sachet de leche está compuesto por capas de mezclas de LDPE y LLDPE y una capa de EVOH, mientras que las mezclas restantes

están compuestas por material recuperado de sachet de leche (que contienen LDPE, LLDPE y EVOH) y LDPE virgen.

Como se explicó anteriormente, la Tg del EVOH varía con la relación etileno/vinil alcohol presente en dicho copolímero, la cual es la misma para todas las muestras estudiadas en esta sección. Al mismo tiempo, la humedad relativa presente en la muestra puede generar un amplio cambio en la Tg. Si bien no se verificó el porcentaje de humedad de las muestras antes de la caracterización térmica, sería correcto asumir que después del primer calentamiento, desaparece la humedad que pueden haber absorbido las mezclas, permitiendo, en el segundo calentamiento, observar la Tg real del EVOH. Para 0% de humedad, la Tg del EVOH se informa entre 50 y 60°C como se detalló en la Tabla 7 [29, 45, 51]. Sin embargo, este evento no se pudo observar en ninguna de las curvas del segundo calentamiento. Esto puede deberse a la baja proporción de EVOH presente en las muestras. Con respecto a la Tg del PE, es esperable no encontrarla en el rango de temperaturas evaluado en el DSC [28]. Es por esta razón que las Tg no aparecen en la Tabla 18.

Como se detalló en la Tabla 7, el LDPE muestra una temperatura de fusión de aproximadamente 110°C, mientras que el LLDPE suele mostrar temperaturas mayores, cercanas a 122°C [28, 42]. Es posible observar la presencia de ambos picos de fusión, principalmente, en las mezclas con material recuperado. Estos pueden distinguirse debido a la separación de fases que puede ocurrir entre el LDPE y el LLDPE. Sin embargo, aparecen picos intermedios, los cuales pueden corresponderse a diferentes tamaños de cristales o la miscibilidad parcial entre ellos [68, 69]. La variación en el área de los picos observados en los termogramas se debe a las diferentes cantidades relativas de LDPE y LLDPE que forman las mezclas. Las muestras Sachet y 100R presentan un pico menor a temperaturas correspondientes a la del LDPE, indicando una mayor proporción de LLDPE que de LDPE en su composición.

Se observa en la Figura 42, que el pico de fusión del EVOH en la muestra 100R es menor al del sachet, si bien ambos tienen la misma cantidad de este polímero en su composición. Esto se debe a un menor porcentaje de cristalización de la fase de EVOH, probablemente debido

a la estructura, que ya no es en capas, sino que presenta una morfología de mezclas, posiblemente particulada, es decir, gotas de EVOH en una matriz de PE. Además, se puede ver una disminución progresiva de este pico al reducir el porcentaje de material recuperado debido a la menor cantidad de EVOH en las películas. Finalmente, en el termograma de la muestra de PE este pico es inexistente, por tratarse de polietileno puro. La T_{f3} encontrada para el sachet de leche es mayor a la de las demás mezclas. Una disminución en la temperatura de fusión puede deberse a la formación de cristales más imperfectos o de menor tamaño. Por otro lado, este comportamiento se atribuye a una leve miscibilidad entre las fases de PE y EVOH debido a que hay más superficie de contacto [64], además de a la degradación del EVOH por el reprocesamiento [70].

El agregado de compatibilizante en las mezclas no influye significativamente en las temperaturas de fusión y cristalización (Tabla 18) y se mantienen similares en ambos ciclos térmicos, indicando que la presencia de compatibilizante no afecta la estructura cristalina de las fases presentes, como se reportó en trabajos relacionados [59, 64]. En los termogramas con borrado de historia térmica, los picos de fusión son más angostos en todos los casos, esto puede corresponder a una menor dispersión de tamaños de cristales.

La cristalinidad calculada por el primer calentamiento refleja el porcentaje de cristales como resultado de la velocidad de enfriamiento durante el proceso de extrusión soplado además de cambios que pudieron ocurrir en la manipulación y almacenaje. La cristalinidad calculada a partir del segundo calentamiento presenta la cristalinidad generada durante el enfriamiento en el equipo.

Al observar los grados de cristalinidad de los polietilenos en el primer y segundo calentamiento, se observa que, en aquellos con borrado de historia térmica, estos son levemente menores para la fase de polietileno. Por otro lado, en las películas sin compatibilizante, la fase de EVOH mostró cambios de los porcentajes de cristalinidad en el segundo calentamiento. Esto indica que el estiramiento aplicado al material en el proceso de extrusión soplado tiene poca influencia sobre la cristalización del polietileno, pero mayor influencia en la cristalización del EVOH.

Dentro de un mismo ciclo de calentamiento, al aumentar la cantidad relativa de LDPE y reducir el material recuperado, se observa una disminución de cristalinidad del EVOH. El LDPE tiene una estructura ramificada y por lo tanto, la mayor cantidad de ramificaciones, como resultado del aumento de la cantidad de LDPE, puede conducir a una menor posibilidad de cristalización del EVOH, resultando en menores grados de cristalinidad [64].

En el segundo ciclo térmico, se observa que la cristalinidad de la fase de EVOH disminuye al pasar de 2 al 8% de compatibilizante en las muestras 18R2C y 12R8C, lo que es un indicio de que efectivamente mejora la adhesión y disminuye la tensión interfacial entre las fases, permitiendo una mayor miscibilidad y por lo tanto una menor cristalinidad, como se reportó en la bibliografía [20].

5.7.2. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 43 se presentan los espectros de FTIR para las diferentes muestras. La Figura 44 muestra una ampliación de los espectros entre 1850 y 1650 cm^{-1} para una mejor visualización de los eventos ocurridos en esas longitudes de onda.

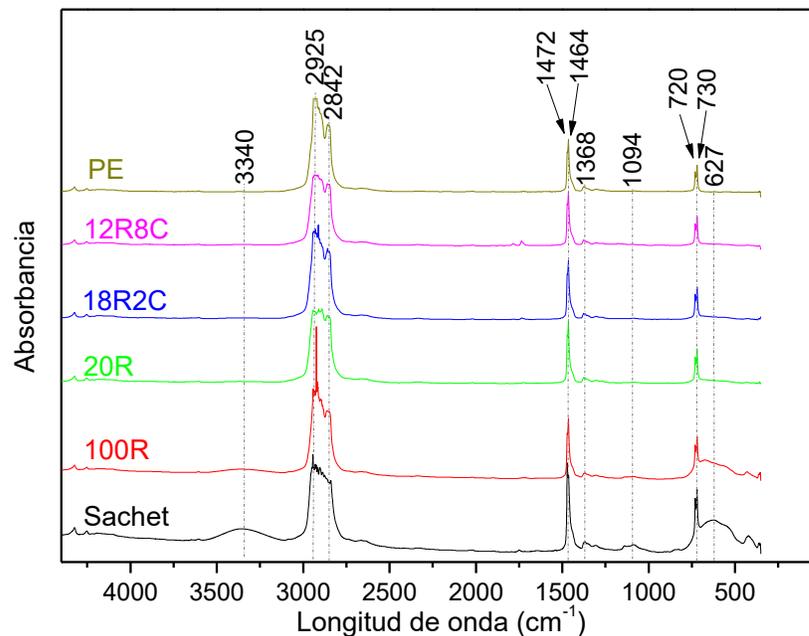


Figura 43. Espectros FTIR obtenidos para las distintas muestras.

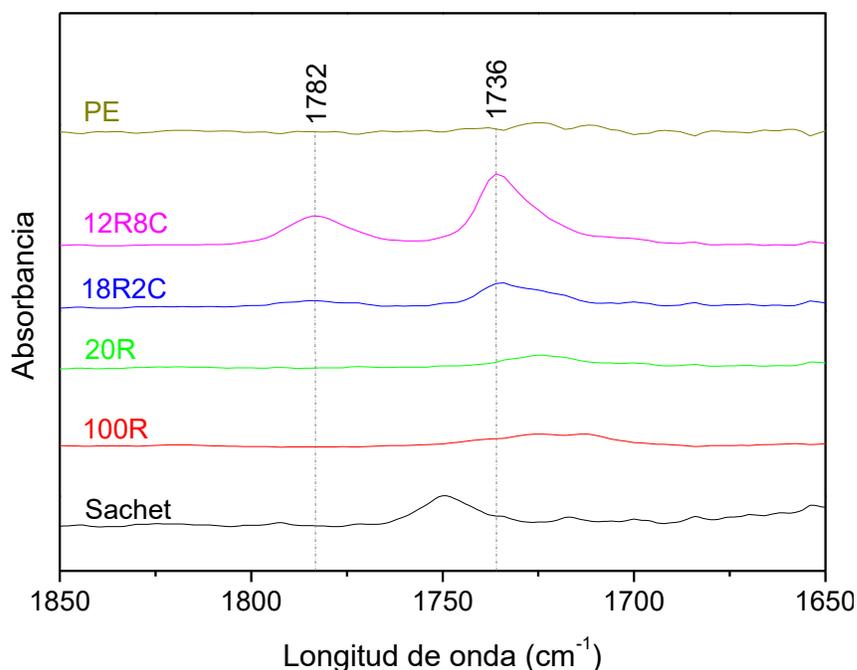


Figura 44. Ampliación de los espectros FTIR entre 1850 y 1650 cm^{-1} .

En la Tabla 19 se observa la asignación de los grupos funcionales según los picos de absorción de los espectros. Los picos correspondientes a la absorción de grupos funcionales relacionados únicamente con el EVOH, como son los movimientos de los enlaces OH y CO, pierden intensidad a medida que disminuye la cantidad de material recuperado en las mezclas, y con estos, la cantidad de EVOH presente, hasta ser inexistente en el espectro de la muestra PE.

En los espectros de las muestras de sachet y 100R, se observa un pico ancho, en 627 cm^{-1} , asociado con movimientos de enlaces Ti-O-Ti. Esto es esperable, debido a que el sachet de leche tiene, en una de sus capas, un masterbach blanco que contiene TiO_2 . Es por esto, que este pico desaparece al disminuir la cantidad de *pellets* de recuperado de 100 a 20% en peso y aumentar la de PE.

Por último, las curvas 18R2C y 12R8C presentan picos entre 1800 y 1700 cm^{-1} , como se muestra en la ampliación de la Figura 44. Estos picos se atribuyen al compatibilizante utilizado, debido a que sólo se observan en los espectros de estas muestras. Además, al aumentar el porcentaje de compatibilizante de 2 a 8% se visualiza un aumento del pico

mencionado. Estas señales se encuentran en las longitudes de onda características del enlace C=O. La señal en 1782 cm^{-1} puede relacionarse con el estiramiento de este grupo en ésteres cíclicos, mientras que lo de 1736 cm^{-1} podría atribuirse tanto a ésteres como a aldehídos. Si bien no se conoce la composición exacta del compatibilizante utilizado, se sabe que el mismo es una poliolefina funcionalizada con grupos polares que permitan una mejor adhesión del PE con el EVOH, como se explicó en la sección 5.2. Es por esto, que resulta lógico encontrar la presencia de grupos polares como son los ésteres y aldehídos en su formulación.

Tabla 19. Asignación de grupos funcionales según picos de absorbancia de FTIR [71-74].

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupo asignado	Presencia
3340	estiramiento de OH	EVOH
2925	estiramiento asimétrico CH_2	EVOH, PE
2842	estiramiento simétrico CH_2	EVOH, PE
1782	estiramiento C=O (éster cíclico)	Compatibilizante
1736	estiramiento C=O (éster o aldehído)	Compatibilizante
1472-1464	deformación asimétrica CH_3 flexión CH_2	EVOH, PE
1368	deformación simétrica CH_3 flexión CH_2	EVOH, PE
1094	estiramiento C-O	EVOH
730-720	balanceo $(\text{CH}_2)_{>3}$	EVOH, PE
627	movimiento Ti-O-Ti	TiO_2

5.8. Análisis mecánico

5.8.1. Tracción uniaxial

Las curvas de tensión vs deformación obtenidas en los ensayos de tracción uniaxial en condiciones cuasi-estáticas se presentan en la Figura 45. Tanto en DT como en DP se observan comportamientos idénticos a los explicados en la sección 4.4.1.

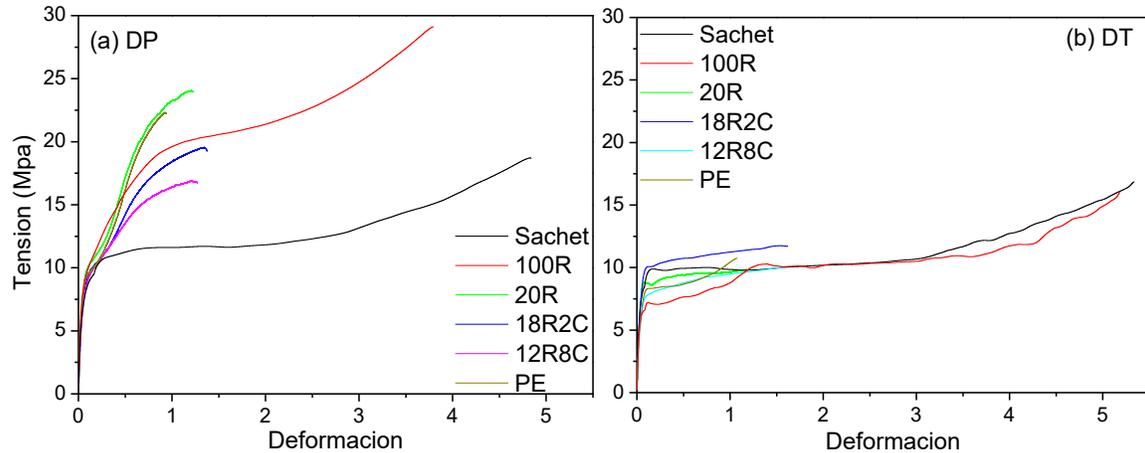


Figura 45. Comparación de curvas de tensión vs deformación DP (a) y DT (b).

Se observa que el sachet presenta un comportamiento similar al ensayarlo en dirección paralela y transversal. Además, los valores de los parámetros de tracción obtenidos en ambas direcciones resultaron muy similares y sus rangos de error se solaparon. Esto indica que se trata de una película con una orientación biaxial, tal como el caso de la película PE/PET de la sección 4. En cambio, todas las películas recicladas exhibieron diferencias al ensayarlas en DP y DT, debido a que todas fueron procesadas por extrusión soplado. Además, luego de la rotura, las probetas de las películas recicladas presentaron diferente deformación remanente. En la Figura 46 se muestran dos probetas (DP y DT) de la muestra 20R que, a pesar de haber alcanzado la misma deformación a la rotura durante el ensayo exhibieron distinta deformación remanente, que resultó mucho mayor en la probeta DP. En esta última, posiblemente las cadenas permanezcan elongadas en la dirección de sollicitación, al contrario de la probeta transversal, donde los cristales pudieron volver a plegarse al retirar la carga. De esta forma, se confirma la existencia de anisotropía en las películas reprocesadas.



Figura 46. Comparación de las probetas 20R DP y DT luego de la rotura.

Se presentan, en la Tabla 20, los parámetros estimados a partir de las curvas de tracción para todas las muestras. En todos los casos se indica Propiedad \pm Desviación estándar. Para las muestras sachet y 100R los valores de tensión y deformación a la rotura que no se reportan son debido a que no todas las muestras rompieron durante el ensayo y, por lo tanto, no puede obtenerse un valor concluyente. En la Figura 47 se observan gráficos de barra de los valores presentados en la Tabla 20 a partir de los cuales se puede llevar a cabo una comparación de los parámetros de tracción.

Tabla 20. Parámetros obtenidos a partir de los ensayos de tracción, donde P indica dirección paralela y T dirección transversal.

Muestra		E(MPa)	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r
Sachet	DP	312 \pm 9	5,7 \pm 0,2	-	-
	DT	330 \pm 18	6,0 \pm 0,5	-	-
100R	DP	301 \pm 14	6,6 \pm 0,5	23 \pm 5	2,4 \pm 1,2
	DT	283 \pm 32	5,6 \pm 0,5	-	-
20R	DP	233 \pm 7	5,7 \pm 0,3	24 \pm 1	1,2 \pm 0,1
	DT	242 \pm 15	5,5 \pm 0,2	10 \pm 1	0,9 \pm 0,4
18R2C	DP	220 \pm 11	5,3 \pm 0,4	19 \pm 1	1,3 \pm 0,3
	DT	239 \pm 10	5,8 \pm 0,2	11 \pm 1	1,3 \pm 0,5
12R8C	DP	184 \pm 6	4,8 \pm 0,2	17 \pm 1	1,1 \pm 0,2
	DT	196 \pm 19	4,4 \pm 0,3	9 \pm 1	1,1 \pm 0,7
PE	DP	202 \pm 10	5,4 \pm 0,3	21 \pm 3	0,9 \pm 0,2
	DT	238 \pm 12	5,6 \pm 0,3	10 \pm 2	1,1 \pm 0,6

Se observa que el módulo elástico de la muestra de PE resultó 202 y 238 MPa en forma paralela y transversal respectivamente.

Las muestras sachet y 100R presentan los mayores valores de E , debido a su mayor contenido de LLDPE y EVOH, los cuales poseen módulos más altos, como se reporta en la Tabla 10 de la sección 4.4.1. A pesar de que estas dos muestras presentan microestructuras diferentes, no se observan cambios significativos en el módulo. Por otro lado, al aumentar el contenido de LDPE de las mezclas al 80% se observa una disminución importante del E , debido al menor valor de módulo elástico de este componente. Por último, el agregado de compatibilizante resultó en una disminución del módulo de elasticidad en las muestras 18R2C y 12R8C. Esto se debe a que este aditivo es un compuesto de bajo peso molecular que contribuye a disminuir dicho valor.

Los valores de σ_y son similares en todos los casos, por lo que se infiere que el reprocesamiento no influye en esta propiedad. La muestra 12R8C presentó el menor valor de tensión de fluencia, sin embargo, esta disminución no parece deberse sólo a la presencia del compatibilizante, sino a la cantidad del mismo, ya que no se observó esta disminución en la muestra 18R2C. Posiblemente, 8% en peso de compatibilizante es un porcentaje demasiado alto, provocando que solo parte de este aditivo cumpla efectivamente su función en la interfase PE-EVOH y el exceso deteriore esta propiedad.

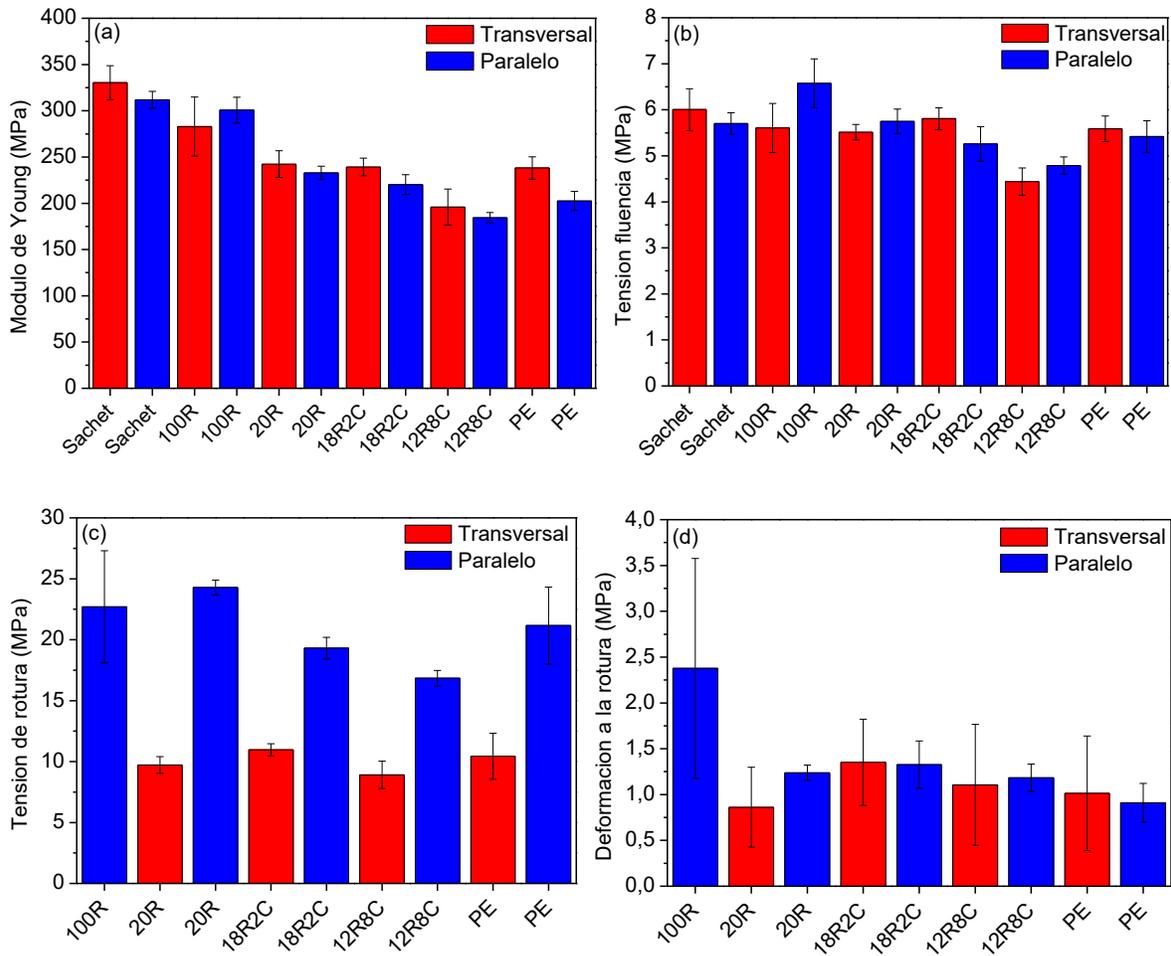


Figura 47. Gráficos de barra de (a) módulo de Young, (b) tensión de fluencia, (c) tensión de rotura y (d) deformación a la rotura.

De los resultados de σ_r se observa la gran anisotropía en los comportamientos de las muestras ya que las probetas DP exhiben mayor resistencia que las DT. Esto se debe a que, en dirección paralela, las macromoléculas se encuentran alineadas siendo mucho más resistentes. La película 100R presentó altos σ_r y ϵ_r pero con grandes dispersiones, que se atribuyen a la gran cantidad de inhomogeneidades encontradas durante el soplado de esta película, las cuales actúan como defectos concentradores de tensiones.

Debido a que no todos los especímenes ensayados de sachet rompieron, se asume que dichas películas presentan las mayores tensiones y deformaciones de rotura. Esto puede explicarse por la presencia de EVOH, la estructura en capas y por ser la única muestra virgen. Por otro lado, la muestra de 100R DT tampoco arrojó resultados concluyentes por la misma

razón que el sachet. Esto indica que el EVOH y el LLDPE, al presentar mayores tensiones de fluencia y rotura que el LDPE, ejercen una influencia en la rotura, influencia que no se observó en la tensión de fluencia. Para las muestras 20R, 18R2C y 12R8C se observan comportamientos cercanos al de la muestra PE, debido a que están mayormente compuestas por este último. Sin embargo, se observa una disminución de σ_r al aumentar el contenido de compatibilizante del 2 al 8%. Esto indica que, al igual que sucede en las tensiones de fluencia, el alto porcentaje de compatibilizante provoca que solo parte de este aditivo cumpla su función en la interfase PE-EVOH y el exceso forme una fase débil que disminuye la tensión de rotura. Para el caso de ε_r , no se observa una tendencia clara.

En conclusión, el efecto del compatibilizante en las mezclas depende de la cantidad de este. Para 8% en peso de compatibilizante se genera un exceso de este aditivo que se ubica en volumen del material, en lugar de en la interfase PE-EVOH, y genera una disminución de las tensiones de fluencia y rotura. Por otro lado, el reprocesamiento no parece tener una influencia importante en las propiedades analizadas.

5.9. Discusión de resultados

A partir de los ensayos realizados se pueden establecer algunas relaciones entre las propiedades de las distintas mezclas estudiadas en esta sección.

En primer lugar, el soplado de las películas compuestas 100% por *pellets* de material reciclado no resultó ser viable bajo las condiciones utilizadas debido a que no se logró un proceso de soplado continuo con las características requeridas para aplicaciones industriales. Por otro lado, al disminuir la cantidad de *pellets* al 20% se obtuvieron películas sopladas satisfactoriamente, demostrando que es un proceso factible de recuperación de envases de leche.

En los análisis de DSC y FTIR se obtuvieron temperaturas y señales de grupos funcionales acordes a las composiciones de cada una de las películas. En DSC se observó que el agregado de compatibilizante no afecta las transiciones térmicas y la cristalinidad de los polímeros presentes en las películas. Por otro lado, gracias a la espectroscopía se confirmó que el

compatibilizante contiene grupos C=O polares, aunque solo con esta técnica no puede conocerse la estructura completa de dicho aditivo.

De los resultados de permeación se puede concluir que la permeabilidad al vapor de agua resulta poco sensible a la estructura multicapa, a la microestructura y al reprocesamiento, debido a que se obtuvieron resultados muy similares. Comparando con la estructura multicapa PE/EVOH de la sección 4, el sachet de leche presenta valores menores de permeabilidad. Esto puede explicarse debido a que el sachet es una estructura de 7 capas en lugar de 5 como el de la sección anterior y tiene un espesor de polietileno 18% mayor en su estructura. Además, el agregado de compatibilizante aumenta ligeramente la permeabilidad al vapor de agua por ser un agregado de bajo peso molecular con partes polares, que aumenta el volumen libre generando huecos que permiten un mejor pasaje de dichas moléculas.

Los ensayos de tracción uniaxial demostraron que la película sachet de leche tiene propiedades de tracción isotrópicas, mientras que las películas reprocesadas mostraron la anisotropía esperable producida por la extrusión soplado. Comparando las propiedades mecánicas de la película multicapa PE/EVOH de la sección 4 con las del sachet de leche, se observa que la película PE/EVOH presenta una mayor rigidez y tensión de fluencia. Esto, nuevamente puede relacionarse con la cantidad de polietileno presente en ambas estructuras. El sachet de leche presenta 18% más de polietileno en su estructura, por lo que la contribución del EVOH a las propiedades es menor y por lo tanto presenta menores valores de propiedades mecánicas.

Por último, el reprocesamiento no parece afectar las propiedades en tracción. Dichas propiedades si resultan sensibles a la composición, disminuyendo, en todos los casos, con el agregado de polietileno. Además, el agregado de 8% en peso de compatibilizante disminuyó las tensiones de fluencia y de rotura. Esto se debe a que este porcentaje es muy elevado y solo una parte del aditivo cumple su función en la interfase PE-EVOH mientras que el exceso queda en el volumen del material, probablemente formando una fase débil.

5.10. Conclusiones y trabajo futuro

A partir de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El procesamiento de películas compuestas en su totalidad por sachet de leche post-consumo reciclado no es viable bajo las condiciones impuestas en este trabajo. En cambio, se pueden obtener películas de mezclas de *pellets* de recuperado de sachet y polietileno de forma satisfactoria, lo que permitiría reciclar los residuos generados por esta industria.
- Las propiedades en tracción resultan muy sensibles a la composición (agregado de polietileno y compatibilizante) pero no al reprocesamiento como lo demostró la película 100R.
- Todas las mezclas obtenidas presentan buenos valores de permeabilidad al vapor de agua, por lo que esta propiedad es poco sensible tanto al reprocesamiento como a la composición de las mezclas analizadas. Esto indica que las películas de material reciclado podrían ser utilizadas en aplicaciones que requieran un bajo valor de esta propiedad.
- El compatibilizante estudiado en este trabajo no mejora las propiedades mecánicas analizadas en tracción uniaxial ni la permeación al vapor de agua.
- Para mejorar la discusión de la viabilidad de reciclaje de estas mezclas deberían realizarse ensayos de fractura que permitan evaluar la tenacidad y el comportamiento bajo sollicitaciones en presencia de defectos (Los primeros resultados de estos ensayos pueden verse en el Anexo I)

6. CONCLUSIONES GENERALES

Luego del desarrollo de este trabajo, se concluye que se cumplieron satisfactoriamente todos los objetivos planteados. Se logró caracterizar las películas multicapa en cuanto a sus propiedades físicas, químicas, térmicas, mecánicas y de fractura. Además, se pudieron obtener películas monocapa a partir del reciclado de películas multicapa y caracterizarlas física, química, térmica y mecánicamente.

Se observó que el reciclado de películas multicapa no es un proceso trivial, sino que posee una alta complejidad debido a la gran cantidad de variables involucradas. En este sentido se encontró que las propiedades analizadas de las películas multicapa y recicladas son altamente dependientes de su composición, observándose que estas últimas resultaron ser poco sensibles al reprocesamiento. Se concluye también, que existe un límite máximo para el agregado de compatibilizante, que al ser sobrepasado impacta negativamente en las propiedades analizadas.

Por último, a pesar de que la película 100R demostró buenas propiedades, el soplado bajo las condiciones impuestas en este trabajo no es viable a escala industrial. Debido a esto, se propone como línea de trabajo futuro, encontrar la cantidad límite de material reciclado que, agregándolo a LDPE, permite un procesamiento satisfactorio por extrusión soplado.

7. ANEXO I: ENSAYOS PRELIMINARES DE EVALUACIÓN A LA FRACTURA DE PELÍCULAS A PARTIR DEL RECICLADO DE PE/EVOH.

Se muestra en la Figura 48 y la Figura 49, las curvas carga-desplazamiento obtenidas para las probetas de la película sachet de leche y PE en direcciones paralela y transversal con diferentes relaciones de $\frac{a}{L}$.

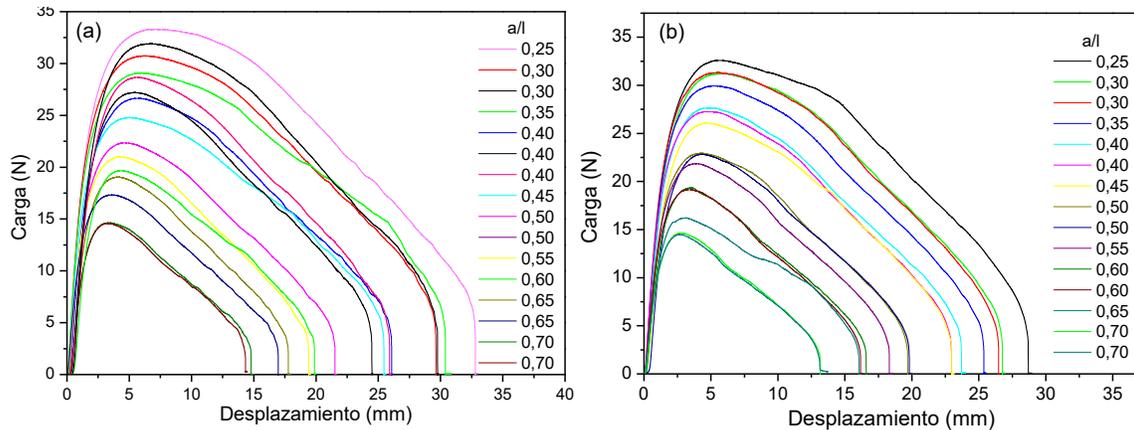


Figura 48. Curvas de carga vs desplazamiento para distintas relaciones $\frac{a}{L}$ de la película sachet de leche (a) DP y (b) DT.

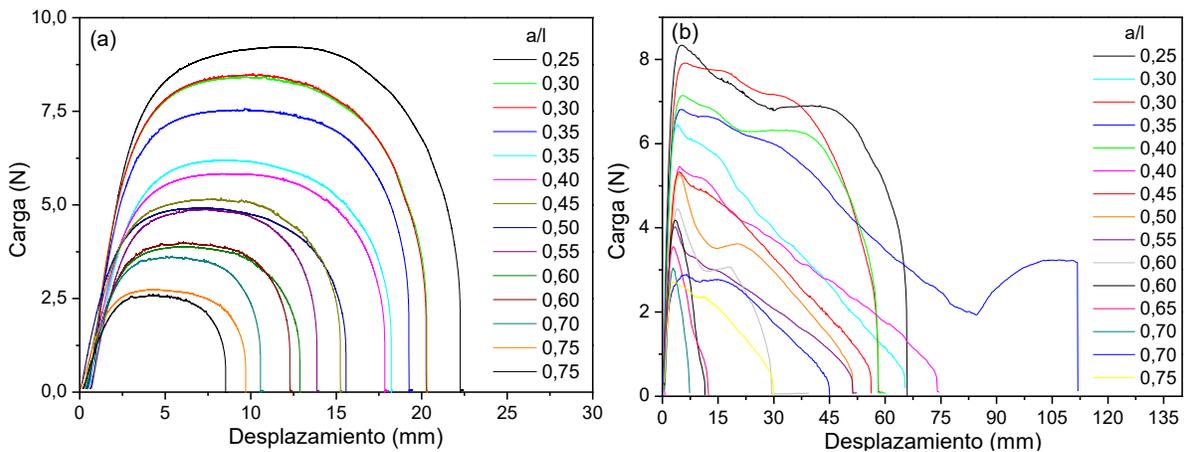


Figura 49. Curvas de carga vs desplazamiento para distintas relaciones a/L de la película PE (a) DP y (b) DT.

Se puede observar que las curvas muestran un comportamiento similar a las de las películas multicapa estudiadas anteriormente, excepto por el polietileno DT. Durante el ensayo de

este, se observó una dinámica de fractura diferente. En estas películas se generaron fisuras que propagaron por poco tiempo hasta arrestarse. Posteriormente el ensayo continuó de forma similar a un ensayo de tracción uniaxial, donde ocurrió un estiramiento del ligamento remanente. Finalmente, las probetas fracturaron en forma de desgarro en la mordaza superior. En la Figura 50 se presenta una comparación entre probetas de PE ensayadas en transversal y paralela, ambas de relación $\frac{a}{L} = 0,30$. Se puede ver que la forma en la que ambas fracturaron es muy diferente, obteniéndose una deformación a la rotura mucho mayor en el caso de la transversal, debido al comportamiento de fractura descrito anteriormente. Este comportamiento ha sido observado en bibliografía [75]. Debido al extraño mecanismo de falla de estas probetas, no es posible determinar la tenacidad a la fractura por el método del EWF.



Figura 50. Probetas post-mortem de PE en dirección paralela (izquierda) y transversal (derecha), ambas con relación $\frac{a}{L}=0,3$.

En la Tabla 21 se presentan los valores obtenidos de w_e de las películas ensayadas. Al igual que en los ensayos de tracción uniaxial, la película de sachet de leche presentó curvas y

valores muy similares tanto en dirección paralela y transversal. A partir de ambos ensayos puede concluirse que estas películas presentan propiedades mecánicas idénticas en ambas direcciones y dichas están conformadas por una técnica de procesamiento que permite una orientación de moléculas biaxial. Además, estos resultados pueden compararse con los resultados de EWF de película multicapa PE/EVOH estudiada en la sección 4.4.2. Se observa que dicha película en dirección paralela presenta un w_e de 39 N/mm, similar a los valores obtenidos en el caso del sachet de leche.

Muestra		w_e (N/mm)
Sachet	P	39 ± 12
	T	34 ± 6
PE	P	30 ± 12
	T	-

Tabla 21. Valores obtenidos de trabajo esencial de fractura específico (w_e).

Finalmente, se observa que el trabajo esencial de fractura de la película de PE es menor al obtenido para el sachet. Este resultado es esperable teniendo en cuenta su menor módulo de Young, y tensión y deformación de rotura, encontrados en los ensayos de tracción uniaxial, los cuales indican una menor tenacidad.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. *PlasticsEurope. Association of plastic manufacturers. Plastics -Situation 2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data.* [cited 2019 September]; Available from: <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/619-plastics-facts-2018>.
2. Kaiser, K., M. Schmid, and M. Schlummer, *Recycling of polymer-based multilayer packaging: a review.* *Recycling*, 2018. **3**(1): p. 1.
3. Marsh, K. and B. Bugusu, *Food packaging—roles, materials, and environmental issues.* *Journal of food science*, 2007. **72**(3): p. R39-R55.
4. Scott, P.G., *Plastics packaging and coastal pollution.* *International Journal of Environmental Studies*, 1972. **3**(1-4): p. 35-36.
5. Kosior, E., J. Mitchell, and K. Davies, *MULTILAYER EVOH/HDPE PACKAGING IN PROCESSING AND PERFORMANCE OF RECYCLED HDPE.*
6. Tartakowski, Z., *Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products.* *Resources, Conservation and Recycling*, 2010. **55**(2): p. 167-170.
7. Jansson, S., et al., *Packaging materials for fermented milk, part 2: solute-induced changes and effects of material polarity and thickness on food quality.* *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 2002. **15**(6): p. 287-300.
8. Jose, J., et al., *Recycling of polymer blends.* *Recent Developments in Polymer Recycling*, 2011. **187**: p. 214.
9. Ragaert, K., L. Delva, and K. Van Geem, *Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste.* *Waste Management*, 2017. **69**: p. 24-58.
10. *Mitsui Chemicals. Table of ADMER™ Adhesive Resin Applications.* [cited 2019 September]; Available from: https://www.mitsuichemicals.com/adm_app1.htm#rel_prod.
11. MPCC. *PELÍCULA MULTICAPA PARA ENVASADO DE ALIMENTOS.* Available from: <https://www.mcpp-global.com/es/america-spanish/aplicaciones/segment/empaque-flexible/>.
12. ScienceDirect. *Lamination.* [cited 2019 September]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/lamination>.
13. S.E. Selke, R.J.H., *Packaging: Polymers in Flexible Packaging.* *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2016: p. 6652-6656.
14. Langhe, D. and M. Ponting, *Manufacturing and novel applications of multilayer polymer films.* 2016: William Andrew.
15. Zhang, X., et al., *Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE.* *Polymer*, 2004. **45**(1): p. 217-229.
16. *Blown Film.* ScienceDirect [cited 2019 September]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/blown-film>.
17. Hopewell, J., R. Dvorak, and E. Kosior, *Plastics recycling: challenges and opportunities.* *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009. **364**(1526): p. 2115-2126.
18. Grigore, M., *Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers.* *Recycling*, 2017. **2**(4): p. 24.
19. La Mantia, F.P., *Polymer mechanical recycling: Downcycling or upcycling?* *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 2004. **20**(1): p. 11-24.
20. C. Rosales, A.C., G. Palazzo, C. Bernal, R. Defacio Dutra, V. Pettarin, *Influence of Different Copolymer Based Compatibilizers on Performance of Pristine and Recycled PP/PE blends.* 2020.

21. *Residuos: El 13% de la basura que se genera en la Ciudad son plásticos y apenas se recicla una cuarta parte*, in *Infobae*. 2018.
22. *Nueve de cada 10 argentinos quieren que el reciclaje de basura sea obligatorio*, in *Clarín*.
23. Ragaert, K. *Recycling of multilayer packaging foils*. [cited 2019 September]; Available from: https://www.easyfairs.com/fileadmin/groups/6/EMPACK_BE_2017/Kim_Ragaert.pdf.
24. Li, J., R.A. Shanks, and Y. Long, *Mechanical properties and morphology of polyethylene-polypropylene blends with controlled thermal history*. *Journal of applied polymer science*, 2000. **76**(7): p. 1151-1164.
25. Sharma, R. and S. Socrate, *Micromechanics of uniaxial tensile deformation and failure in high impact polystyrene (HIPS)*. *Polymer*, 2009. **50**(14): p. 3386-3395.
26. Morris, B., *8-Barrier*. *The Science and Technology of Flexible Packaging*. Oxford: William Andrew Publishing, 2017: p. 259-308.
27. Morillon, V., et al., *Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review*. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2002. **42**(1): p. 67-89.
28. Peacock, A., *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. 2000: CRC press.
29. Porta, G., *Obtención y caracterización mecánica de films multicapas en base EVOH para envases de alimentos*. 2007.
30. Rennert, M., et al., *Influence of low-density polyethylene blown film thickness on the mechanical properties and fracture toughness*. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2013. **29**(4): p. 327-346.
31. Inoue, M., *Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis*. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1963. **1**(8): p. 2697-2709.
32. Jariyavidyanont, K., W. Focke, and R. Androsch, *Thermal properties of biobased polyamide 11*. *Thermal Properties of Bio-based Polymers*, 2019: p. 143-187.
33. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *Effect of water on the oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and polylactide films*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **92**(3): p. 1790-1803.
34. Blaine, R.L., *Thermal applications note*. *Polymer Heats of Fusion*, 2002.
35. Young, R.J. and P.A. Lovell, *Introduction to polymers*. 2011: CRC press.
36. Anderson, T.L., *Fracture mechanics: fundamentals and applications*. 2017: CRC press.
37. Karger-Kocsis, J. *Dependence of the fracture and fatigue performance of polyolefins and related blends and composites on microstructural and molecular characteristics*. in *Macromolecular Symposia*. 1999. Wiley Online Library.
38. Mai, Y.-W., Wong, S.-C., Chen, *Application of Fracture Mechanisms Characterization of Toughness of Polymer Blends*, J. Wiley & Sons, in *Polymer Blends, Vol 2: Performance*, Paul, D. and Bucknall, C. 2000.
39. Martinez, A., et al., *The essential work of fracture (EWF) method—analyzing the post-yielding fracture mechanics of polymers*. *Engineering failure analysis*, 2009. **16**(8): p. 2604-2617.
40. Hill, R., *On discontinuous plastic states, with special reference to localized necking in thin sheets*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1952. **1**(1): p. 19-30.
41. Clutton, E., *ESIS TC4 experience with the essential work of fracture method*, in *European Structural Integrity Society*. 2000, Elsevier. p. 187-199.
42. Butler, T.I. and B.A. Morris, *PE-based multilayer film structures*, in *Multilayer flexible packaging*. 2016, Elsevier. p. 281-310.
43. Kamal, M., I. Jinnah, and L. Utracki, *Permeability of oxygen and water vapor through polyethylene/polyamide films*. *Polymer Engineering & Science*, 1984. **24**(17): p. 1337-1347.

44. Keller, P.E. and R.T. Kouzes, *Water vapor permeation in plastics*. 2017, Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).
45. Zhang, Z., I.J. Britt, and M.A. Tung, *Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(8): p. 1866-1872.
46. Alimentos, C.I.d.T.d., *Barreira ao vapos d'água*. 2020.
47. Wypych, G., *Handbook of polymers*. 2016: Elsevier.
48. Designerdata. 18/08/2020]; Available from: <https://designerdata.nl/materials/plastics/thermo-plastics/low-density-polyethylene#:~:text=Density%3A%200.91%20%2D%200.94%20g%2F,Tm%20around%20120%20%2C%20B0C>.
49. MatWeb: Material Property Data. 18/08/2020]; Available from: <http://www.matweb.com/Search/MaterialGroupSearch.aspx?GroupID=12>.
50. Mehta, R.H., *Physical constants of various polyamides*. Polymer Handbook, fourth ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 1999: p. 121-133.
51. Kuraray. EVAL™, a unique Kuraray technology. Available from: http://www.evalevoh.com/media/156452/01b_eval_tech_en.pdf.
52. Gilbert, M., D.A. Hemsley, and S.R. Patel, *Effect of processing conditions on the orientation and properties of polyethylene blown film*. British polymer journal, 1987. **19**(1): p. 9-23.
53. Simpson, D. and I. Harrison, *A study of the effects of processing parameters on the morphologies and tensile modulus of HDPE blown films: Application of composite theories on a molecular level to characterize tensile modulus*. Journal of Plastic Film & Sheeting, 1994. **10**(4): p. 302-325.
54. Maschinenbau, B. *Film Production Methods. Our film stretching lines produce top quality* 26/10/2020]; Available from: <https://www.brueckner-maschinenbau.com/en/Technology-Innovations/Film-Production-Methods>.
55. Morris, B., *4-Commonly Used Resins and Substrates in Flexible Packaging*. The Science and Technology of Flexible Packaging. Oxford: William Andrew Publishing, 2017: p. 69-119.
56. Morris, B.A., *9 - Strength, Stiffness, and Abuse Resistance*, in *The science and technology of flexible packaging: multilayer films from resin and process to end use*. 2016, William Andrew.
57. Schrenk, W. and T. Alfrey Jr, *Some physical properties of multilayered films*. Polymer Engineering & Science, 1969. **9**(6): p. 393-399.
58. Morris, B.A. and J. Vansant. *The influence of sealant modulus on the bending stiffness of multilayer films*. in *TECHNICAL PAPERS OF THE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE-SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INCORPORATED*. 1998. SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INC.
59. Huang, C.-H., et al., *Morphological, thermal, barrier and mechanical properties of LDPE/EVOH blends in extruded blown films*. Journal of Polymer Research, 2004. **11**(1): p. 75-83.
60. Billham, M., et al., *The Effect of Extrusion Processing Conditions on the Properties of Blown and Cast Polyolefin Packaging Films*. Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 2003. **11**(1-2): p. 137-146.
61. Barany, T., T. Czigány, and J. Karger-Kocsis, *Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(10): p. 1257-1287.
62. Poisson, C., et al., *Essential work of fracture (EWF) of multilayer films*. Polymers and Polymer Composites, 2006. **14**(7): p. 671-690.
63. Kuraray. *UHT Milk Pouch*. [cited 2020 30/3/2020]; Available from: <http://www.evalevoh.com/en/applications/uht-milk-pouch/barrier-structures-with-eval%E2%84%A2.aspx>.

64. Ge, C., K. Lei, and R. Aldi, *Barrier, mechanical, and thermal properties of the three-layered co-extruded blown polyethylene/ethylene–vinyl alcohol/low density polyethylene film without tie layers*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2017. **30**(6): p. 794-807.
65. Wang, Q., et al., *Effect of high-density polyethylene-g-maleic anhydride on the morphology and properties of (high-density polyethylene)/(ethylene–vinyl alcohol) copolymer alloys*. Journal of applied polymer science, 2007. **106**(5): p. 3220-3226.
66. Al-Malaika, S., et al., *Additives for plastics*, in *Brydson's Plastics Materials*. 2017, Elsevier. p. 127-168.
67. Katz, H.S. and J. Mileski, *Handbook of fillers for plastics*. 1987: Springer Science & Business Media.
68. Shieh, Y.T. and H.C. Chuang, *DSC and DMA studies on silane-grafted and water-crosslinked LDPE/LLDPE blends*. Journal of applied polymer science, 2001. **81**(7): p. 1808-1816.
69. Prasad, A., *A quantitative analysis of low density polyethylene and linear low density polyethylene blends by differential scanning calorimetry and fourier transform infrared spectroscopy methods*. Polymer Engineering & Science, 1998. **38**(10): p. 1716-1728.
70. Madorsky, S.L., *Thermal degradation of organic polymers*. 1964: Interscience Publishers.
71. Colthup, N., *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. 2012: Elsevier.
72. Larkin, P., *IR and Raman spectroscopy-principles and spectral interpretation*. 2011. There is no corresponding record for this reference.[Google Scholar], 2011.
73. Mugundan, S., et al., *Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol–gel technique*. Applied Nanoscience, 2015. **5**(4): p. 449-456.
74. Gaston, F., et al., *One year monitoring by FTIR of γ -irradiated multilayer film PE/EVOH/PE*. Radiation Physics and Chemistry, 2016. **125**: p. 115-121.
75. Costantino, M.A., et al. *Characterization of PP/TPV/MMT ternary nanocomposites produced by injection molding*. in *Macromolecular Symposia*. 2017. Wiley Online Library.