

M. Asensio^a, P. Esfandiari^b, K. Núñez^c, J. Guerrero^c, M. Herrero^c, J.C. Merino^{a,c}, J.M. Pastor^{a,c}^a Departamento de Física de la Materia Condensada, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo de Cauce 59, 47011 Valladolid, España^b ISEP- School of Engineering, Polytechnic of Porto, Rua Dr. Antonio Bernardino de Almeida, 431, 4200-072 Porto, Portugal^c Fundación Cidaut, Parque Tecnológico de Boecillo, 47151 Boecillo, España

Modificación reológica de residuos de PET. Pultrusión termoplástica como tecnología de reciclado

RESUMEN

Historia del artículo:

Recibido 29 de Mayo 2019

En la versión revisada 20 de Junio 2019

Aceptado 5 de Julio 2019

Accesible online 18 de Enero de 2021

Palabras clave:

Tereftalato de polietileno reciclado (RPET)

Extrusión reactiva

Modificación reológica

Composites

Pultrusión termoplástica

El sector del envasado genera el 40% del consumo de plásticos en Europa. Entre los plásticos de mayor consumo esta el tereftalato de polietileno (PET) que sin duda, sigue en auge en el sector del envasado. Esto hace que exista una preocupación relacionada con su proceso de reciclaje, que hoy en día apenas ronda el 56%. Esto hace que en la actualidad, existan toneladas de éste material termoplástico acumulado en vertederos que podrían ser una fuente potencial de materia prima (sobre todo el PET coloreado y el multicapa). Al igual que la acumulación de residuos de PET (RPET), existen problemas ambientales asociados con la acumulación de materiales compuestos, especialmente composites de matriz termoestable.

En este sentido, debido a la imposibilidad de reciclar y reutilizar los composites termoestables, los termoestables se están empezando a reemplazar por termoplásticos. Sin embargo el principal problema en el uso de matrices termoplásticas en materiales compuestos radica en la impregnación total del refuerzo de la fibra debido a las altas viscosidades de estos materiales. Con el propósito de solventar esta limitación, y aunar estas necesidades, este trabajo se ha centrado en la obtención de nuevos materiales mediante la modificación de las fracciones de RPET menos reciclables para sustituir a los materiales termoestables en la fabricación de composites, especialmente en pultrusión termoplástica. A partir de los primeros materiales desarrollados ha sido posible fabricar perfiles utilizando matrices 100% recicladas con una adecuada impregnación. Los resultados de este estudio transforman un desperdicio, en un producto de alto valor añadido, reduciendo la huella de carbono y los costes del proceso.

Rheological modification of PET waste. Thermoplastic pultrusion as recycling technology

ABSTRACT

Keywords:

Recycled polyethylene terephthalate (RPET)

Reactive extrusion

Rheological modification

Composite materials

Thermoplastic pultrusion

Packaging sector generates 40% of the plastics consumption in Europe. Among Among the most consumed plastics Polyethylene terephthalate (PET) is still the material that undoubtedly continues to grow in the packaging sector. Because of that, there is a concern related to the recycling process, which today is only around 56%. This makes that at present, there are tons of thermoplastic material accumulated in landfills that could be a potential source of raw material (especially colored PET and multilayer). On the other hand, like PET waste (RPET), there are environmental problems associated with the disposal of composite materials in landfills, especially thermoset matrix composites.

In this sense, due to the impossibility of recycling and reusing thermosetting composites, thermosets have composites are beginning to be replaced by thermoplastics. However, the main problem in the use of thermoplastic matrices in composite materials lies in the total impregnation of the reinforcement of the fiber due to the high viscosities of these materials. With the purpose of solving this limitation, and joining these needs, this work has been focused on obtaining new materials by modifying the less recyclable fractions of RPET. In this sense this material has been modified rheologically by reactive extrusion to replace thermosetting materials in the manufacture of composites, especially in thermoplastic pultrusion. From the first materials developed it has been possible to manufacture profiles from matrix 100% recycled material with adequate impregnation. The results of this study transform a waste into a product with high added value, reducing the carbon footprint and the costs of the process.

1 Introducción

El tereftalato de polietileno (PET) es un plástico liviano e impermeable utilizado comúnmente para la fabricación de envases y embalajes. A pesar de que el PET es totalmente reciclable, debido a problemas asociados con su reciclaje y post-procesado, cada año millones de toneladas terminan en vertederos y océanos, donde necesitan cientos de años para descomponerse. Cuando el PET se recicla, sólo se puede usar una o dos veces después del proceso de reciclaje siendo menos valioso la segunda vez [1-2]. Además, el mercado actual demanda productos cada vez más complejos que generan residuos incapaces de reciclarse y volver a utilizarse. Entre ellos, materiales PET multicapa y residuos coloreados que hace muy difícil su reciclado y su reuso en otras aplicaciones.

Junto con los materiales multicapa, el uso de los composites está aumentando en diferentes aplicaciones. Los productos y materiales se están volviendo cada vez más complejos, lo que afecta a la capacidad de conservar el valor de los materiales en usos sucesivos. Aunque sólo recientemente se han utilizado matrices termoplásticas en materiales compuestos reemplazando a las matrices termoestables, el número de sus aplicaciones está aumentando debido a su mejor rendimiento mecánico y una mayor reciclabilidad. Los materiales compuestos con matrices termoplásticas ofrecen una mayor resistencia a la fractura, una mayor tolerancia al impacto, un tiempo de ciclo de procesamiento corto y una excelente estabilidad ambiental. Son reciclables, post-formables y se pueden unir mediante soldadura [3-4]. Sin embargo, el uso de materiales compuestos de matriz termoplástica reforzada con fibra larga / continua (pultrusión termoplástica) implica grandes desafíos tecnológicos y científicos, ya que los termoplásticos presentan una viscosidad mucho mayor que los termoestables, lo que dificulta la impregnación y la consolidación de los refuerzos. Los preimpregnados termoplásticos mitigan este problema, ya que se trata de un producto intermedio preparado para facilitar su posterior procesamiento. Los materiales preimpregnados se producen normalmente mediante dos técnicas. La primera consiste en la fusión directa del polímero que permite la fabricación de cintas (PCT); el segundo método se lleva a cabo por un proceso de contacto íntimo con la matriz en forma de polvo, que es el proceso de fabricación de "towpregs" [5-6].

Partiendo de estas necesidades; un material reciclable, es decir, fuente de una materia prima secundaria y la introducción de éste en procesos de alta demanda, como los composites termoplásticos, se plantea la utilización de estos materiales en procesos de pultrusión.

El proceso de contacto íntimo antes de la fabricación es probablemente la forma más viable de usar el PET reciclado, ya que este proceso está menos limitado por las propiedades del polímero [7-8]. Por lo tanto, en este trabajo se usó una línea de recubrimiento en polvo para producir towpreg. La pultrusión fue el método de fabricación seleccionado para procesar estos materiales preimpregnados en piezas compuestas.

Con el objetivo de solventar las limitaciones de impregnación de los materiales termoplásticos, debido a su alta viscosidad

durante el procesado, se han estudiado y modificado las propiedades reológicas del PET reciclado, consiguiendo unos valores de viscosidad específicos. La modificación reológica del RPET se llevó a cabo por extrusión reactiva. A partir de los materiales desarrollados se obtuvieron materiales compuestos de material reciclado y fibra de vidrio. Los perfiles finales fueron caracterizados en flexión. En este sentido, se ha utilizado esta tecnología como un nuevo proceso de reciclaje que convierte, de manera efectiva, el PET en un material más valioso con una vida útil más larga. De esta manera se consigue "reciclar" el PET y convertirlo en material compuesto de larga duración y alto valor, con potencial uso en piezas de automóviles, palas de turbinas eólicas, tablas de surf o snowboard.

2 Experimental

2.1 Materiales

El material reciclado (RPET) fue suministrado en forma de escamas por ClearPET. El modificante utilizado en la extrusión reactiva fue ácido 5-aminoisoftálico. Los materiales desarrollados y utilizados posteriormente para la obtención de los perfiles se muestran en la Tabla 1. La fibra de vidrio utilizada fue de tipo E 2400tex (305E-TYPE 30®) sin recubrimiento especial para termoplásticos.

Tabla 1. Nomenclatura de materiales utilizados

Muestra	Procedencia
RPET	Corriente de reciclado de PET en su mayoría escamas azules y transparentes procedentes de botellas
M-RPET	Corriente de RPET modificada reológicamente por extrusión reactiva

2.2 Preparación de muestras

La preparación de los materiales fue llevada a cabo en una extrusora de doble husillo model Leistritz 27 GL (L/D=36). A partir de un estudio previo de los parámetros de la extrusora, se ha establecido una relación entre el grado de degradación física (termo-mecánica) y química (modificante) y el efecto de ambos en la viscosidad. Los parámetros de la extrusora, tales como temperatura de cada una de las zonas, velocidad de giro de los husillos, zona de alimentación, boquilla de salida, etc., se ajustaron a través de la combinación de los requerimientos de operación, derivados de ensayos previos de comportamiento en extrusión de los materiales. Utilizando estos datos, la extrusión de RPET fue llevada a cabo a 265°C, una velocidad de husillo de 100 rpm y un caudal de 5 kg/h.

La modificación reológica de RPET fue llevada a cabo mediante extrusión reactiva con un 0.25% de ácido 5-aminoisoftálico. El reactivo se agregó a través de la cavidad más lejana de la boquilla de salida para permitir un tiempo de reacción máximo entre el modificante y el RPET. Los husillos se configuraron con elementos de transporte y mezclado. El perfil de temperatura utilizado fue el siguiente: 250, 260, 265, 265, 265, 270, 270, 270 °C a 60rpm y 5kg/h. Una vez obtenidos los materiales en pellets se procedió a la molturación de éstos hasta un tamaño de 200µm.



Los materiales obtenidos fueron caracterizados reológica, térmica y mecánicamente.

La caracterización reológica llevó a cabo en reometro dinámico Haake RheoStress 600. Se realizaron barridos de temperatura (265-300°C) a 1Hz de frecuencia. La caracterización térmica se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un Mettler Toledo DSC 851e, un rango de temperatura de 25 a 300°C a una velocidad de 10 C°/min. Para la caracterización mecánica las muestras se inyectaron utilizando una máquina de moldeo por inyección Krauss Maffei KM 200. El perfil de temperatura fue de 240 a 270°C y la temperatura del molde de 50°C. Las muestras inyectadas fueron del tipo 1A (según la norma ISO 527-1) para el ensayo de tracción. Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos Instron Model 5500R60025 a una velocidad de 1mm/min. Estas muestras se cortaron posteriormente siguiendo los requisitos estándar ISO 179 para el impacto charpy realizado en Ceast Resil Impactor6957.

2.3 Pultrusión

Una vez obtenidos los materiales con las propiedades reológicas específicas, fueron llevados al proceso de pultrusión. El proceso de pultrusión se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa consistió en la producción del preimpregnado (towpreg) por la deposición del polvo sobre el refuerzo (Figura 1).

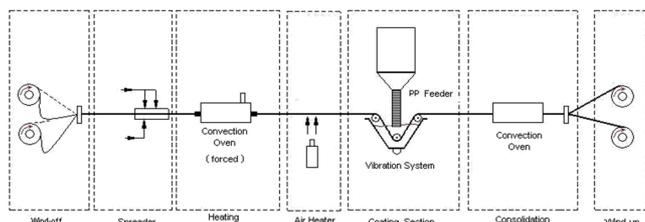


Figura 1. Diagrama esquemático de la línea de obtención de towpreg

Los towpreg se obtuvieron a una velocidad de 4m/min y a una temperatura de 500°C (*Towpreg FV/RPET* y *FV/M-RPET*). Posteriormente, los towpreg elaborados fueron llevados al proceso de pultrusión para la producción de los perfiles finales (Figura 2).

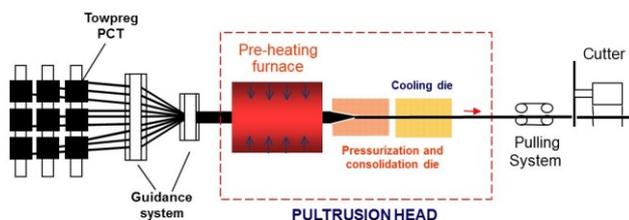


Figura 2. Diagrama esquemático de la línea de pultrusión

El proceso de pultrusión de los towpreg se llevó a cabo a una velocidad de 0,2 metros por minuto, con 25 rovings (fibra de vidrio continua). El primer horno de precalentamiento se estableció a 180°C. La presurización y la consolidación se ajustaron a 280°C, y el enfriamiento se ajustó a 25°C. El molde utilizado en este proceso permitió la fabricación de un perfil compuesto pultrusionado de 20mm de ancho y 2 mm de espesor.

Las propiedades de flexión (ver Figura 4) de los perfiles obtenidos se determinaron bajo la norma ISO 14125. Este método se utilizó para investigar el comportamiento en flexión de los perfiles y para determinar la resistencia a la flexión y el módulo de flexión. La distancia entre los soportes fue de 80 mm y la velocidad de ensayo fue de 2 mm/min. La dimensión de las muestras fue 100x20x2 mm. La cantidad de fibra se determinó mediante calcinación bajo la normativa ISO 1172. La calcinación se llevo hasta 625 °C durante 15 minutos.

3 Resultados

La modificación reológica (disminución de la viscosidad) provoca cambios en la estructura molecular que a su vez repercute en la pérdida de propiedades mecánicas. Con el fin de validar las posibles pérdidas y cambios estructurales los materiales desarrollados fueron caracterizados reológica, térmica y mecánicamente.

3.1 Modificación de materiales

3.1.1 Caracterización reológica

En la Figura 3 se muestra la variación de la viscosidad compleja con la temperatura. Como se puede observar ambos materiales presentaron una disminución de la viscosidad compleja con el aumento de la temperatura. RPET sin el modificante muestra una viscosidad compleja más alta, mientras que con la adición del ácido 5-aminoisoftálico disminuyó significativamente la viscosidad (M-RPET).

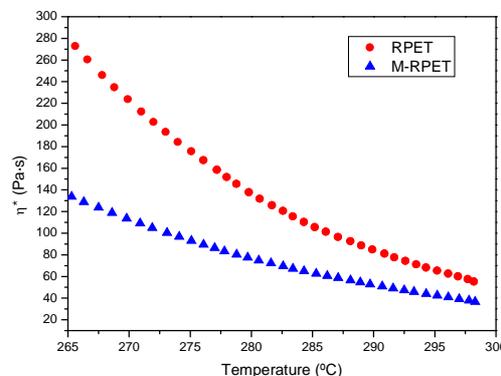


Figura 3. Barrido en temperatura

3.1.2 Caracterización térmica

Los resultados de la caracterización térmica, porcentaje de cristalinidad (X_c), temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_f) obtenidos mediante DSC de los materiales obtenidos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores obtenidos a partir de DSC

Muestra	$X_c \pm 1\%$	$T_g \pm 0.5^\circ\text{C}$	$T_c \pm 0.5^\circ\text{C}$	$T_f \pm 0.5^\circ\text{C}$
RPET	26.8	81.1	195.6	245.3
M-RPET	26.2	80.3	197.0	244.9



Ambos materiales presentaron una temperatura de transición vítrea alrededor de 80°C. La adición del reactivo al RPET no produjo cambios significativos en las propiedades térmicas.

3.1.2 Caracterización mecánica

Como es bien sabido, la disminución de la viscosidad (rotura de las cadenas) puede provocar una pérdida dramática en las propiedades mecánicas de los materiales. Los resultados de la caracterización mecánica se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los materiales obtenidos

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Charpy (kJ/m ²)
RPET	2396.4 ± 6.2	2.16 ± 0.2
M-RPET	2427.1 ± 19.7	2.05 ± 0.3

Como se puede observar en la Tabla 3, la disminución de viscosidad, no provocó pérdidas en las propiedades mecánicas, sino que se produce un aumento en el módulo de Young en M-RPET. Esto se debe a la inserción del grupo aromático del agente que proporciona la rigidización en la cadena polimérica del PET.

3.2 Pultrusión

Una vez obtenidos los materiales con las propiedades reológicas específicas, fueron llevados al proceso de pultrusión. El volumen de fibra y las propiedades de flexión de los perfiles obtenidos a partir de los materiales desarrollados se muestran en la Tabla 4.



Figura 4. Caracterización de flexión de perfiles obtenidos

En la Tabla 4 se puede observar que los valores de módulo a flexión de los distintos materiales utilizados fueron similares. Se produjo un aumento significativo en los valores de resistencia a flexión en los perfiles obtenidos con el RPET modificado. Esto es debido a que los valores de menor viscosidad de M-RPET, mejoran el proceso de impregnación de la matriz con las fibras y consecuentemente, una mejora en la consolidación de los perfiles finales.

Tabla 4. Propiedades a flexión de los composites obtenidos a partir de los towpreg

	Propiedades	Pultrusión	
		Towpreg FV/RPET	Towpreg FV/M-RPET
Flexión	Módulo de flexión (GPa)	40.7±0.5	45.1±1.0
	Módulo de flexión / Fracción de volumen de fibra (GPa)	70.2±0.9	70.5±1.6
	Resistencia a la flexión (MPa)	773.0±48.1	1067.3±21.5
	Resistencia a la flexión / Fracción de volumen de fibra (MPa)	1207.8	1662.5
Fibra en volumen (%)		64.1	64.2

4 Conclusiones

A partir del trabajo desarrollado se exponen las siguientes conclusiones:

- A partir de este estudio se demuestra la viabilidad del empleo de RPET como matriz para la impregnación de refuerzos de fibra continua (Pultrusión).
- El proceso de modificación reológica mediante extrusión reactiva ha permitido obtener RPET con menores valores de viscosidad (M-RPET). Además, la inserción del modificador no repercutió en las propiedades mecánicas sino que se produce una mejora del módulo de Young. Los perfiles finales obtenidos a partir del material modificado reológicamente (M-RPET) presentaron una mejora significativa en la resistencia flexión.

Este estudio ha permitido aunar las necesidades de convertir material reciclado en una fuente de materia prima y a su vez, desarrollar composites de una manera eficiente utilizando materiales termoplásticos. Además el desarrollo de una tecnología de reciclaje de segunda vida que haga que el desecho de un solo uso sea valioso de recuperar para ser utilizado en productos de larga vida útil, podría ayudar a mantener los residuos de plástico fuera de los océanos y vertederos.



Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del "Ministerio de Economía y Competitividad" (España) a través del proyecto MAT2017-85101-C2 y la Consejería de Educación-Junta de Castilla y León (proyecto VA071G18 y contrato de María Asensio).

Referencias

- [1] F.Awaja, D.Pavel, *European Polymer Journal*, **41**, pág. 1453-1477 (2005).
doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005
- [2] H.K. Webb, J.Arnott, *Polymers*, **5**, pág. 1-18 (2013).
doi:10.3390/polym5010001
- [3] M.Evstatiev, I.Angelov, *Polymer engineering and science*, 2010
- [4] K.Van de Velde, P.Kiekens, *Composite Structures*, **54**, pág. 355-360 (2001).
- [5] P.J. Novo, J.P. Nunes, *Ciencia tecnología dos materiais*, **25** pág. 85-91(2013).
- [6] P.J. Novo, J.F. Silva, *Composites Part B*, **89** pág. 328-339 (2016).
- [7] R.F.Silva, J.F.Silva, *Materials Science Fórum*, **587-588**, pág. 246-250 (2018).
- [8] J. Silva, J.Nunes, *Advance in composite materials* (2011).

