

**ESTUDI DE LA VIABILITAT DE LA UTILITZACIÓ DE
MATERIALS TERMOPLÀSTICS RECICLATS PER A
APLICACIONS EN EL SECTOR DE L'ELECTRÒNICA DE CONSUM**

Memòria presentada per:

Haritz Eder FERRANDO i LEBRAUD

per optar al grau de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya

Directora:

Maria Lluïsa MASPOCH i RULDUÀ

Catedràtica d'universitat

**DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I
ENGINYERIA METAL·LÚRGICA**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TERRASSA, MARÇ 2007

A l'Elena, el Jordi i el Miquel,

A la meva família i amics,

*A totes les persones que, gràcies al seu petit gest diari,
fan que el món sigui més just i més habitable.*

Els petits canvis són poderosos!

0 INTRODUCCIÓ GENERAL

0.1 AGRAÏMENTS

D'entrada, voldria agrair al Dr. Antoni Martínez Benasat el fet d'haver-me acceptat al Centre Català del Plàstic (CCP), on he pogut disposar de tots els equips i aparells necessaris per realitzar aquesta tesi doctoral.

Voldria donar les gràcies també a:

La Dra. M. Lluïsa MasPOCH i Rulduà, que ha estat la directora d'aquesta tesi, per les hores, els consells i les explicacions dedicades. També, i molt especialment, per la bona comunicació i entesa que hem tingut al llarg del temps que hem estat treballant.

L'empresa SONY España, SA, per haver motivat la realització d'aquesta tesi, i als enginyers Ferran Rodríguez i Diego Vega, per la seva col·laboració al llarg dels treballs de recerca.

Teresa Lacorte i Josep Palou, del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat Politècnica de Catalunya, pel seu suport en l'estudi de l'espectroscòpia infraroja i l'anàlisi d'imatges.

Laia Haurie i Mònica Salinas, del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat de Barcelona, pel seu suport en els assaigs de determinació de l'índex límit d'oxigen (LOI).

El Servei de Llengües i Terminologia de la Universitat Politècnica de Catalunya per l'ajut otorgat per a la correcció de tesis doctorals en català.

Els companys i companyes que han fet el seu projecte o màster en el Grup de Recerca de Reciclatge de Plàstics: Laurent Bianchetti, Olga Nabona, Jean-François Cribier, Benoît André, Pau Soriano, Cesc Bosch, Xavier Buella, Marc Fitó i Rubén Rivera, per les hores de treball realitzades conjuntament.

Els meus companys doctorands i tots els companys i companyes del Departament, que en tots els casos m'han ajudat en algun aspecte tècnic i científic o simplement fent que aquests anys treballant al CCP hagi tingut molts moments agradables. Gràcies, doncs, a totes i a tots.

0.2 RESUM BREU

Estudi de la viabilitat de la utilització de materials termoplàstics reciclats per a aplicacions en el sector de l'electrònica de consum

En els darrers anys ha augmentat de manera considerable l'interès de les empreses per l'ús de materials reciclats per a la fabricació dels seus productes. Les raons principals són l'estalvi econòmic que comporta a causa del progressiu increment del preu de la matèria primera i l'aposta per una política ambiental d'empresa, com a part de la seva responsabilitat social corporativa, en sintonia amb una sensibilitat creixent en l'opinió pública.

Aquesta tesi s'ha centrat en l'estudi de la viabilitat de la utilització de materials termoplàstics reciclats per a aplicacions en el sector de l'electrònica de consum. En una primera part, s'ha estudiat la viabilitat de la substitució dels materials verges poliestirè antixoc (HIPS) i la mescla de polímers poli(èter de fenilè) amb poliestirè antixoc (PPE/HIPS) pels mateixos materials d'origen reciclat, procedents de residus industrials. En una segona part, s'ha estudiat la viabilitat de substitució dels mateixos materials verges, estudiats en la primera part, per un material reciclat diferent. Aquest material reciclat ha estat el poli(tereftalat d'etilè) (PET) provinent de la recollida selectiva d'envasos de begudes postconsum.

El treball de recerca ha estudiat la variació de propietats mecàniques i tèrmiques dels materials reciclats de partida i de les mescles de material verge i reciclat, els efectes de la degradació provocats pels processos successius de transformació i la influència de càrregues minerals (fibres i microesferes de vidre) i ignífugants a base de fòsfor lliures d'halògens sobre les propietats dels materials.

L'estudi realitzat sobre aquests tres materials reciclats ha permès analitzar els factors que intervenen en l'estudi de materials reciclats, conèixer-ne les possibilitats d'aplicació en el cas concret de components d'electrònica de consum i crear les bases per poder establir una metodologia per realitzar futurs estudis d'introducció de materials reciclats en altres aplicacions tecnològiques.

RESUMEN

Estudio de la viabilidad de la utilización de materiales termoplásticos reciclados para aplicaciones en el sector de la electrónica de consumo

En los últimos años ha aumentado de manera considerable el interés de las empresas por el uso de materiales reciclados para la fabricación de sus productos. Las razones principales son el ahorro económico que conlleva a causa del progresivo incremento del precio de la materia prima y la apuesta por una política medioambiental de empresa, como parte de su responsabilidad social corporativa, en sintonía con una sensibilidad creciente en la opinión pública.

Esta tesis se ha centrado en el estudio de la viabilidad de la utilización de materiales termoplásticos reciclados para aplicaciones en el sector de la electrónica de consumo. En una primera parte, se ha estudiado la viabilidad de la sustitución de los materiales vírgenes poliestireno antichoque (HIPS) y la mezcla de polímeros poli(éter de fenileno) con poliestireno antichoque (PPE/HIPS) por los mismos materiales de origen reciclado, procedentes de residuos industriales. En una segunda parte, se ha estudiado la viabilidad de sustitución de los mismos materiales vírgenes, estudiados en la primera parte, por un material reciclado diferente. Este material reciclado ha sido el poli(tereftalato de etileno) (PET) procedente de la recogida selectiva de envases de bebidas postconsumo.

El trabajo de investigación ha estudiado la variación de propiedades mecánicas y térmicas de los materiales reciclados de partida y de las mezclas de material virgen y reciclado, los efectos de la degradación provocados por los procesos sucesivos de transformación y la influencia de cargas minerales (fibras y microesferas de vidrio) y ignífugas a base de fósforo libres de halógenos sobre las propiedades de los materiales.

El estudio realizado sobre estos tres materiales reciclados ha permitido analizar los factores que intervienen en el estudio de materiales reciclados, conocer las posibilidades de su aplicación en el caso concreto de componentes de electrónica de consumo y crear las bases para poder establecer una metodología para realizar futuros estudios de introducción de materiales reciclados en otras aplicaciones tecnológicas.

RESUMO

Studo pri la uzeblo de recikligitaj termoplastaj materialoj por aplikoj en la konsum-elektronika fako

Dum lastaj jaroj tre kreskis la interesiĝo de entreprenoj pri la uzado de recikligitaj materialoj por fabriki siajn produktojn. La ĉefaj kialoj estas monŝparo pro progresiva altiĝo de la prezoj de la krudaj materialoj kaj intenco de entreprenoj respekti la medion, kiel parto de sia socia respondeco, akorde al samtempa kreskado de media sentemo en la publika opinio.

Ĉi tiu disertacio enfokusiĝis pri la studado de la uzeblo de recikligitaj termoplastaj materialoj por aplikoj en la konsum-elektronika fako. En la unua parto oni studis la eblon anstataŭigi la virgajn materialojn kontraŭfrapan polistirenon (HIPS) kaj miksaĵon de polimeroj de polifenilena etero kun kontraŭfrapa polistireno (PPE/HIPS) per la samaj materialoj, sed recikligitaj el industriaj postrestaĵoj. En la dua parto oni studis la eblon anstataŭigi la samajn virgajn materialojn, studitajn en la unua parto, per alia recikligita materialo. Ĉi tiu recikligita materialo estis polietilena tereftalato (PET), devenanta el selektiva kolektado de trinkaĵ-skatoloj post la konsumo.

Dum la reserĉlaboro oni studis la ŝanĝon de mekanikaj kaj termikaj karakterizaĵoj de la recikligitaj materialoj kaj de la miksaĵoj de virga kaj recikligita materialo, la konsekvencojn de la degenero pro la procezoj de transformado kaj la influon de la kvanto de mineralaĵoj (fibroj kaj mikrosferoj el vitro) kaj senhalogenaj fajr-imunigaĵoj el fosforo sur la proprecojn de la materialoj.

La studo de tiuj tri recikligitaj materialoj permesis analizi, kiuj faktoroj gravas por la studado de recikligitaj materialoj, koni ties uzeblon en la konsum-elektronika fako kaj krei bazon por starigi metodojn por estonte studi la uzeblon de recikligitaj materialoj en aliaj teknologiaj fakoj.

ABSTRACT

Feasibility study on the use of recycled thermoplastic materials for applications in the household electronics sector

In recent years the interest of companies in the use of recycled materials for the manufacture of their products has increased considerably. The main reasons for this are, firstly, the economic savings offered when compared to the progressive increase in the price of the raw material and secondly, the pressure for a company to implement an environmental policy, as part of its 'corporate social responsibility', in tune with a growing sensitivity of public opinion in this area.

This thesis has focussed on studying the feasibility of the use of recycled thermoplastic materials for applications in the consumer electronics sector. In the first part, it centres on the feasibility of the substitution of the virgin materials High-Impact Polystyrene (HIPS) and the mix of polymers poly(ether phenylene) with High-Impact Polystyrene (PPE/HIPS), for the same materials of recycled origin, coming from industrial waste. In the second part, it studies the feasibility of substitution of the virgin materials studied in the first part, by a different recycled material. This recycled material being the poly(ethylene terephthalat) (PET) which comes from the selective collection of post consumption drink bottles.

The research work has studied the variation of mechanical and thermal properties of the original recycled materials and of the mixtures of virgin and recycled material, the effects of the degradation provoked by the successive transformation processes and the influence of mineral fillers (fibres and glass beads) and halogen-free phosphor-based flame retardants, on the properties of the materials.

The study, carried out on these three recycled materials, has allowed the following: analysis of the factors that intervene in the investigation of recycled materials; knowledge regarding the possibilities of application in the case of household electronics components and it has created the bases for being able to establish a methodology for carrying out future studies on the introduction of recycled materials in other technological applications.

0.3 RESUM LLARG

0.3.1 Justificació

La producció de materials plàstics ha experimentat un creixement espectacular en els darrers anys. Actualment s'utilitzen en tots els sectors industrials i tenen un paper fonamental en la vida diària. Aquesta evolució en la producció i el consum de materials plàstics, juntament amb el fet que una part important de la seva producció es destina a aplicacions amb una vida útil curta o mitjana (menys de 5 anys), ha provocat un fort creixement en la generació de residus plàstics. Els plàstics representen actualment només una petita part del total de residus sòlids, al voltant d'un 11 % en pes a Europa.^[1] Tanmateix, la relació tan elevada volum-pes en aquest tipus de residus fa que la seva eliminació en els abocadors no sigui la més adequada. D'altra banda, la revalorització d'aquests residus per incineració per a l'obtenció d'energia comporta problemes de generació de gasos que contribueixen al canvi climàtic i un cert rebuig social. Per tot això, s'estan destinant grans esforços al reciclatge i la recuperació dels materials polimèrics.

La voluntat de reduir i aprofitar els residus plàstics generats en les indústries, tant per l'impacte que provoquen sobre el medi ambient com pel cost econòmic que suposen, està motivant moltes empreses del sector del plàstic a estudiar la viabilitat de recuperar els materials residuals dels processos de transformació. Aquests materials presenten, com el material verge, una absència completa de brutícia i impureses i, per tant, la viabilitat de reciclar-los és molt gran. Una altra font important de materials plàstics reciclats de gran qualitat són els que provenen de la recollida selectiva d'envasos de begudes postconsum. Gràcies als avenços en les tecnologies de triatge i tractament dels residus, així com a les polítiques de conscienciació sobre la separació dels residus a les llars, aquests materials s'han fet molt competitius en el mercat.

La majoria dels treballs de recerca sobre aplicacions de materials plàstics reciclats s'han centrat en aplicacions de baix valor afegit, com ara films, canonades, mobiliari urbà, etc. Amb aquesta tesi s'ha volgut innovar en la recerca d'aplicacions tecnològiques per als materials reciclats, i concretament en el sector de l'electrònica de consum.

El Centre Català del Plàstic (CCP) està situat en una zona on l'activitat econòmica gira a l'entorn de diversos sectors, entre els quals destaca el sector de la transformació de plàstics. En aquest centre tecnològic, el grup de recerca consolidat de la Generalitat de Catalunya que porta per nom Recerca en Tecnologia de Polímers i Compostos (ref.: 2001SGR-00429) hi realitza les seves activitats. Aquest grup té entre les seves línies de recerca el reciclatge de materials plàstics, orientat cap a la reciclabilitat, l'additivació, la compatibilització de residus plàstics i l'estudi de noves aplicacions. L'equip que treballa en aquesta línia ha adquirit coneixement i metodologia en diversos estudis de materials reciclats aplicats a la indústria de transformació de plàstics,^[2,3]

amb els materials PVC,^[4] PA6,^[5] PET,^[6] PEAD,^[7] HIPS,^[8] PP^[9], i particularment en aplicacions en el sector de l'electrònica de consum.^[10,11]

La demanda del sector de l'electricitat i l'electrònica a Espanya representava l'any 2004 un 4 % de la producció total de la indústria transformadora de materials plàstics, amb un consum real de 155.850 tones, i els televisors eren la part més important d'aquest consum (al voltant d'un 90 %, seguit dels productes de vídeo i àudio).^[12] Entre les peces susceptibles de ser fabricades amb materials plàstics reciclats es troben les carcasses externes, que tenen com a principal funció la protecció de l'aparell, i les carcasses internes, que requereixen unes propietats ignífugues determinades per garantir la màxima seguretat en la vida útil dels aparells. En aquest sentit, el grup de recerca ha adquirit coneixement en la ignifugació dels materials plàstics.^[13,14,15]

La utilització d'ignífugants halogenats ha estat molt estesa a causa de la seva gran efectivitat aturant el procés de combustió dels materials plàstics. Tanmateix, aquest avantatge ha estat superat per l'inconvenient que suposa la generació de gasos tòxics i corrosius que provoquen els ignífugants halogenats mentre actuen en el procés d'ignifugació. Els ignífugants orgànics a base de fòsfor no produeixen cap d'aquests problemes i han demostrat una bona efectivitat com a retardants de flama per als materials plàstics, amb la formació d'una capa carbonitzada que actua de barrera física entre la flama i el substrat polimèric. Per aquest motiu s'han utilitzat només ignífugants a base de fòsfor en aquesta tesi.

Els materials polimèrics estudiats han estat tres: el poliestirè antixoc (HIPS), la mescla de polímers poli(èter de fenilè) amb poliestirè antixoc (PPE/HIPS) i el poli(tereftalat d'etilè) (PET) reciclat d'ampolles postconsum, per aplicar-los en el sector de l'electrònica de consum, per substituir totalment o parcialment el material verge.

Els materials HIPS i la mescla PPE/HIPS s'utilitzen habitualment en la fabricació de productes d'electrònica de consum. Mentre que l'HIPS reciclat es troba disponible en grans quantitats, el PPE és un material que escasseja com a material reciclat. Aquest factor pot representar un obstacle a l'hora de trobar materials reciclats substitutius dels materials verges. A més, el PPE proporciona bones propietats ignífugues i per tant, cal afegir un ignífugant extern, en el cas de reduir o prescindir del PPE.

En aquesta tesi s'han estudiat dues alternatives a l'ús majoritari del PPE:

- Reduir la proporció de PPE reciclat en les mescles PPE/HIPS, amb la introducció d'un ignífugant extern.
- Substituir la mescla PPE/HIPS per un material PET reciclat i additivat amb càrregues minerals i ignífugant.

0.3.2 Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball de recerca és la millora de coneixements sobre les possibilitats d'utilització de plàstics reciclats per a aplicacions tecnològiques.

En el treball s'han tractat els següents dos casos d'aplicacions en el sector de l'electrònica de consum, amb els corresponents objectius parcials:

- Estudi de la viabilitat de substitució dels materials verges HIPS i PPE/HIPS pels mateixos materials d'origen reciclat, procedents de residus industrials.
 - Determinar per al HIPS els factors que incideixen sobre la qualitat dels materials reciclats de partida, especialment la morfologia de les partícules elastomèriques.
 - Estudiar la variació de propietats de mescles amb diferents proporcions de material verge i reciclat.
 - Estudiar la influència de processos successius de transformació sobre les propietats.
 - Estudiar la influència de la proporció de HIPS, PPE i un ignífugant a base de fòsfor i lliure d'halògens sobre les propietats mecàniques, tèrmiques i ignífugues de les mescles, per a l'obtenció de la categoria V0 de la norma UL94.
- Estudi de la viabilitat de substitució del material verge PPE/HIPS pel material reciclat PET, procedent de la recollida selectiva d'envasos de begudes postconsum.
 - Determinar els factors que incideixen sobre la qualitat dels materials reciclats de partida.
 - Estudiar l'efecte d'incorporació de càrregues minerals i ignífugants sobre les propietats mecàniques, tèrmiques i ignífugues de les mescles, per a l'obtenció de la categoria V0 de la norma UL94.
 - Estudiar la influència de processos successius de transformació sobre les propietats d'un PET comercial carregat amb fibres de vidre.

0.3.3 Materials i procediment experimental

Els materials utilitzats per a la realització de l'estudi han estat:

- En la primera part de l'estudi s'han utilitzat quatre mostres de HIPS reciclat i una mostra de PPE/HIPS reciclat, tots dos procedents de residus industrials, que s'han comparat amb els materials verges que han de substituir. Com a additiu, s'ha utilitzat un ignífugant a base de fòsfor lliure d'halògens.
- En la segona part de l'estudi s'han utilitzat dues mostres de PET reciclat procedent de la recollida selectiva d'ampolles de begudes postconsum i una mostra de PET comercial carregat amb el 30 % de fibres de vidre per a l'estudi de la influència de processos successius de transformació. Els additius utilitzats han estat tres ignífugants a base de fòsfor lliures d'halògens, dos tipus de fibres de vidre i un tipus de microesferes de vidre.

Per a l'obtenció de les mescles s'han utilitzat, segons els casos, una màquina d'extrusió de caragol únic i una de caragol doble. Les mescles s'han obtingut per dos tipus de processos: de manera directa, per dosificació dels diferents components, i de manera indirecta, mitjançant la preparació de mescles mestres (*masterbatches*), principalment en el cas de mescles amb ignífugants i càrregues minerals. Les provetes s'han obtingut per injecció en motlle normalitzat (figura 4 de la norma ASTM D-647).

Les tècniques de caracterització fisicoquímiques utilitzades han estat la mesura de l'índex de fluïdesa (MFI), l'espectroscòpia infraroja (IR), la calorimetria diferencial de rastreig (DSC), les temperatures de reblaniment (Vicat) i de flexió sota càrrega (HDT), la cromatografia de permeació per gel (GPC), la microscòpia electrònica de transmissió (MET) i la microscòpia electrònica de rastreig (MER). Les tècniques de caracterització mecànica han estat l'assaig de tracció, flexió i impacte. Finalment, per a la caracterització del comportament a la flama s'han emprat l'assaig de flama UL94 i la mesura de l'índex límit d'oxigen (LOI).

0.3.4 Resultats

En la primera part de la tesi s'ha desenvolupat l'estudi de la viabilitat de substitució dels materials verges HIPS i PPE/HIPS pels mateixos materials d'origen reciclat procedents de residus industrials.

L'estudi ha consistit, en primer lloc, a analitzar la viabilitat de substitució del material verge HIPS pel mateix material d'origen reciclat. S'han comparat les propietats mecàniques i tèrmiques de quatre materials HIPS reciclats de partida (HIPS-RA, -RB, -RC i -RD), així com un estudi de la seva morfologia (figura 0.3-01). S'observen dos tipus de morfologies clarament diferents.

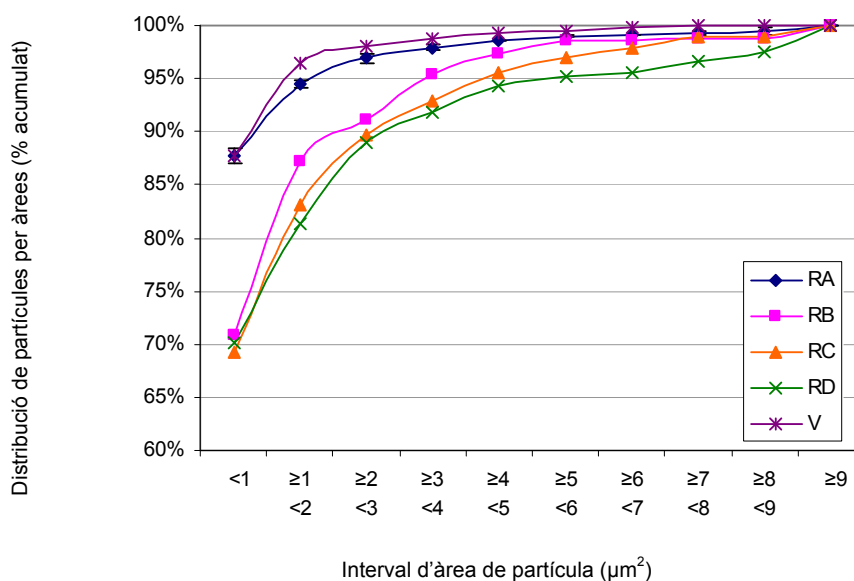


Figura 0.3-01: Distribució de les partícules el·lastomèriques dels materials HIPS de partida per àrees en l'interval de 0 a 9 μm^2 .

La qualitat dels materials HIPS reciclats varien notablement d'un proveïdor a un altre. S'ha seleccionat el material reciclat HIPS-RB com a millor substitut de l'HIPS verge per estudiar la variació de propietats del material verge amb diferents proporcions del seu reciclat i amb processos successius de transformació (fins a tres processos). La fluïdesa del HIPS augmenta amb la proporció de material reciclat i amb el nombre de processos de transformació. La propietat mecànica més afectada és la resistència a l'impacte. Es pot afirmar que el material reciclat escollit pot substituir totalment el HIPS verge en la producció de components d'electrònica de consum i ser reciclat fins a tres vegades sense que les propietats es vegin afectades.

En segon lloc, s'ha estudiat el material reciclat PPE/HIPS. Aquesta mescla de polímers es troba en menors quantitats que el material anterior, però té un potencial considerable ateses les seves importants aplicacions tecnològiques. S'han analitzat les propietats mecàniques i tèrmiques del material reciclat, així com el seu comportament a la flama, amb l'additivació prèvia d'un ignífugant lliure d'halògens per assolir la categoria V0 de la norma UL94. Els processos d'extrusió realitzats amb el perfil de temperatures presentat en aquesta tesi no afecten apreciablement el comportament mecànic i tèrmic dels materials estudiats. Mitjançant l'addició d'un ignífugant a base de fòsfor es pot aconseguir que la mescla PPE/HIPS tingui un comportament V0 segons la norma UL94. S'ha determinat el percentatge mínim d'ignífugant, i per tant de fòsfor (P), per arribar a aquest comportament. Augmentar el contingut d'ignífugant en la formulació provoca que l'índex de fluïdesa augmenti seguint una tendència quadràtica (figura 0.3-02).

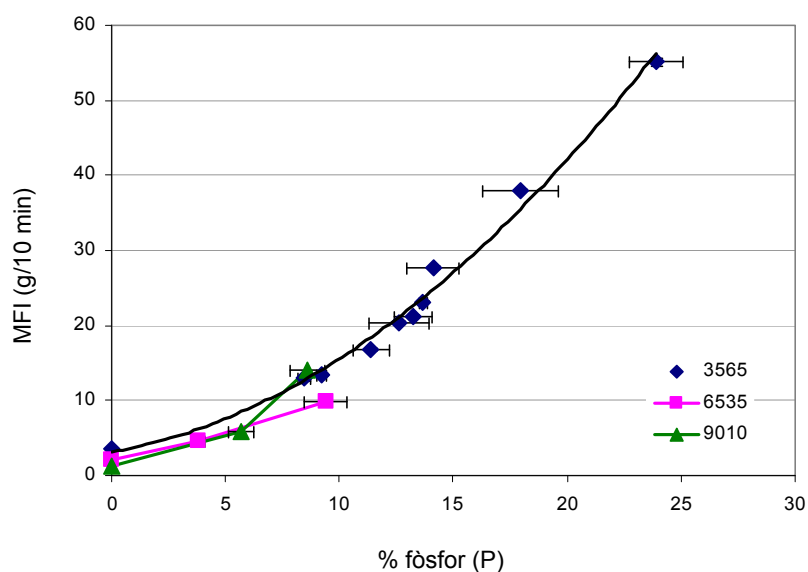


Figura 0.3-02: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor.

La temperatura de flexió sota càrrega HDT i la de reblaniment Vicat disminueixen linealment amb el percentatge d'ignífugant, i arriben, per a les formulacions d'alt contingut en ignífugant, a valors per sota dels 60 °C que comprometen l'ús del material per a components electrònics sotmesos a temperatures de funcionament elevades. Les propietats mecàniques (tracció, flexió i impacte) disminueixen de manera lineal amb el contingut d'ignífugant. Les propietats de la formulació escollida són en general inferiors a les del material verge que pretén substituir. No obstant això, s'ha comprovat que la mescla compleix els requisits tècnics per a l'aplicació buscada. La mescla finalment escollida és econòmicament viable segons els criteris imposats per l'empresa de components d'electrònica de consum.

En la segona part de la tesi s'ha desenvolupat l'estudi de la viabilitat de substitució del material PPE/HIPS verge pel material reciclat PET procedent de la recollida selectiva d'envasos de begudes postconsum.

La disponibilitat del PET reciclat d'ampolles postconsum en quantitat i qualitat ha crescut d'una manera molt important els darrers anys, gràcies a la consolidació dels programes de recollida selectiva d'envasos i les tecnologies de triatge i rentatge del material reciclat. L'estudi ha consistit a analitzar la viabilitat de substitució d'un PPE/HIPS verge per un PET reciclat en peces d'electrònica de consum. A aquest efecte, s'han analitzat les propietats mecàniques i tèrmiques del material reciclat, així com el seu comportament a la flama, amb l'additivació prèvia de fibres de vidre, microesferes de vidre i ignífugants lliures d'halògens a base de fòsfor. S'ha estudiat l'efecte sinèrgic dels additius per assolir la categoria V0 de la norma UL94. El capítol dedicat al PET s'ha completat amb l'estudi de la influència de processos successius de transformació (fins a 5 processos) sobre les propietats d'un PET comercial carregat amb el 30 % de fibres de vidre.

La utilització del PET reciclat procedent de la recollida selectiva de residus d'ampolles postconsum per a aplicacions tecnològiques requereix un cert nivell de prestacions. Les exigències més importants són l'estabilitat tèrmica i el comportament a la flama, principalment per a aplicacions en el sector de l'electrònica de consum. La qualitat del PET reciclat varia molt d'un proveïdor a un altre. Cal fer una anàlisi dels materials de partida per determinar el material més adequat. Els processos de separació, rentatge i assecatge del PET reciclat es mostren clau per obtenir un material amb bones propietats. En el procés de combustió del PET, el degoteig del material dificulta l'obtenció de la categoria V0 de la norma UL94. Afegint microesferes de vidre al PET reciclat no s'aconsegueix evitar el degoteig. La fibra de vidre augmenta la cohesió del material, disminueix l'efecte de degoteig, però empitjora les propietats a la flama, en millorar la propagació de la calor de combustió. Els ignífugants comercials a base de fòsfor disminueixen la viscositat del PET, amb la qual cosa augmenta l'efecte de degoteig. La millor manera d'evitar el degoteig durant l'assaig de flama és a través de l'addició de fibres de vidre tractades amb un agent d'acoblament. Pel que fa a les propietats mecàniques, la fibra de vidre augmenta el mòdul de Young, la tensió màxima i la resistència a l'impacte del PET, però a tracció impedeix la deformació plàstica. L'addició d'agents ignífugants disminueix la resistència a l'impacte i la temperatura HDT, sent aquesta la propietat limitant, però no és un impediment per a la seva aplicació en components d'electrònica de consum. La resta de propietats no queden afectades de manera significativa. S'ha pogut aconseguir una formulació de PET amb una categoria V0 lliure d'halogen mitjançant una combinació d'un ignífugant a base de fòsfor i fibres de vidre (figura 0.3-03).

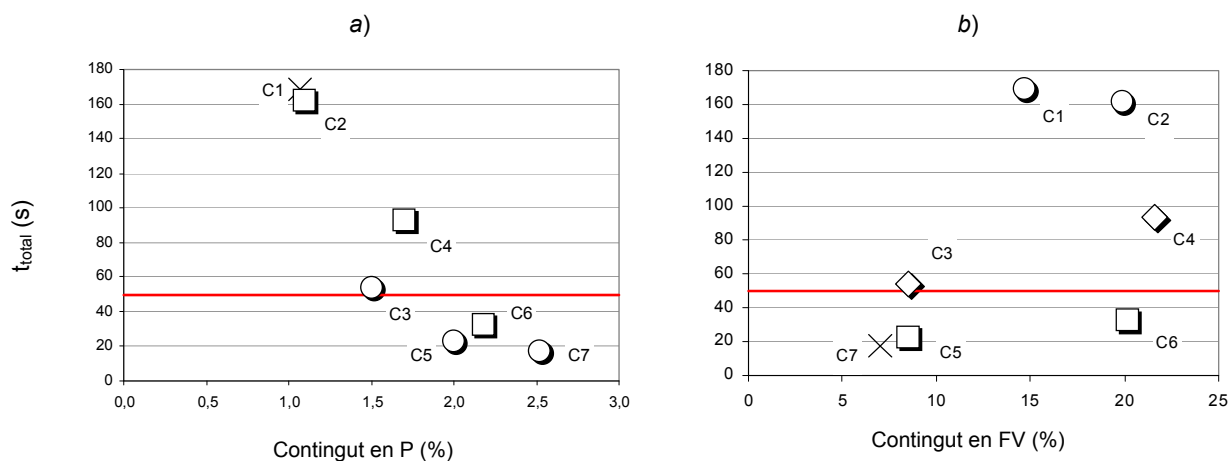


Figura 0.3-03: Temps total de flama (t_{total}) de les formulacions de l'estudi d'optimització. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50$ s).

- a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)
 b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

L'estudi realitzat sobre aquests tres materials reciclats ha permès analitzar els factors que intervenen en l'estudi de plàstics reciclats, conèixer-ne les possibilitats d'aplicació en el cas concret de components d'electrònica de consum i crear les bases per poder establir una metodologia per realitzar futurs estudis d'introducció de materials plàstics reciclats en altres aplicacions tecnològiques.

0.3.5 Aportacions pròpies

Les aportacions pròpies més importants d'aquesta tesi s'exposen a continuació:

- L'estudi de la morfologia dels materials HIPS reciclats per microscòpia MET ha permès determinar la influència de les partícules elastomèriques sobre les propietats mecàniques i tèrmiques.
- S'ha establert una metodologia fiable per a la determinació de la proporció d'ignifugant lliure d'halògens a base de fòsfor en la matriu polimèrica de PPE/HIPS per la tècnica d'espectroscòpia infraroja.
- L'estudi de la influència de la proporció de PPE i HIPS en la matriu polimèrica, juntament amb la proporció d'ignifugant a base de fòsfor lliure d'halògens sobre el comportament a la flama i les propietats mecàniques i tèrmiques d'una mescla de PPE/HIPS reciclat, ha permès determinar el rang de composicions per a les quals s'obté un material de categoria V0 de la norma UL94, apte per a l'aplicació buscada.
- L'estudi de la influència de la combinació de les fibres de vidre i un ignifugant lliure d'halògens a base de fòsfor sobre el comportament a la flama i les propietats mecàniques i tèrmiques d'un PET reciclat, ha permès determinar el rang de composicions per a les quals s'obté un material de categoria V0 de la norma UL94, apte per a l'aplicació buscada.
- L'estudi de la influència de processos successius de transformació sobre les propietats d'un PET carregat amb un 30 % de fibres de vidre ha permès determinar la influència del trencament de les fibres de vidre i de la degradació termomecànica de la matriu polimèrica sobre les propietats del material.

En l'actualitat, l'empresa per a la qual han estat estudiades les aplicacions d'aquest treball de recerca incorpora els materials reciclats en la seva producció i ha rebut diversos premis d'àmbit internacional per l'aplicació de la recerca en la millora del medi ambient.

0.3.6 Referències

- [1] ANARPLA, Boletín 04/2005.
- [2] MasPOCH M. L., Ferrando H. E., Martínez A. B., "Transfer of technology in the field of plastics recycling", Proceedings, Engineering Education in Sustainable Development (EESD), Barcelona, 2004.
- [3] MasPOCH M. L., Ferrando H. E., Gámez R., Bosch F., "Valoració dels principals fluxos de residus plàstics i projectes de R+D adreçats al foment del seu reciclatge", Jornades del Centre Català del Reciclatge, Barcelona, 2000.
- [4] Sánchez-Soto M., Gámez R., Gordillo A., Pagès P., MasPOCH, M. L., "Diseño de una pieza de plástico reciclado: metodología y aplicación - Design of a recycled plastic part: methodology and application", TdD. Temas de diseño, 20, 171-181, 2003.
- [5] MasPOCH M. L., Ferrando H. E., Velasco J. I., "Characterisation of filled an recycled PA6", Macromolecular Symposia, 194, 295-303, 2003.
- [6] GiralDI A. L. F. de M., BartolI J. R., Velasco J. I., Mei L. H. I., "Glass fibre recycled poly(ethylene terephthalate) composites: mechanical and thermal properties", Polymer Testing, 20, 507-512, 2005.
- [7] Sánchez-Soto M., López D., MasPOCH M. L., Santana O. O., "Caracterización mecánica de HDPE reciclado reforzado con talco", VIII Congreso Nacional de Materiales, ISBN: 84-9705-594-2, SPUPV, 2004.
- [8] Ferrando H. E., Bianchetti L., Rodríguez F., Ferrer-Balas D., MasPOCH M. L., "HIPS recyclé pour la fabrication de composants de télévision", Déchets, Sciences et Techniques, 19, 13-16, 2000.
- [9] Aurrekoetxea J., Sarrionandia M. A., Urrutibeascoa I., MasPOCH M. L., "Effects of injection moulding induced morphology on the fracture behavior of virgin and recycled polypropylene", Polymer, 44, 6959-6964, 2003.
- [10] Nebot M., MasPOCH M. L., Cortina J. L., Tartera J., Ferrando H. E., "Estudio granulométrico de un residuo procedente de reciclaje de cables eléctricos", Revista de Plásticos Modernos, 77, 513, 1999.
- [11] Ferrando H. E., Cribier J. F., Vega D., Bosch-Masgrau F., Sánchez-Soto M., MasPOCH M. L. "Recycled PET for the substitution of HIPS in TV components", Polymer Recycling, 6, 4, 1-6, 2001.
- [12] Centro Español de Plásticos (CEP), "El sector de los plásticos", 2005.
- [13] Velasco J. I., MasPOCH M. L., Morhain C., "Ignifugación de polipropileno con aditivos no halogenados", Información Tecnológica, 9(3), 219-222, 1998.
- [14] Velasco J. I., Morhain C., Arencón D., MasPOCH M. L., "Polypropylene filled with flame retardant fillers: mechanical and fracture properties", Macromolecular Symposia, 169, 165-170, 2001.
- [15] MasPOCH M. L., Ferrando H. E., Vega D., Gordillo A., Velasco J. I., Martínez A. B., "The effect of glass fibre and a phosphorous-containing flame retardant on the flammability of recycled PET", Macromolecular Symposia, 221, 175-184, 2005.

0.3.7 Texto en castellano

Justificación

La producción de materiales plásticos ha experimentado un crecimiento espectacular en los últimos años. Actualmente se utilizan en todos los sectores industriales y juegan un papel fundamental en la vida diaria. Esta evolución en la producción y en el consumo de materiales plásticos, junto con el hecho de que una parte importante de su producción se destine a aplicaciones con una vida útil corta o media (menos de 5 años), ha provocado un fuerte crecimiento en la generación de residuos plásticos. Los plásticos representan actualmente solo una pequeña parte del total de residuos sólidos, alrededor de un 11 % en peso en Europa.^[1] Sin embargo, la relación tan elevada volumen-peso en este tipo de residuo hace que su eliminación en los vertederos no sea la más adecuada. Por otro lado, la revalorización de estos residuos por incineración para la obtención de energía conlleva problemas de generación de gases que contribuyen al cambio climático y un cierto rechazo social. Por todo esto, se están destinando grandes esfuerzos al reciclaje y la recuperación de los materiales poliméricos.

La voluntad de reducir y aprovechar los residuos plásticos generados en las industrias, tanto por el impacto que provocan en el medio ambiente como por el coste económico que suponen, está motivando a muchas empresas del sector del plástico a estudiar la viabilidad de recuperar los materiales residuales de los procesos de transformación. Estos materiales presentan, como el material virgen, una ausencia completa de suciedad e impurezas y, por lo tanto, la viabilidad de reciclarlos es muy grande. Otra fuente importante de materiales plásticos reciclados de gran calidad son los que proceden de la recogida selectiva de envases de bebidas postconsumo. Gracias a los adelantos en las tecnologías de separación y tratamiento de los residuos, así como a las políticas de concienciación sobre la separación de los residuos en los hogares, estos materiales se han vuelto muy competitivos en el mercado.

La mayoría de los trabajos de investigación sobre aplicaciones de materiales plásticos reciclados se han centrado en aplicaciones de bajo valor añadido, como films, tuberías, mobiliario urbano, etc. Con esta tesis se ha querido innovar en la investigación de aplicaciones tecnológicas para los materiales reciclados, y concretamente en el sector de la electrónica de consumo.

El Centro Catalán del Plástico (CCP) está situado en una zona donde la actividad económica gira entorno a diversos sectores, entre los cuales destaca el sector de la transformación de plásticos. En este centro tecnológico, el grupo de investigación consolidado de la Generalitat de Catalunya denominado Investigación en Tecnología de Polímeros y Compuestos (ref.: 2001SGR-00429) realiza sus actividades. Este grupo tiene entre sus líneas de investigación el reciclaje de materiales plásticos, orientado hacia la reciclabilidad, la aditivación, la compatibilización de residuos plásticos y el estudio de nuevas aplicaciones. El equipo que trabaja en esta línea ha adquirido conocimiento y metodología en diversos estudios de materiales reciclados

aplicados a la industria de transformación de plásticos,^[2,3] con los materiales PVC,^[4] PA6,^[5] PET,^[6] PEAD,^[7] HIPS,^[8] PP,^[9] y particularmente en aplicaciones en el sector de la electrónica de consumo.^[10,11]

La demanda del sector de la electricidad y la electrónica en España representaba el año 2004 un 4 % de la producción total de la industria transformadora de materiales plásticos, con un consumo real de 155.850 toneladas, y los televisores eran la parte más importante de este consumo (alrededor de un 90 %, seguido de los productos de vídeo y audio).^[12] Entre las piezas susceptibles de ser fabricadas con materiales plásticos reciclados se encuentran las carcasas externas, que tienen como principal función la protección del aparato, y las carcasas internas, que requieren unas propiedades ignífugas determinadas para garantizar la máxima seguridad en la vida útil de los aparatos. En este sentido, el grupo de investigación ha adquirido conocimiento en la ignifugación de los materiales plásticos.^[13,14,15]

La utilización de ignifugantes halogenados se ha extendido mucho gracias a su gran efectividad para parar el proceso de combustión de los materiales plásticos. Sin embargo, esta ventaja ha sido superada por el inconveniente que supone la generación de gases tóxicos y corrosivos que provocan los ignifugantes halogenados mientras actúan en el proceso de ignifugación. Los ignifugantes orgánicos a base de fósforo no producen ninguno de estos problemas y han demostrado una buena efectividad como retardantes de llama para los materiales plásticos, con la formación de una capa carbonizada que actúa de barrera física entre la llama y el sustrato polimérico. Por este motivo se han utilizado únicamente ignifugantes a base de fósforo en esta tesis.

Los materiales poliméricos estudiados han sido tres: el poliestireno antichoque (HIPS), la mezcla de polímeros poli(éter de fenileno) con poliestireno antichoque (PPE/HIPS) y el poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado de botellas postconsumo, para aplicarlos en el sector de la electrónica de consumo, para sustituir total o parcialmente el material virgen.

Los materiales HIPS y la mezcla PPE/HIPS se utilizan habitualmente en la fabricación de productos de electrónica de consumo. Mientras que el HIPS reciclado se encuentra disponible en grandes cantidades, el PPE es un material que escasea como material reciclado. Este factor puede representar un obstáculo a la hora de encontrar materiales reciclados sustitutivos de los materiales vírgenes. Además, el PPE proporciona buenas propiedades ignífugas y por lo tanto, hay que añadir un ignifugante externo, en el caso de reducir o prescindir del PPE.

En esta tesis se han estudiado dos alternativas al uso mayoritario del PPE:

- Reducir la proporción de PPE reciclado en las mezclas PPE/HIPS, con la introducción de un ignifugante externo.
- Sustituir la mezcla PPE/HIPS por un material PET reciclado y aditivado con cargas minerales e ignifugante.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de investigación es la mejora de conocimientos sobre las posibilidades de utilización de plásticos reciclados para aplicaciones tecnológicas.

En el trabajo se han tratado los siguientes dos casos de aplicaciones en el sector de la electrónica de consumo, con los correspondientes objetivos parciales:

- Estudio de la viabilidad de sustitución de los materiales vírgenes HIPS y PPE/HIPS por los mismos materiales de origen reciclado, procedentes de residuos industriales.
 - Determinar para el HIPS los factores que inciden sobre la calidad de los materiales reciclados de partida, especialmente la morfología de las partículas elastoméricas.
 - Estudiar la variación de propiedades de mezclas con diferentes proporciones de material virgen y reciclado.
 - Estudiar la influencia de procesos sucesivos de transformación sobre las propiedades.
 - Estudiar la influencia de la proporción de HIPS, PPE y un ignifugante a base de fósforo y libre de halógenos sobre las propiedades mecánicas, térmicas e ignífugas de las mezclas, para la obtención del grado V0 de la norma UL94.
- Estudio de la viabilidad de sustitución del material virgen PPE/HIPS por el material reciclado PET, procedente de la recogida selectiva de envases de bebidas postconsumo.
 - Determinar los factores que inciden sobre la calidad de los materiales reciclados de partida.
 - Estudiar el efecto de incorporación de cargas minerales e ignifugantes sobre las propiedades mecánicas, térmicas e ignífugas de las mezclas, par la obtención del grado V0 de la norma UL94.
 - Estudiar la influencia de procesos sucesivos de transformación sobre las propiedades de un PET comercial cargado con fibras de vidrio.

Materiales y procedimientos experimentales

Los materiales utilizados para la realización del estudio han sido los siguientes:

- En la primera parte del estudio se han utilizado cuatro muestras de HIPS reciclado y una muestra de PPE/HIPS reciclado, los dos procedentes de residuos industriales, que se han comparado con los materiales vírgenes que han de sustituir. Como aditivo, se ha utilizado un ignifugante a base de fósforo libre de halógenos.
- En la segunda parte del estudio se han utilizado dos muestras de PET reciclado procedente de la recogida selectiva de botellas de bebidas postconsumo y una muestra de PET comercial cargado con 30 % de fibras de vidrio para el estudio de la influencia de procesos sucesivos de transformación. Los aditivos utilizados han sido tres ignifugantes a base de fósforo libres de halógenos, dos tipos de fibras de vidrio y un tipo de microesferas de vidrio.

Para la obtención de las mezclas se ha utilizado, según el caso, una máquina de extrusión mono husillo y una de doble husillo. Las mezclas se han obtenido por dos tipos de procesos: de forma directa, por dosificación de los diferentes componentes, y de forma indirecta, mediante la preparación de mezclas maestras (*masterbatches*), principalmente en el caso de mezclas con ignifugantes y cargas minerales. Las probetas se han obtenido por inyección en molde normalizado (figura 4 de la norma ASTM D-647).

Las técnicas de caracterización fisicoquímicas utilizadas han consistido en el índice de fluidez (MFI), la espectroscopía infrarroja (IR), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), las temperaturas de reblandecimiento (Vicat) i de flexión bajo carga (HDT), la cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la microscopía electrónica de barrido (MEB). Las técnicas de caracterización mecánica han consistido en los ensayos de tracción, flexión e impacto. Finalmente, para la caracterización del grado de ignifugación se han utilizado el ensayo de llama UL94 y el índice límite de oxígeno (LOI).

Resultados

En la primera parte de la tesis se ha desarrollado el estudio de la viabilidad de sustitución de los materiales vírgenes HIPS y PPE/HIPS por los mismos materiales de origen reciclado procedentes de residuos industriales.

El estudio ha consistido, en primer lugar, en analizar la viabilidad de sustitución del material virgen HIPS por el mismo material de origen reciclado. Se han comparado las propiedades mecánicas y térmicas de cuatro materiales HIPS reciclados de partida (HIPS-RA, -RB, -RC i -RD), así como un estudio de la su morfología (figura 0.3-01). Se observan dos tipos de morfologías claramente diferentes.

La calidad de los materiales HIPS reciclados varía notablemente de un proveedor a otro. Se ha seleccionado el material reciclado HIPS-RB como mejor sustituto del HIPS virgen para estudiar la variación de propiedades del material virgen con diferentes proporciones de su reciclado y con procesos sucesivos de transformación (hasta tres procesos). La fluidez del HIPS aumenta con la proporción de material reciclado y con el número de procesos de transformación. La propiedad mecánica más afectada es la resistencia al impacto. Se puede afirmar que el material reciclado escogido puede sustituir totalmente el HIPS virgen en la producción de componentes de electrónica de consumo y ser reciclado hasta tres veces sin que las propiedades se vean afectadas.

En segundo lugar, se ha estudiado el material reciclado PPE/HIPS. Esta mezcla de polímeros se encuentra en menores cantidades que el material anterior, pero tiene un potencial considerable dadas sus importantes aplicaciones tecnológicas. Se han analizado las propiedades mecánicas y térmicas del material reciclado, así como su comportamiento a la llama, con la aditivación previa de un ignifugante libre de halógenos para alcanzar el grado V0 de la norma UL94. Los procesos de extrusión realizados con el perfil de temperaturas presentado en esta tesis no afectan apreciablemente el comportamiento mecánico y térmico de los materiales estudiados. Mediante la adición de un ignifugante a base de fósforo se puede conseguir que la mezcla PPE/HIPS tenga un comportamiento V0 según la norma UL94. Se ha determinado el porcentaje mínimo de ignifugante, y por lo tanto de fósforo (P), para llegar a este comportamiento. Aumentar el contenido de ignifugante en la formulación provoca que el índice de fluidez aumente siguiendo una tendencia cuadrática (figura 0.3-02).

La temperatura de flexión bajo carga HDT y la de reblandecimiento Vicat disminuyen linealmente con el porcentaje de ignifugante, y llegan, para las formulaciones de alto contenido en ignifugante, a valores por debajo de los 60 °C que comprometen el uso del material para componentes electrónicos sometidos a temperaturas de funcionamiento elevadas. Las propiedades mecánicas (tracción, flexión e impacto) disminuyen de manera lineal con el contenido de ignifugante. Las propiedades de la formulación escogida son en general inferiores a las del material virgen que pretenden sustituir. No obstante, se ha comprobado que la mezcla cumple los requisitos técnicos para la aplicación buscada. La mezcla finalmente escogida es económicamente viable según los criterios impuestos por la empresa de componentes de electrónica de consumo.

En la segunda parte de la tesis se ha desarrollado el estudio de la viabilidad de sustitución del material PPE/HIPS virgen por el material reciclado PET procedente de la recogida selectiva de envases de bebidas postconsumo.

La disponibilidad del PET reciclado de botellas postconsumo en cantidad y calidad ha crecido de una manera muy importante en los últimos años, gracias a la consolidación de los programas de recogida selectiva de envases y las tecnologías de separación y limpieza del material reciclado. El estudio ha consistido en analizar la viabilidad de sustitución de un PPE/HIPS virgen por un PET reciclado en piezas de electrónica de consumo. Con este fin, se han analizado las propiedades mecánicas y térmicas del material reciclado, así como su comportamiento a la llama, con la aditivación previa de fibras de vidrio, microesferas de vidrio e ignifugantes libres de halógenos a base de fósforo. Se ha estudiado el efecto sinérgico de los aditivos para alcanzar el grado V0 de la norma UL94. El capítulo dedicado al PET se ha completado con el estudio de la influencia de procesos sucesivos de transformación (hasta a 5 procesos) sobre las propiedades de un PET comercial cargado con el 30 % de fibras de vidrio.

La utilización del PET reciclado procedente de la recogida selectiva de residuos de bebidas postconsumo para aplicaciones tecnológicas requiere un cierto nivel de prestaciones. Las exigencias más importantes son la estabilidad térmica y el comportamiento a la llama, principalmente para aplicaciones en el sector de la electrónica de consumo. La calidad del PET reciclado varía mucho de un proveedor a otro. Es necesario realizar un análisis de los materiales de partida para determinar el material más adecuado. Los procesos de separación, limpieza y secado del PET reciclado se muestran clave para obtener un material con buenas propiedades. En el proceso de combustión del PET, el goteo del material dificulta la obtención del grado V0 de la norma UL94. Añadiendo microesferas de vidrio al PET reciclado no se consigue evitar el goteo. La fibra de vidrio aumenta la cohesión del material, disminuye el efecto de goteo, pero empeora las propiedades ignífugas del material al mejorar la propagación del calor de combustión. Los ignifugantes comerciales a base de fósforo disminuyen la viscosidad del PET, con lo cual aumenta el efecto de goteo. La mejor manera de evitar el goteo durante el ensayo de llama es a través de la adición de fibras de vidrio tratadas con un agente de acoplamiento. En lo que respecta a las propiedades mecánicas, la fibra de vidrio aumenta el módulo de Young, la tensión máxima y la resistencia al impacto del PET, pero a tracción impide la deformación plástica. La adición de agentes ignifugantes disminuye la resistencia al impacto y la temperatura HDT, siendo ésta la propiedad limitante, aunque no representa un impedimento para su aplicación en componentes de electrónica de consumo. El resto de propiedades no quedan afectadas de manera significativa. Se ha podido conseguir una formulación de PET con un grado de ignifugación V0 libre de halógenos mediante una combinación de un ignifugante a base de fósforo y fibras de vidrio (figura 0.3-03).

El estudio realizado sobre estos tres materiales plásticos reciclados ha permitido analizar los factores que intervienen en el estudio de materiales reciclados, conocer las posibilidades de aplicación en el caso concreto de componentes de electrónica de consumo y crear las bases para poder establecer una metodología para realizar futuros estudios de introducción de materiales plásticos reciclados en otras aplicaciones tecnológicas.

Aportaciones propias

Les aportaciones propias más importantes de esta tesis se exponen a continuación:

- El estudio de la morfología de los materiales HIPS reciclados por microscopía MET ha permitido determinar la influencia de las partículas elastoméricas sobre las propiedades mecánicas y térmicas.
- Se ha establecido una metodología fiable para la determinación de la proporción de ignifugante libre de halógenos a base de fósforo en la matriz polimérica de PPE/HIPS por la técnica de espectroscopía infrarroja.
- El estudio de la influencia de la proporción de PPE y HIPS en la matriz polimérica, junto con la proporción de ignifugante a base de fósforo libre de halógenos sobre el comportamiento a la llama y las propiedades mecánicas y térmicas de una mezcla de PPE/HIPS reciclado, ha permitido determinar el rango de composiciones para a las cuales se obtiene un material de grado V0 de la norma UL94, apto para la aplicación buscada.
- El estudio de la influencia de la combinación de las fibras de vidrio y un ignifugante libre de halógenos a base de fósforo sobre el comportamiento a la llama y las propiedades mecánicas y térmicas de un PET reciclado, ha permitido determinar el rango de composiciones para las cuales se obtiene un material de grado V0 de la norma UL94, apto para la aplicación buscada.
- El estudio de la influencia de procesos sucesivos de transformación sobre las propiedades de un PET cargado con 30 % de fibras de vidrio ha permitido determinar la influencia de la rotura de las fibras de vidrio y de la degradación termomecánica de la matriz polimérica sobre las propiedades del material.

En la actualidad, la empresa para la cual se han estudiado las aplicaciones de este trabajo de investigación incorpora los materiales reciclados en la su producción y ha recibido diversos premios de ámbito internacional por la aplicación de la investigación en la mejora del medio ambiente.

Referencias

Ver apartado 0.3.6.

0.4 ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA

El primer capítol (“Introducció teòrica”) presenta un estat de la qüestió i una visió general dels aspectes teòrics més rellevants de la tesi. En una primera part, s’exposa el tema del reciclatge dels materials plàstics, i en una segona part, es presenta una revisió teòrica sobre el comportament a la flama dels materials plàstics.

El segon capítol (“Materials”) descriu el conjunt de materials utilitzats a la tesi. S’hi inclouen els materials polimèrics (HIPS, PPE/HIPS i PET), així com les càrregues minerals i els ignifugants utilitzats. També es descriuen els mètodes de transformació, tant per a l’obtenció de les mescles com per a l’obtenció de les provetes.

El tercer capítol (“Procediments experimentals”) descriu les tècniques de caracterització utilitzades a la tesi: tècniques de caracterització fisicoquímica, mecànica i de comportament a la flama.

El quart capítol (“Resultats i discussió”), que és el més extens, presenta els resultats i les discussions de la tesi, i s’estructura en dos apartats:

El primer apartat (“Estudi del HIPS i el PPE/HIPS”) es dedica a l’estudi de la viabilitat de substitució dels materials verges HIPS i PPE/HIPS pels mateixos materials d’origen reciclat procedents de residus industrials. S’han comparat les propietats mecàniques i tèrmiques de quatre materials reciclats de partida, així com un estudi de la seva morfologia. S’ha escollit el millor material reciclat per estudiar la variació de propietats del material verge amb diferents proporcions del seu reciclat i amb processos successius de transformació (fins a tres processos). Finalment, s’ha estudiat la influència de la proporció de PPE i HIPS en la matriu polimèrica, juntament amb la proporció d’ignifugant a base de fòsfor lliure d’halògens sobre el comportament a la flama i les propietats mecàniques i tèrmiques d’una mescla de PPE/HIPS reciclat, per assolir la categoria V0 de la norma UL94.

El segon apartat (“Estudi del PET”) se centra en l’estudi de la viabilitat de substitució del material verge PPE/HIPS pel material reciclat PET procedent de la recollida selectiva d’envasos de begudes postconsum. A aquest efecte, s’han analitzat les propietats mecàniques i tèrmiques del material reciclat, així com el seu comportament a la flama, amb l’additivació prèvia de fibres de vidre, microesferes de vidre i ignifugants lliures d’halògens. S’ha estudiat l’efecte sinèrgic dels additius anteriors per assolir la categoria V0 de la norma UL94.

El cinquè capítol (“Conclusions”) presenta les conclusions finals de la tesi i les línies de treball futures suggerides.

El sisè capítol (“Referències”) recull les referències bibliogràfiques utilitzades al llarg de tota la memòria.

El setè capítol (“Annexos”) conté els annexos de la memòria: les publicacions derivades de la tesi, la nomenclatura i la llista de figures i taules.

0.5 SUMARI

0	INTRODUCCIÓ GENERAL	5
0.1	AGRAÏMENTS	5
0.2	RESUM BREU	7
0.3	RESUM LLARG	11
0.3.1	Justificació	11
0.3.2	Objectius	13
0.3.3	Materials i procediment experimental	14
0.3.4	Resultats	14
0.3.5	Aportacions pròpies	18
0.3.6	Referències	19
0.3.7	Texto en castellano	20
0.4	ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA	27
0.5	SUMARI	28
1	INTRODUCCIÓ TEÒRICA	35
1.1	El reciclatge dels materials plàstics	35
1.1.1	Producció i consum de plàstics	35
1.1.2	Generació de residus plàstics i el seu reciclatge	36
1.1.3	Reducció i valorització dels residus plàstics	40
1.1.3.1	Modificació del cicle de producció	40
1.1.3.2	El reciclatge o la valorització	41
1.1.4	Factors tècnics, econòmics, socials i legals del reciclatge de plàstics	41
1.1.5	El reciclatge mecànic dels materials termoplàstics	44
1.1.5.1	Mètodes de pretractament	45
1.1.5.2	Mescles de material verge i reciclat	47
1.1.5.3	Processos successius de transformació	48
1.1.5.4	Mecanismes de degradació	48
1.1.6	Oportunitats d'aplicació dels plàstics reciclats mitjançant R+D	49
1.1.7	Mesures per optimitzar el reciclatge de plàstics	51
1.2	El comportament a la flama dels materials plàstics	52
1.2.1	La combustió dels polímers	52
1.2.1.1	El procés de combustió	53
1.2.1.2	La formació de fums	57

1.2.2	Els ignifugants	57
1.2.2.1	Mecanismes per acció química	57
1.2.2.2	Mecanismes per acció física	58
1.2.2.3	Característiques dels ignifugants	59
1.2.3	Acció dels principals ignifugants	60
1.2.3.1	Els ignifugants halogenats	60
1.2.3.2	Els ignifugants a base de fòsfor (P)	61
1.2.3.3	Els ignifugants inorgànics	64
2	MATERIALS	67
2.1	Polímers	67
2.1.1	Poliestirè antixoc (HIPS)	67
2.1.1.1	Descripció.....	67
2.1.1.2	Característiques i propietats	70
2.1.1.3	Reciclatge mecànic i mecanismes de degradació	71
2.1.1.4	Comportament a la flama.....	72
2.1.1.5	Materials utilitzats.....	72
2.1.2	Poli(èter de fenilè) amb poliestirè antixoc (PPE/HIPS)	72
2.1.2.1	Descripció.....	72
2.1.2.2	Característiques i propietats	73
2.1.2.3	Reciclatge mecànic i mecanismes de degradació	75
2.1.2.4	Comportament a la flama.....	75
2.1.2.5	Materials utilitzats.....	75
2.1.3	Poli(tereftalat d'etilè) (PET)	76
2.1.3.1	Descripció.....	76
2.1.3.2	Característiques i propietats	77
2.1.3.3	Reciclatge mecànic i mecanismes de degradació	79
2.1.3.4	Comportament a la flama.....	82
2.1.3.5	Materials utilitzats.....	82
2.2	Càrregues minerals	83
2.2.1	Fibres de vidre (FV)	83
2.2.2	Microesferes de vidre (MV)	84
2.3	Ignifugants	85
2.3.1	Ignifugant per al PPE/HIPS	85
2.3.1.1	Ignifugant Z	85
2.3.2	Ignifugants per al PET	86
2.3.2.1	Ignifugant W	86
2.3.2.2	Ignifugant X	87
2.3.2.3	Ignifugant Y	87

2.4	Obtenció de provetes.....	88
2.4.1	Procés de mescla i preparació de composicions.....	88
2.4.1.1	Descripció de la maquinària.....	88
2.4.1.2	Estudi de l'HIPS i el PPE/HIPS.....	90
2.4.1.3	Estudi del PET.....	97
2.4.2	Injecció de provetes.....	101
2.4.3	Tècniques de trituració.....	102
3	PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS.....	105
3.1	Caracterització fisicoquímica.....	105
3.1.1	Determinació del contingut en pes de càrrega mineral.....	105
3.1.2	Determinació de l'índex de fluïdesa (MFI).....	105
3.1.3	Espectroscòpia infraroja (IR).....	106
3.1.4	Calorimetria diferencial de rastreig (DSC).....	107
3.1.5	Determinació de la temperatura de reblaniment Vicat.....	109
3.1.6	Determinació de la temperatura de flexió sota càrrega (HDT).....	109
3.1.7	Cromatografia de permeació per gel (GPC).....	110
3.1.8	Estudi de la morfologia (MET).....	110
3.1.9	Fractografia (MER).....	111
3.1.10	Determinació de la longitud de les fibres de vidre.....	111
3.2	Caracterització mecànica.....	112
3.2.1	Assaig de tracció.....	112
3.2.2	Assaig de flexió.....	113
3.2.3	Assaig d'impacte.....	113
3.3	Caracterització del comportament a la flama.....	114
3.3.1	Assaig de combustió vertical UL94.....	114
3.3.2	Determinació de l'índex límit d'oxigen (LOI).....	117
4	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	121
4.1	Estudi de l'HIPS i del PPE/HIPS.....	121
4.1.1	Introducció.....	121
4.1.2	Substitució de l'HIPS verge per HIPS reciclat.....	121
4.1.2.1	Introducció.....	121
4.1.2.2	Caracterització dels materials reciclats de partida.....	122
4.1.2.3	Variació de propietats de mesclades d'HIPS verge i reciclat.....	145
4.1.2.4	Influència de processos successius de transformació.....	151
4.1.2.5	Resum.....	158

4.1.3	Substitució del PPE/HIPS verge per PPE/HIPS reciclat	159
4.1.3.1	Introducció.....	159
4.1.3.2	Caracterització dels materials de partida.....	159
4.1.3.3	Variació de propietats de mescles de PPE/HIPS verge i reciclat	160
4.1.3.4	Influència de processos successius de transformació.....	165
4.1.3.5	Resum	171
4.1.4	Substitució del PPE/HIPS verge per formulacions de PPE/HIPS reciclats amb diferents proporcions de HIPS i d'ignífugant	172
4.1.4.1	Introducció.....	172
4.1.4.2	Influència del procés d'extrusió.....	175
4.1.4.3	Comportament a la flama	176
4.1.4.4	Caracterització mecànica.....	182
4.1.4.5	Caracterització tèrmica	188
4.1.4.6	Resum	191
4.1.5	Discussió general sobre l'estudi de l'HIPS i del PPE/HIPS	192
4.2	Estudi del PET	195
4.2.1	Introducció.....	195
4.2.2	Caracterització dels materials reciclats de partida	195
4.2.2.1	Caracterització mecànica.....	197
4.2.2.2	Caracterització tèrmica	199
4.2.2.3	Comportament a la flama	202
4.2.2.4	Resum	203
4.2.3	Efecte de la incorporació de càrregues minerals i ignífugants al PET reciclat.....	204
4.2.3.1	Influència de les fibres de vidre.....	204
4.2.3.2	Descripció dels materials	207
4.2.3.3	Sistema PET + càrregues minerals	207
4.2.3.4	Sistema PET + càrregues minerals + ignífugants.....	212
4.2.3.5	Resum	214
4.2.4	Optimització de les formulacions.....	215
4.2.4.1	Descripció dels materials	215
4.2.4.2	Comportament a la flama	215
4.2.4.3	Caracterització mecànica.....	217
4.2.4.4	Caracterització tèrmica	220
4.2.4.5	Resum	224
4.2.5	Influència de processos successius de transformació	225
4.2.5.1	Descripció dels materials	225
4.2.5.2	Efectes en l'estructura.....	226
4.2.5.3	Efectes en les propietats.....	232
4.2.5.4	Resum	238
4.2.6	Discussió general sobre l'estudi del PET.....	239

5 CONCLUSIONS	241
5.1 Conclusions.....	241
5.2 Línies de treball futures.....	243
6 REFERÈNCIES	245
Referències	245
7 ANNEXOS	257
7.1 Publicacions derivades de la tesi	257
7.2 Nomenclatura.....	261
7.3 Llista de figures	265
7.4 Llista de taules.....	272

1 INTRODUCCIÓ TEÒRICA

1.1 El reciclatge dels materials plàstics

La producció de materials plàstics ha experimentat un creixement espectacular en els darrers anys. Actualment s'utilitzen en tots els sectors industrials i tenen un paper fonamental en la vida diària. Aquesta evolució en la producció i el consum de materials plàstics, juntament amb el fet que una part important de la seva producció es destina a aplicacions amb una vida útil curta o mitjana (menys de 5 anys), ha provocat un fort creixement en la generació de residus plàstics. Els materials plàstics representen entre un 10,6 % i un 11,7 % en pes del total de residus sòlids urbans a Espanya [Institut Cerdà, 2003; ANARPLA, 2005a]. La seva baixa densitat fa que aquest residu sigui molt visible (representa entre un 18 % i un 20 % en volum) i, a causa de la seva elevada resistència a l'envelliment ambiental, es conserven durant molts anys [La Mantia, 2002]. La relació tan elevada volum-pes en aquest tipus de residu fa que la seva eliminació als abocadors no sigui la més adequada; d'altra banda, la revalorització d'aquests residus per incineració per a l'obtenció d'energia comporta problemes de generació de gasos d'efecte hivernacle i un cert rebuig social. Per tot això, actualment s'estan destinant grans esforços al reciclatge i la recuperació dels materials polimèrics.

La voluntat de reduir i aprofitar els residus plàstics generats a les indústries, tant per l'impacte que provoquen sobre el medi ambient com pel cost econòmic que suposen, està motivant moltes empreses del sector del plàstic a estudiar la viabilitat de recuperar els materials residuals dels processos de transformació. Aquests materials presenten, com el material verge, una absència completa de brutícia i impureses i per tant la seva viabilitat de reciclatge és molt gran. Una altra font important de materials plàstics reciclats de gran qualitat són els que provenen de la recollida selectiva d'envasos de begudes postconsum. Gràcies als avenços en les tecnologies de triatge i tractament dels residus, així com a les polítiques de conscienciació sobre la separació dels residus a les llars, aquests materials han esdevingut molt competitius al mercat.

1.1.1 Producció i consum de plàstics

Pràcticament tots els materials plàstics verges es converteixen en residus al final de la seva vida útil. Depenent del tipus de material i de la seva funcionalitat, el cicle de vida del plàstic és diferent. Per exemple, els envasos i els embalatges tenen una vida curta (inferior a 1 any), i en canvi els materials utilitzats en la construcció solen tenir un cicle de vida llarg, entre 15 i 25 anys [ANARPLA, 2001].

A la taula 1.1-01 s'exposen les dades sobre el consum de matèries primeres plàstiques l'any 2004.

Taula 1.1-01: Consum aparent de matèries primeres plàstiques l'any 2004 a Espanya (en tones) [CEP, 2005].

MATERIAL	PRODUCCIÓ	IMPORTACIÓ	EXPORTACIÓ	CONSUM APARENT
Termoplàstics de gran consum	2.369.726	1.844.079	1.150.686	3.063.119
Termostables	731.540	287.142	385.373	633.309
Plàstics tècnics	608.559	333.291	441.242	500.608
Altres plàstics	184.954	151.181	146.363	189.772
TOTAL	3.894.779	2.615.693	2.123.664	4.386.808

A la taula 1.1-01 s'observa que la producció de materials plàstics a Espanya va ser de quasi 3,9 milions de tones. Revisant les dades dels darrers anys, es pot constatar que la producció va ser de 2,5 milions de tones l'any 1994, la qual cosa comporta un increment d'un 56 % en 10 anys [CEP, 2005]. Segons la mateixa font, la producció de plàstics tècnics, objecte d'aquesta tesi, és la que ha experimentat el creixement més important i representava, l'any 2004, un 11,4 % del consum aparent total.

L'important increment de producció dels darrers anys es tradueix en un increment proporcional de la generació de residus plàstics.

1.1.2 Generació de residus plàstics i el seu reciclatge

Existeixen dues categories de residus plàstics: els residus industrials i els residus sòlids urbans (RSU).

En la categoria dels residus industrials s'inclouen els residus procedents dels sectors dels envasos i embalatges, de la construcció, de l'automoció, de l'agricultura, de l'electrònica i del comerç. Aquests residus són els que es poden reciclar en major proporció, ja que són més fàcils de controlar i presenten menys contaminació. Per exemple, el reciclatge dels envasos plàstics d'origen industrial i comercial supera àmpliament el reciclatge dels envasos d'origen domèstic. Efectivament, es recicla el 42 % dels envasos de plàstic d'origen industrial, el 27 % dels envasos d'origen comercial i al voltant del 8 % dels envasos d'origen domèstic [Institut Cerdà, 2003].

Els RSU, també coneguts com a *residus postconsum*, són els que han passat per les mans del consumidor. La generació d'RSU diaris per habitant censat a Espanya ha passat d'1,20 kg l'any 1996 a 1,36 kg el 2003; és a dir que ha experimentat un creixement del 13,8 % (ha arribat a un total de 21.444.705 tones) [ANARPLA, 2005a].

Les taules 1.1-02 i 1.1-03 mostren la distribució dels residus, per sectors de consum i per materials, respectivament, en RSU i industrial, així com les quantitats i percentatges que amb les tecnologies actuals és possible reciclar.

Taula 1.1-02: Potencial de reciclatge per sectors de consum l'any 2000 (en tones) [ANARPLA, 2001].

SECTOR DE CONSUM	RSU	INDUSTRIAL	POTENCIALMENT RECUPERABLE	% POTENC. RECUPERABLE
Envasos i embalatges	803.889	778.808	598.500	37,8
Construcció	0	444.317	35.000	7,8
Automoció	0	313.367	25.500	8,1
Electricitat i electrònica	52.629	197.086	41.000	16,4
Agricultura	0	219.142	39.500	18,0
Altres aplicacions*	115.805	364.919	109.000	22,7
TOTAL	972.323	2.317.639	848.500	25,8

* Mobiliari de la llar, joguines, calçat, oci, etc.

Segons la taula 1.1-02, només una quarta part dels residus plàstics generats són potencialment recuperables. Es pot observar que el sector d'envasos i embalatges és el que presenta, amb un 38 %, el potencial de recuperació més gran. A més, segons una altra font [Institut Cerdà, 2003], aquest sector és el que més productes plàstics produeix (35 % de total) i el que més matèria primera polimèrica consumeix (47 % del total); per tant, és la principal font de plàstic reciclat.

Taula 1.1-03: Potencial de reciclatge per materials l'any 2000 (en tones) [ANARPLA, 2001].

MATERIAL	RSU	INDUSTRIAL	POTENCIALMENT RECUPERABLE	% POTENC. RECUPERABLE
PEBD	139.598	472.502	232.500	38,0
PEAD	305.897	272.128	255.000	44,1
PP	110.420	418.387	94.500	17,9
PVC	104.008	421.872	74.000	14,1
PS	109.293	121.977	41.000	17,7
PET	158.183	28.267	91.500	49,1
Altres	44.924	582.506	67.000	10,7
TOTAL	972.323	2.317.639	848.500	25,8

A la taula 1.1-03 s'observa que els nivells de recuperació potencial dels diferents tipus de plàstic són variables: els plàstics amb un potencial més alt de recuperació són el polietilè de baixa densitat (PEBD) i el polietilè d'alta densitat (PEAD), que són els

principals materials de la categoria d'envasos i embalatges. De la resta de materials destaca el PET, amb un potencial de recuperació que arriba pràcticament al 50 %. Aquest fet explica que s'hagi considerat, en aquesta tesi, la introducció del PET reciclat com a substitut de materials verges.

Segons l'estudi de l'Institut Cerdà, el sistema de gestió dels residus plàstics a Espanya es troba en ple procés de desenvolupament. A finals de l'any 2001, el sistema de recollida selectiva mitjançant contenidors d'envasos cobria les necessitats de prop del 70 % de la població espanyola. Actualment existeixen 130 empreses recicladores de plàstic, amb una capacitat real de producció de 368.668 tones anuals de material reciclat. Els anys vinents s'espera un important increment de l'oferta com a conseqüència del desenvolupament dels sistemes de recuperació, així com del creixement de la indústria transformadora. La demanda es troba encara poc desenvolupada a causa principalment de la inseguretat dels transformadors de plàstic per incorporar material reciclat, així com a l'escassa promoció dels productes reciclats entre els consumidors finals. La indústria del plàstic, actualment en creixement, representa una demanda potencial en el mercat dels plàstics reciclats. Entre els anys 1999 i 2000, el nombre d'instal·lacions es va incrementar en un 4,2 % i es va arribar a prop de 3.900 empreses transformadores que poden ser consumidores potencials de material reciclat [Institut Cerdà, 2003].

Les empreses que es dediquen al reciclatge de plàstics es troben principalment a les comunitats autònomes de Catalunya i València i estan formades per petites i mitjanes empreses. L'associació professional que les agrupa, ANARPLA (Associació Nacional de Recicladores de Plàstic), representa el 70 % de la capacitat de producció de materials plàstics reciclats i agrupa 25 empreses.

Taula 1.1-04: Origen dels materials reciclats per categories (en tones) [ANARPLA, 2001].

CATEGORIA	1999	2000	2001*
Reprocessament de retall net	64.039	63.799	59.896 (15 %)
Films, fundes i sacs	108.185	115.619	123.565 (30 %)
Agrícola	28.021	31.501	35.078 (9 %)
Industrial (postconsum)	46.634	78.740	103.859 (25 %)
RSU	33.825	42.723	62.793 (15 %)
Importacions (saldo net)	17.220	21.967	22.343 (6 %)
TOTAL	297.924	354.349	407.534 (100 %)

* (previsió)

La taula 1.1-04 mostra que la categoria de residus definida com a industrial, en el sentit més ampli, representa el 80 % de l'origen dels materials reciclats.

Taula 1.1-05: Origen dels materials reciclats per materials (en tones) [ANARPLA, 2001].

MATERIAL	1999	2000	2001*
PEBD	144.493	166.547	183.994 (50 %)
PEAD	54.120	71.936	78.097 (21 %)
PP	17.312	20.077	24.849 (7 %)
PVC	20.965	23.411	25.746 (7 %)
PS	14.915	16.407	20.552 (6 %)
PET	3.328	6.494	14.505 (4 %)
Plàstics tècnics	13.842	16.028	19.804 (5 %)
Altres	1.173	1.208	1.121 (0 %)
TOTAL	270.148	322.108	368.668 (100 %)

* (previsió)

La taula 1.1-05 mostra que el PE, en les seves dues variants (PEBD i PEAD), representa el 71 % dels materials reciclats.

Els plàstics reciclats s'utilitzen per a la producció de nombrosos productes en tots els sectors industrials. Als Estats Units es comptabilitzen actualment més de 1.400 productes elaborats amb plàstics reciclats [APC, 2005]. A Catalunya, l'administració autonòmica, a través del Centre Català del Reciclatge (CCR), elabora catàlegs amb els productes disponibles comercialment i elaborats parcialment o totalment amb material reciclat [CCR, 2005].

Taula 1.1-06: Mercats de materials reciclats per categories (en tones) [ANARPLA, 2001].

MERCAT	1999	2000	2001*
Canonades	68.325	84.221	91.399 (25 %)
Bosses i sacs	87.303	104.337	115.688 (31 %)
Ampolles i bidons	19.271	21.018	21.747 (6 %)
Parament	6.720	7.866	9.454 (3 %)
Peces industrials	57.217	68.203	87.333 (24 %)
Altres	31.312	36.463	43.047 (12 %)
TOTAL	270.148	322.108	368.668 (100 %)

* (previsió)

La taula 1.1-06 mostra que més de la meitat dels plàstics reciclats (56 %) es destinen a la fabricació de canonades i bosses.

Posant en comú les dades de generació de residus del material verge, el residu potencialment reciclat i el realment reciclat, s'obtenen les dades de la taula 1.1-07 referides a l'any 2000.

Taula 1.1-07: Potencial de reciclatge i producció (en tones) [ANARPLA, 2001].

MATERIAL	GENERACIÓ DE MATERIAL VERGE	POTENCIAL MENT RECUPERABLE	RECICLAT (BRUT)	% RECICLAT / POTEN. RECICLAB.	% RECICLAT / MATERIAL VERGE
PEBD	612.100	232.500	188.702	71,6	27,2
PEAD	578.025	255.000	77.246	28,2	12,4
PP	528.807	94.500	23.780	21,2	3,8
PVC	525.880	74.000	22.175	31,6	4,5
PS	231.270	41.000	16.694	40,0	7,1
PET	186.450	91.500	8.135	7,1	3,5
Altres	627.430	67.000	17.617	25,7	2,7
TOTAL	3.289.962	848.500	354.349	38,0	9,8

Les dades de la taula 1.1-07 mostren que, tret del PEBD, que ha arribat al seu sostre de reciclabilitat, la resta de materials encara tenen un potencial considerable, i destaca el PET com a material amb el potencial més gran.

Un dels problemes més importants que tenen les empreses recicladores espanyoles és l'escassetat de materials per reciclar, i l'origen del problema rau en part en les exportacions incontrolades a països extracomunitaris, especialment la Xina (60 % del total). Aquestes exportacions es van incrementar un 1.300 % del 2002 al 2004, i van arribar a la xifra de 37.000 tones [ANARPLA, 2005].

Cal tenir present les valuoses oportunitats de reciclatge que es presentaran en el futur. El reciclatge mecànic no és necessàriament el camí més adequat des del punt de vista ambiental i econòmic. Per exemple, diversos autors han estudiat l'ús de residus de PET per al reforç del formigó [Powers, 1994; Rebeiz, 1995; Karger-Kocsis, 2005].

1.1.3 Reducció i valorització dels residus plàstics

Per reduir els residus plàstics es presenten principalment dues alternatives:

1.1.3.1 Modificació del cicle de producció

- **Reducció en origen**

Amb el temps, les empreses han anat disminuint el consum de matèria primera en la fabricació de productes plàstics mitjançant innovacions en el disseny i la utilització de polímers que proporcionin les propietats necessàries amb el consum mínim de material. Un bon exemple són els envasos d'aliments que, gràcies a les estructures multicapa i les tècniques de transformació, han vist reduïda significativament la quantitat de material per envàs [Papaspyrides, 1996].

- **Tecnologies netes de fabricació**

La utilització de tecnologies de fabricació que generen una quantitat mínima de residus és també un factor determinant per a la reducció dels residus plàstics. El disseny dels processos de transformació i dels motlles es realitzen cada cop més seguint el criteri d'estalvi de matèria primera.

1.1.3.2 **El reciclatge o la valorització**

Es diferencien principalment tres tipus de reciclatge:

- Reciclatge mecànic (reciclatge primari i secundari): el plàstic es tritura i es torna a processar per produir una nova peça que pot ser la mateixa peça original o una altra de diferent. El terme *reciclatge primari* s'utilitza per descriure el procés de recuperació dels residus generats per les indústries durant els processos de transformació i que s'utilitzen generalment per a la mateixa aplicació. El terme *reciclatge secundari* es fa servir per descriure el procés de recuperació dels plàstics procedents de residus postconsum obtinguts via recollida selectiva.
- Reciclatge químic (o recuperació dels constituents inicials): es coneix també com a *reciclatge terciari* o *feedstock recycling*. El reciclatge químic és la transformació dels residus plàstics en molècules més petites o en monòmers que permeten la separació de les impureses i la seva aplicació per produir de nou el polímer. Els processos que s'engloben dins d'aquest concepte són la piròlisi, la hidròlisi i l'hidrocraqueig. Aquest tipus de reciclatge existeix a Espanya, però encara és molt incipient. A Europa només es desenvolupa de manera massiva a Alemanya.
- Reciclatge tèrmic (o recuperació energètica): es coneix també com a *reciclatge quaternari*. Els polímers, com a productes procedents del petroli, emmagatzemen una important quantitat d'energia que s'allibera durant la seva combustió. Depenent de la capacitat calorífica dels residus plàstics, s'estima que es pot recuperar per incineració una mitjana de 35 MJ/kg [Goodship, 2001].

1.1.4 **Factors tècnics, econòmics, socials i legals del reciclatge de plàstics**

Existeixen diversos factors que afecten el procés de reciclatge dels materials plàstics i que incideixen sobre la viabilitat de la seva recuperació. Des del punt de vista tècnic, es poden destacar els factors següents:

- Degradació durant la vida útil del producte i el procés de transformació
- Incompatibilitat entre els plàstics
- Presència d'impureses

A diferència dels metalls, on tècnicament no existeixen diferències entre el material verge i el material reciclat [Villalba, 2002], en el camp del reciclatge dels materials plàstics sí que hi ha una competència directa entre els dos materials, tant pel que fa als preus com a les característiques tècniques.

Des del punt de vista econòmic, el preu dels materials plàstics és variable i depèn principalment de dos factors. En primer lloc, intervé de manera rellevant el preu de la matèria primera, és a dir, el petroli. L'increment del preu del petroli comporta un increment proporcional de tots els materials plàstics, i això és degut a causes conjunturals (conflictes polítics, catàstrofes naturals) o estructurals (esgotament de les reserves petrolíferes). En segon lloc, influeixen en el preu els factors de producció del plàstic: energia necessària, dificultat de síntesi, capacitat de producció, etc.

Ha existit fins ara una creença generalitzada segons la qual un transformador de plàstics considerarà l'ús de plàstic reciclat sempre que el preu del plàstic reciclat sigui un 20 % inferior al del plàstic verge. Aquest preu més baix permet compensar les possibles dificultats subjectives que comporta la seva transformació. Quan el preu del material reciclat es troba per sota del 30 %, com ha estat el cas del PET, aleshores el seu ús s'estén a gran escala i la demanda creix [Bisio, 1995].

La taula 1.1-08 mostra una comparació entre els preus dels materials verges i reciclats dels plàstics més representatius.

Taula 1.1-08: Comparació de preus de materials plàstics verges i reciclats [ANARPLA, 2005b].

MATERIAL	VERGE		RECICLAT		DIFERÈNCIA %
	Grau	Preu (€/kg)	Grau	Preu (€/kg)	
PE	Lineal octè	0,97	Natural	0,75	-22,7
	Primera	0,85	Color	0,63	-25,9
	Injecció	0,78	Negre	0,63	-19,2
PP	Homopolímer	0,85	Natural	0,77	-09,4
	Copolímer	0,90	Negre	0,60	-33,3
HIPS	Alt impacte	1,05	Blanc	0,81	-22,9
	Cristall	1,00	Negre	0,74	-26,0

Els plàstics tècnics com ara el PET i el PPE (o les PA, PC, PMMA, etc.) representen només una petita part del mercat (<4 % de la producció de plàstics). Tenen, però, una gran rellevància per al reciclatge, ja que aquests materials són comparativament de molt valor afegit en alguns sectors específics, com en l'automoció i l'electrònica.

Des del punt de vista social, és necessari incrementar la percepció positiva de l'ús de materials reciclats en els productes de consum perquè esdevingui un valor afegit que intervingui en l'opció de compra dels consumidors.

Des del punt de vista legal, actualment existeix un marc legal que influeix directament o indirectament en el desenvolupament del mercat de materials plàstics reciclats:

- Àmbit europeu: Directiva comunitària 94/62/CE, de 20 de desembre de 1994, d'envasos i residus d'envasos. Els objectius establerts per als envasos plàstics són d'una taxa de reciclatge del 20 % el 2006 i el 60 % el 2011 (incloent-hi el reciclatge mecànic i químic).
- Àmbit nacional:
 - Llei 11/1997, de 24 d'abril, d'envasos i residus d'envasos, la qual es desplega i executa mitjançant el Reial decret 782/1998, de 30 d'abril. Amb aquests mecanismes legals s'estableixen els objectius específics per a l'any 2001 de reciclatge de materials. Per als plàstics, igual que per a la resta de materials, l'objectiu era del 10 % l'any 2000 i el 15 % l'any 2001. Espanya va assolir el 19 % de reciclatge l'any 2001, amb la qual cosa superava en 4 punts l'objectiu legal [Cicloplast, 2003].
 - Reial Decret 208/2005, de 25 de febrer, sobre aparells elèctrics i electrònics i la gestió dels seus residus. Estableix, entre altres coses, les mesures per a prevenir la generació de residus d'aparells elèctrics i electrònics (RAEE) i reduir la perillositat dels seus components, així com regular la seva gestió per a millorar la protecció del medi ambient i d'aquesta forma, millorar també el comportament ambiental de tots els agents implicats en el cicle de vida d'un aparell elèctric i/o electrònic.

Actualment, el Comitè Europeu de Normalització (CEN) està promovent l'elaboració de normes específiques per al desenvolupament d'estàndards relacionats amb el reciclatge de plàstics [CEN, 2006]. L'objectiu és descriure els procediments necessaris per permetre la traçabilitat dels plàstics reciclats, i així conèixer-ne la qualitat per a la seva millor acceptació en el mercat de transformació de plàstics. Per garantir la traçabilitat, el proveïdor de plàstic reciclat ha de registrar les dades referides a tots els processos previs al lliurament del material, des de la recollida selectiva fins al control de qualitat final.

Alguns dels factors que poden millorar les possibilitats del reciclatge dels materials plàstics són els següents:

- Disminució del cost de les tecnologies de reciclatge, gràcies a l'augment de l'escala de les operacions i l'augment de l'automatització.
- Millora del marge de beneficis sobre el preu dels productes reciclats, a causa de l'increment del preu del petroli.
- Increment de les taxes que reflecteixen les externalitats ambientals dels abocadors i la incineració.
- Increment de la recerca per part de les empreses en la tecnologia del reciclatge, que redueixi els costos i augmenti el valor dels productes reciclats.
- Increment de la pressió social i de les accions dels governs.

Un estudi del grup del Prof. Espiell, de la Universitat de Barcelona [Villalba, 2002], ha proposat un mètode per quantificar la reciclabilitat dels materials. Es defineix la reciclabilitat com l'habilitat d'un material per recuperar les propietats que tenia en el

seu estat verge, abans de ser processat per a una aplicació determinada. L'índex de reciclabilitat es determina a través de la devaluació del material durant el seu ús inicial, valor que s'obté per la pèrdua del valor econòmic del material. A diferència dels metalls, que tenen un índex de reciclabilitat proper a 1, els materials plàstics tenen un índex de reciclabilitat, que pot variar considerablement: PP: 0,95; HDPE: 0,70 i PET: 0,50. Les causes d'aquestes variacions rauen en diversos factors: el cost de la matèria primera verge, la baixa qualitat del material reciclat degut a la manca de programes adequats de valorització de residus plàstics, etc.

1.1.5 El reciclatge mecànic dels materials termoplàstics

Els arguments principals a favor del reciclatge mecànic dels plàstics es basen en el fet que s'inverteix una quantitat considerable d'energia en la fabricació de la matèria primera polimèrica. Els materials reciclats tenen, seguint aquest argument, una energia acumulada que els dóna un valor afegit considerable. En els processos de transformació per injecció de materials termoplàstics, és una pràctica habitual reciclar les colades i les peces defectuoses en la mateixa planta de producció. Aquest procés es coneix com a *reciclatge intern* o *recuperació* i es realitza principalment de manera automatitzada directament en la màquina d'injecció.

En el cas de la recuperació de residus plàstics postconsum per a la injecció de peces, es requereixen uns processos de rentatge i separació per tipus de materials més exhaustius. La complexitat del tractament d'aquests residus depèn de cada cas.

El reciclatge mecànic està enfocat principalment cap als termoplàstics, pel fet de presentar una estructura no reticulada. Aquests representen el 75 % del mercat dels plàstics. En el cas d'aquesta tesi, tots els materials polimèrics estudiats són termoplàstics.

Perquè el procés de reciclatge mecànic pugui ser viable, els termoplàstics han de complir les condicions següents [ANARPLA, 2001]:

- Recollida en quantitats suficients per a la seva viabilitat industrial i econòmica.
- Disseny de components que tinguin un fàcil desballestament o que estiguin compostos d'un sol material (ecodisseny).
- Absència de materials o partícules estranyes que puguin fer malbé els aparells de transformació o que interfereixin en les característiques físiques del producte.
- Que les propietats no hagin quedat excessivament afectades durant els processos de transformació o durant la seva vida útil.

1.1.5.1 Mètodes de pretractament

El procés de reciclatge de plàstics passa moltes etapes, que depenen en part de l'origen del material que es vol reciclar. En el cas de la recuperació dels plàstics presents en la recollida selectiva, són necessàries unes etapes de separació dels diferents grups de materials polimèrics per aïllar el material desitjat. Els mètodes de separació emprats més habitualment són el mètode per flotació, per hidrocicló i per centrifugació. Altres mètodes encara en fase experimental són els de dissolució selectiva, separació electrostàtica, separació per làser o separació espectroscòpica [Lee, 2002; Inada, 2001].

Un cop es disposa del material polimèric desitjat, és necessària l'adequació del residu amb l'objectiu d'obtenir un material amb una elevada qualitat. Es poden distingir dues etapes principals de tractament [Bürkle, 1995]:

- Purificació: trituració, separació de les partícules metàl·liques, rentatge i assecatge.
- Mescla: modificació física, modificació per additius, mescla física, extrusió (plastificació, homogeneïtzació i desgasificació).

Amb la combinació d'aquests dos tractaments, el material resultant pot ser pràcticament equivalent al material verge.

A continuació es detallen les etapes més importants.

- **Separació de les partícules metàl·liques**

La detecció i separació de les partícules metàl·liques presents en els residus plàstics que s'han de reciclar és una etapa molt important per evitar possibles danys en les màquines utilitzades en el procés de reciclatge, així com per millorar la qualitat del material reciclat. Els mètodes de separació més utilitzats són els detectors i separadors de metalls inductius.

- **Trituració**

La trituració és un procés en el qual es dona al plàstic una forma i mida compatibles amb els processos de transformació que s'utilitzaran posteriorment. Aquesta operació es pot dur a terme amb molins, guillotines o altres aparells semblants.

- **Rentatge**

És un procés imprescindible en el reciclatge de materials plàstics, on la matèria primera que es transforma prové, en alguns casos, de residus postconsum i presenta nombroses impureses adherides. Per aquesta raó, l'efectivitat del rentatge del residu influeix de manera important en la qualitat final del material reciclat, així com en el funcionament de tots els processos de transformació utilitzats durant el procés de reciclatge. Com més impureses hi hagi, més problemes i aturades tècniques es produiran, amb el consegüent alentiment i encariment del procés.

Generalment, el procés de rentatge més habitual es realitza amb aigua, tot i que també es poden fer servir mètodes per aire o altres substàncies. Aquest procés es pot integrar durant les etapes de separació o trituració.

- **Modificació física (mescles)**

En alguns casos en què no sigui econòmicament viable la separació de dos o més polímers, és interessant estudiar la possibilitat de crear una mescla o aliatge de polímers que pugui tenir unes bones propietats mecàniques. En els casos de mescles incompatibles, cal fer servir un agent compatibilitzant que garanteixi la cohesió desitjada. Amb aquesta tècnica s'aconsegueix un triple objectiu:

- Simplificar l'etapa de separació dels residus: només cal separar aquells materials que no intervinguin en l'aliatge.
- Unificar els sistemes de tractament i transformació: menys materials per tractar separatament i major viabilitat del reciclatge.
- Millorar la competitivitat del producte: els aliatges obtinguts són materials nous que poden tenir propietats millors que les dels components per separat i poden competir directament amb els materials verges.

- **Modificació per additius**

La incorporació d'additius als plàstics és una pràctica habitual i necessària, que té com a objectiu millorar-ne les propietats i la processabilitat.

A la taula 1.1-09 es descriuen els principals additius utilitzats en la transformació dels plàstics, així com l'efecte que produeixen.

Taula 1.1-09: Principals tipus d'additius i els seus efectes [La Mantia, 2002].

TIPUS D'ADDITIUS	EFFECTE
Antioxidants	Prevenició de reaccions de degradació per oxidació
Lubricants	Modificació de les propietats de transformació en l'etapa de plastificació
Ignifugants	Millora de les propietats de resistència a la flama
Càrregues	Augment del mòdul d'elasticitat i disminució del preu
Pigments	Modificació del color
Plastificants	Augment de la fluïdesa
Nucleants	Facilitació de la cristal·linitat
Modificadors d'impacte	Augment de la resistència a l'impacte
Agents d'acoblament	Millora de l'adhesió d'una segona fase a la matriu polimèrica

Com a exemple d'aplicació d'additius, la fabricació de canonades a partir de plàstics procedents de films d'emalatge requereix l'addició d'antioxidants, càrregues minerals i modificadors d'impacte [Tzankova, 1997].

- **Mescla física**

L'objectiu de l'etapa de mescla física és garantir l'homogeneïtat permanent del material, per evitar segregacions dels seus components en etapes posteriors. Aquesta etapa permet també distribuir de manera homogènia els additius que s'hagin introduït, així com els components, en el cas dels aliatges de polímers.

- **Extrusió (plastificació, homogeneïtzació i desgasificació)**

En aquesta etapa, el material reciclat és extrudit per assegurar la màxima homogeneïtat del material, que un cop granulat està preparat per ser transformat directament o mesclat amb material verge.

1.1.5.2 Mescles de material verge i reciclat

Una de les tècniques de reciclatge habituals és la mescla de material verge amb el mateix material d'origen reciclat per obtenir un producte amb propietats satisfactòries. Aquestes mescles es poden anomenar *homopolímers* o *monopolímers*. Si bé La Mantia fa servir el terme *homopolímers* [La Mantia, 2002], en aquesta tesi es prefereix emprar el terme *monopolímers* per no confondre'l amb el terme contraposat a *copolímer*. La pràctica de mesclar material verge amb reciclat és habitual en la indústria, on els plàstics procedents de residus del procés d'injecció són triturats i incorporats de nou en l'alimentació de les màquines d'injecció juntament amb el material verge. El principal problema d'aquesta pràctica consisteix a trobar la proporció adequada de polímer reciclat que es pot mesclar amb el material verge, per obtenir un material que no mostri variacions significatives de les seves propietats respecte del material verge [Scaffaro, 2002].

Depenent del material i de l'aplicació, es considera que en general es pot afegir entre un 15 % i un 30 % de material reciclat al material verge sense que les propietats mecàniques quedin afectades de manera important [Michaeli, 1998].

Encara que els dos components de la mescla siguin el mateix polímer (verge i reciclat), les propietats reològiques i mecàniques del material no obeeixen sempre a una regla d'additivació i les propietats de la mescla es troben, en general, per sota de les que es podien preveure a partir de la llei de mescles. En alguns casos es poden trobar fins i tot mínims en les corbes de propietats per contingut en material reciclat. Aquest comportament acostuma a ser el resultat de dos factors: primer, els materials verge i reciclat poden tenir diferents pesos moleculars i/o estructures moleculars [La Mantia, 1997; Marrone, 1996a; Marrone, 1996b; Scheirs, 1998]; segon, es poden produir canvis en l'estructura cristal·lina de les macromolècules [Albano, 1998a; Albano, 1998b]. Addicionalment, els fenòmens de degradació presents en el material reciclat resulten sovint en la formació de grups funcionals nous que poden modificar de manera important la miscibilitat i consegüentment totes les propietats d'aquestes mescles.

En un estudi realitzat al Centre Català del Plàstic amb PA6 es va observar la presència de mínims en les propietats de tracció i flexió per a mescles properes al 50 % de reciclat [Maspoch, 2003].

Alguns estudis han mostrat la possibilitat d'utilitzar models matemàtics per predir les propietats de les mescles en funció de la proporció de material reciclat [Bernardo, 1996; Tall, 1998].

1.1.5.3 Processos successius de transformació

El reciclatge de polímers homogenis és relativament senzill, sempre que la seva estructura es mantingui i no es produeixin degradacions significatives durant la seva vida útil i durant els processos de transformació. Efectivament, els fenòmens de degradació que provoquen una disminució del pes molecular, la formació d'entrecreuaments i altres grups funcionals, comporten un important empitjorament de totes les propietats físiques del polímer com a conseqüència dels canvis estructurals i morfològics. Mentre que els materials reciclats que mantenen les seves propietats poden ser utilitzats per a aplicacions similars al polímer verge, els materials reciclats amb pitjors propietats tenen menor valor afegir i només es poden utilitzar per a aplicacions en què les propietats específiques són inferiors a les del material verge.

Un dels reptes més importants del reciclatge mecànic dels materials plàstics és, per tant, evitar majors degradacions de l'estructura del polímer durant els processos de transformació i el progressiu empitjorament de les propietats del material final. Aquests resultats es poden obtenir mitjançant una correcta elecció de les màquines i condicions de transformació, així com mitjançant l'addició d'estabilitzants i altres additius adequats, abans de cada procés de transformació.

1.1.5.4 Mecanismes de degradació

El reciclatge dels materials plàstics queda limitat sovint per la degradació que experimenten durant els processos de transformació. Els efectes de la degradació impliquen principalment una disminució de les propietats mecàniques, defectes superficials, una inestabilitat durant el procés de transformació i un increment dels costos de control de qualitat.

Els polímers, durant els processos de reciclatge, experimenten canvis en l'estructura i, en alguns casos, en la morfologia. Els canvis en l'estructura consisteixen generalment en una disminució de la longitud de cadena, la formació d'estructures entrecruades, la formació de connexions de cadena i la formació de grups funcionals. Aquests canvis es tradueixen, en els casos de polímers semicristal·lins, en variacions de la cristal·linitat, induïdes principalment per les variacions del pes molecular. Les sol·licitacions termomecàniques, la presència d'oxigen, la presència d'humitat o altres molècules petites durant el procés de transformació són responsables d'aquestes modificacions. Els canvis en la morfologia consisteixen en variacions de la segona fase present en el polímer, com ara trencament de les fibres de vidre d'un polímer carregat

o modificacions en la disposició de partícules elastomèriques d'un poliestirè antixoc, entre altres.

Ambdós canvis en l'estructura i en la morfologia comporten canvis substancials en moltes propietats, particularment les propietats reològiques, mecàniques i l'estabilitat tèrmica. El nivell de degradació i, per consegüent, la deterioració del material reciclat depenen del nombre de processos de transformació del polímer reciclat de partida.

Es coneixen quatre mecanismes principals de degradació que tenen lloc durant el procés de transformació: degradació tèrmica, mecànica, química i oxidativa [Paci, 1999].

- La degradació tèrmica en els polímers succeeix a elevades temperatures.
- La degradació mecànica és deguda a una excessiva cisalla entre el polímer i la superfície interior de la màquina de transformació.
- La degradació química és causada per una reacció entre el polímer i un agent químic.
- La degradació oxidativa apareix com a resultat de la presència de calor, oxigen i sol·licitacions mecàniques.

Una de les maneres més fàcils d'avaluar la degradació dels plàstics és l'assaig d'índex de fluïdesa (MFI). Les variacions de l'MFI permeten estudiar la magnitud de la degradació tèrmica i mecànica dels materials plàstics, com ara els processos de trencament de cadenes o entrecreuaments. Aquesta mesura és un bon indicador dels efectes del procés de transformació al llarg de la història d'un polímer [Fann, 1996]. Per obtenir informació més precisa i completa sobre la degradació d'un polímer s'utilitza la tècnica FTIR, que permet determinar de manera qualitativa i quantitativa l'aparició de nous grups funcionals [Eguiazábal, 1995].

Els polímers carregats presenten una cinètica de degradació termomecànica més ràpida que la del mateix polímer sense càrregues. La cinètica de degradació augmenta amb el contingut en càrrega a causa de l'increment de la viscositat i, per tant, de les tensions termomecàniques que actuen en el polímer en estat fos [La Mantia, 2003].

1.1.6 Oportunitats d'aplicació dels plàstics reciclats mitjançant R+D

En aquest apartat s'han identificat oportunitats de recerca i desenvolupament per potenciar l'aplicació de materials reciclats.

Les següents necessitats en R+D s'han concretat a partir d'un estudi realitzat per un equip d'experts especialistes en el tema del reciclatge dels plàstics [Bisio, 1995]. L'ordre en què s'enumeren les diferents àrees de recerca correspon al grau de prioritat tenint en compte l'impacte ambiental beneficiós que se'n deriva. No s'han considerat els processos de valorització dels plàstics via reciclatge químic i tèrmic.

- **Separació i classificació**

Aquesta àrea de recerca cobreix tots els processos realitzats sobre un material plàstic després d'un procés de recollida selectiva i abans de ser transformat en un granulat llest per fer un altre producte. Entre aquests processos s'inclouen el desballestament, si el plàstic forma part d'un conjunt de diferents materials (ampolla amb etiqueta, cable elèctric, peça d'automòbil, etc.), preparació (tritració, rentatge, etc.) i, finalment, purificació (separació del polímer d'altres materials, com ara additius, contaminants, etc.).

- Separació polímer/polímer
- Separació polímer/no-polímer
- Processos de desballestament

- **Mètodes i aparells d'anàlisi**

Els mètodes actuals d'anàlisi de polímers són suficients per identificar els diferents polímers presents en els residus. Tanmateix, hi ha una necessitat important d'aparells que puguin fer aquesta classificació a les mateixes plantes de triatge o producció, a altes velocitats, en continu i a un cost baix, que proveeixin informació qualitativa i quantitativa.

- Tècniques d'anàlisi per a mescles de polímers
- Tècniques d'anàlisi per a components no polimèrics i contaminants específics
- Marcadors
- Aparells per identificar un tipus de polímer en aplicacions concretes

- **Compatibilització**

La compatibilització consisteix a tractar una determinada mescla de polímers que no mostra cap utilitat interessant a causa d'una important separació de fases, per transformar-lo en un material amb millors propietats. Aquesta millora s'aconsegueix mitjançant un procés físic amb la incorporació d'additius o via processos químics sobre la mescla.

- Compatibilització amb additius
- Compatibilització a través del procés de transformació

- **Noves aplicacions**

El millor resultat que es podria aconseguir en aquesta àrea és la recerca de nous mercats per a grans quantitats de polímer reciclat a un cost competitiu. Per ser interessant, una nova aplicació per a plàstics reciclats ha de complir els requisits següents:

- Ser capaç d'absorbir un volum important de plàstics a baix cost.

- Comportar un estalvi energètic significatiu en forma de reducció en la importació de petroli.

1.1.7 Mesures per optimitzar el reciclatge de plàstics

A continuació es detallen a la taula 1.1-10 les mesures que cal tenir en compte en tot el procés de desenvolupament d'un producte per afavorir-ne el reciclatge posterior.

Taula 1.1-10: Mesures per optimitzar el reciclatge dels materials plàstics [Brandrup, 1995].

MESURES PER OPTIMITZAR EL RECICLATGE	ETAPA EN EL DESENVOLUPAMENT DEL PRODUCTE	EFFECTE EN EL RECICLATGE
Minimització de material	Elecció material Disseny	Minimitza residus
Preferència pels termoplàstics	Elecció material	Possibilita el reciclatge
Preferència per macroestructures homogènies	Elecció material	Possibilita el reciclatge
Caracterització del material	Elecció material Disseny	Optimitza el desballestament i la classificació
Volums i espessors petits	Disseny	Minimització de residus Optimitza el desballestament i la classificació
Reforç sense càrregues minerals	Disseny	Possibilita el reciclatge
Aplicació d'unions lineals en lloc de superficials	Disseny Procés de transformació Aplicació	Optimitza el desballestament i la classificació
El procés de transformació s'adapta al material i no a l'inrevés	Disseny Aplicació	Optimitza el desballestament i la classificació
Optimització del procés de transformació per minimitzar la degradació	Procés de transformació	Possibilita el reciclatge
Minimització dels residus del procés de transformació	Procés de transformació	Minimitza residus
Possibilitar la separació i el desballestament en peces i materials	Aplicació	Minimitza residus Optimitza el desballestament i la classificació Reutilitza les peces
Definició o delimitació de peces i zones amb tensions internes altes i baixes	Aplicació	Minimitza residus Optimitza el desballestament i la classificació
Definició i delimitació de peces contaminades o defectuoses	Aplicació	Minimitza residus Possibilita el reprocessament i la reutilització per separat

1.2 El comportament a la flama dels materials plàstics

Els materials plàstics que ja s'usen com a substituïts d'altres materials en sectors com la construcció, l'electrònica i l'automoció, són altament inflamables en presència d'una font de temperatura i oxigen.

Actualment la preocupació per la seguretat de les vides humanes i l'interès per evitar l'aparició de foc han conduït a l'avaluació comparativa entre materials que presenten propietats ignífugues diferents. Els resultats indiquen que la presència d'ignífugant comporta una reducció de la calor despresa, un augment en els temps d'evacuació, una producció menor de productes de combustió tòxics i fums i un menor consum de material.

Aquests materials plàstics que contenen additius ignífugants han de complir els assaigs d'inflamabilitat específics regulats per l'Administració i la indústria de materials plàstics. Aquests assaigs es basen a controlar aspectes com el temps de combustió de la flama, la velocitat de propagació de la flama i la toxicitat dels fums [Barrales, 1998; Glächter, 1993].

1.2.1 La combustió dels polímers

Els polímers estan compostos principalment d'àtoms de carboni i hidrogen, i per tant són excel·lents combustibles. En la reacció de combustió intervenen, en presència d'una font d'energia, dos elements: els combustibles (reactius reductors) i els comburents (reactius oxidants). El comburent és generalment l'oxigen present en l'aire. Aquest procés és complex i fa intervenir diverses reaccions, així com etapes de transport, en fase sòlida, en fase vapor o en la interfase de les dues. La temperatura del material augmenta en relació amb la font de calor, la qual cosa porta a uns trencaments de cadenes en el polímer. La fracció volàtil d'aquests fragments es difon cap a l'aire i crea així una mescla gasosa inflamable. El temps de vida del cicle de combustió depèn de la quantitat de calor alliberada en el moment de la combustió dels gasos i de si és suficientment important per induir noves reaccions de descomposició en fase sòlida i produir més combustible per mantenir així el cicle de combustió (figura 1.2-01).

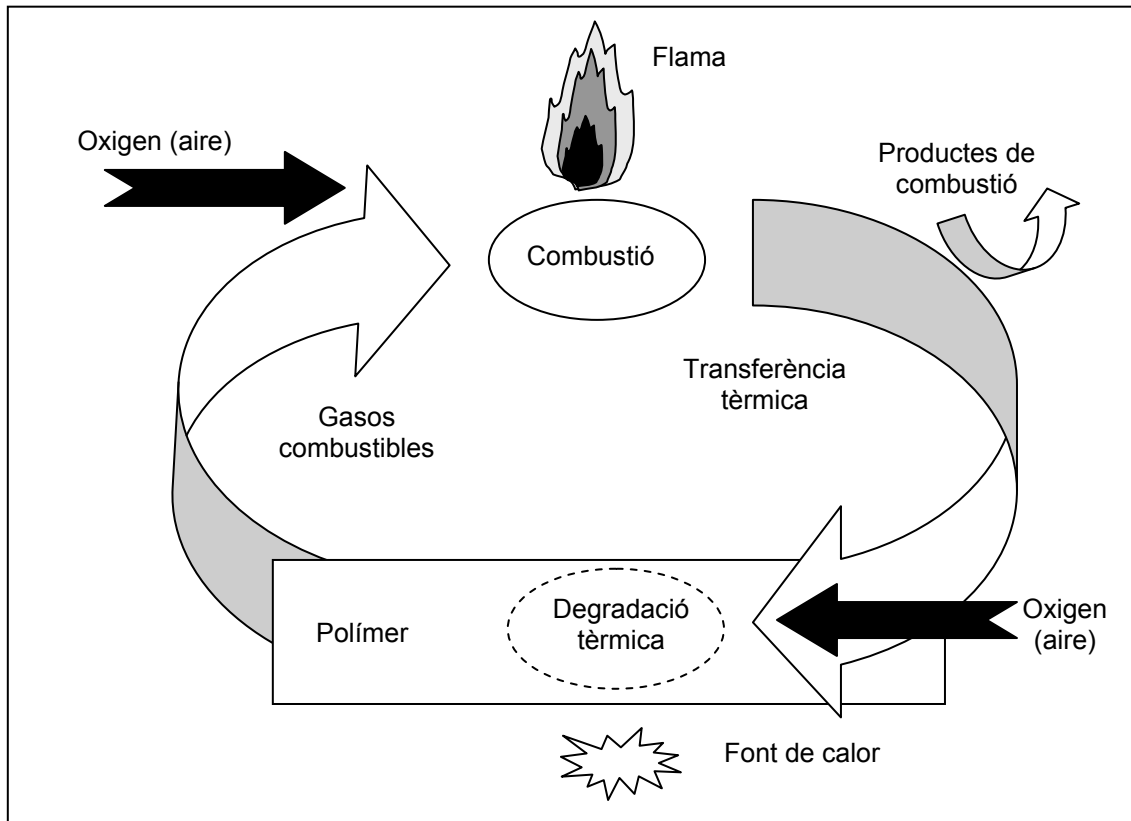


Figura 1.2-01: Principi del cicle de combustió [Laoutid, 2003; Grassie, 1985].

1.2.1.1 El procés de combustió

El procés de combustió dels plàstics és un mecanisme complex que es desenvolupa en moltes etapes. Com que algunes etapes no es coneixen encara amb precisió, no és possible fer-ne una descripció quantitativa, però sí una descripció qualitativa. A la figura 1.2-02 es pot observar una representació esquemàtica simplificada dels diferents fenòmens que tenen lloc durant la combustió dels polímers.

Per mantenir el cicle de combustió d'un polímer són necessàries tres etapes: la piròlisi, la ignició i la propagació.

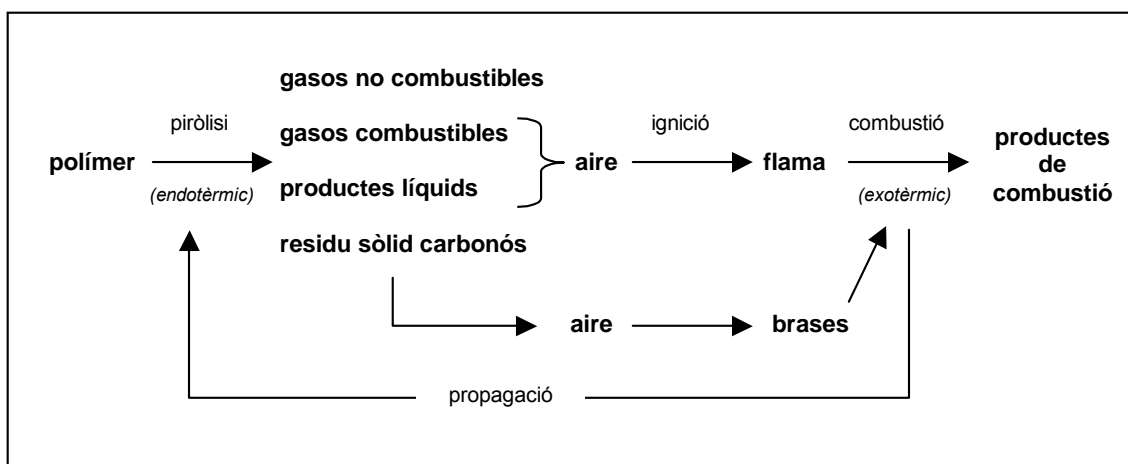


Figura 1.2-02: Descripció esquemàtica del cicle de combustió d'un polímer [Troitzsch, 1990].

• La piròlisi

La piròlisi es compon de dos processos:

- L'escalfament

Aquest pot ser degut a una aportació d'energia tèrmica procedent d'una font de calor exterior per irradiació, convecció o conducció o bé per un procés químic induït a l'interior del polímer. També pot passar gràcies a l'exotermicitat de la reacció de combustió un cop iniciada.

En el procés d'escalfament d'un polímer termoplàstic, en primer lloc es produeix un reblaniment, seguit d'una fusió i d'una fluència del material. L'energia emmagatzemada en el transcurs d'aquests processos depèn, d'una banda, de la capacitat calorífica del polímer i, de l'altra, de la seva entalpia de fusió i de la seva cristallinitat. La velocitat d'increment de temperatura depèn essencialment del flux de calor, de la diferència de temperatura deguda a l'endotermicitat/exotermicitat de les reaccions, de la calor específica i de la conductivitat tèrmica del polímer.

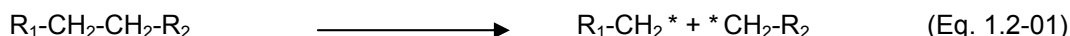
- La descomposició

Es tracta d'un fenomen endotèrmic que necessita una aportació d'energia. La descomposició resulta de la ruptura d'enllaços entre els àtoms. L'energia aportada al sistema ha de ser superior a l'energia d'enllaç entre aquests àtoms (de 200 a 400 kJ/mol). El mecanisme de descomposició depèn fortament de l'enllaç més feble, però també de la presència o absència d'oxigen en el medi. Generalment, la descomposició és el resultat d'una combinació dels efectes de la calor i de l'oxigen. Es pot distingir, per tant, entre una degradació tèrmica no oxidativa i una degradació tèrmica oxidativa (oxidació tèrmica) [Pal, 1991]. La degradació tèrmica no oxidativa s'inicia sovint per una escissió de cadenes sota l'efecte de la temperatura. Aquesta escissió comporta una despolimerització més o menys accentuada del polímer.

La ruptura inicial depèn de diversos factors: presència de restes de catalitzador, presència d'oxigen a la cadena o als grups laterals, residus d'oxidació anteriors (presència d'hidroperòxids), defectes a les cadenes de polímer, existència d'enllaços febles a la cadena i particularment a les extremitats.

L'escissió d'una cadena per degradació tèrmica no oxidativa es pot produir de dues maneres:

- Per formació de radicals lliures:



La reacció s'atura a aquest nivell, els radicals lliures comencen una reacció en cadena.

- Per migració dels hidrògens i formació d'un doble enllaç:



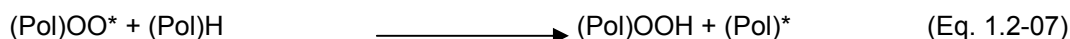
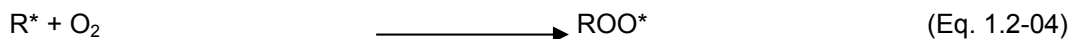
El resultat és l'obtenció de dues molècules estables, de les quals una posseeix un doble enllaç.

En el cas de la degradació tèrmica oxidativa, el polímer reacciona amb l'oxigen de l'aire i genera una varietat de productes de baix pes molecular: alcohols, cetones, aldehids i àcids carboxílics. Aquesta degradació allibera espècies molt reactives H^* o OH^* . És el cas sobretot de les poliolefines.

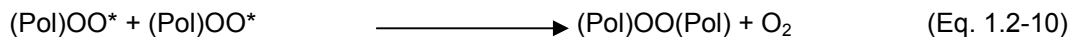
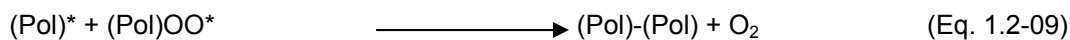
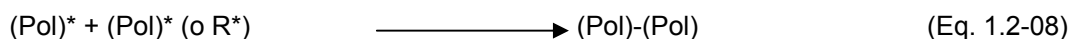
- Etapa d'iniciació



- Etapa de propagació



- Etapa de terminació



(les mateixes reaccions amb R^*)

L'oxidació pot conduir a una reticulació procedent de reaccions de recombinació entre cadenes macromoleculares. Tanmateix, són sobretot les ruptures que predominen en el procés. La reacció d'extracció d'un hidrogen del polímer determina la velocitat de propagació del procés. L'estabilitat a l'oxidació d'un polímer dependrà, per tant, de l'energia de l'enllaç C-H.

- **La ignició**

Els gasos de descomposició es formen per piròlisi, es mesclen per convecció i per difusió amb l'oxigen a la superfície del material amb la formació de radicals lliures i s'inflamen. La ignició pot ser provocada per una flama exterior (*flash-ignition*) o autoinduïda (*self-ignition*) si la temperatura és suficient. La ignició depèn de diversos paràmetres, entre els quals destaca la concentració d'oxigen. L'índex límit d'oxigen (LOI) permet caracteritzar aquesta concentració crítica per sobre de la qual es produeix inflamació. És una mesura que depèn de la temperatura i que es realitza a temperatura ambient (vegeu l'apartat 3.3.2).

- **La propagació**

La combustió dels gasos incrementa la temperatura del polímer, la qual cosa afavoreix la piròlisi i la producció de nous gasos inflamables. La combustió es manté tot i l'absència d'una font de calor externa. Aquest procés s'anomena *propagació* i correspon al consum de reactius durant la reacció de combustió. Es desenvolupa en diverses etapes:

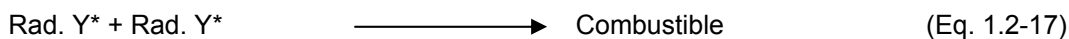
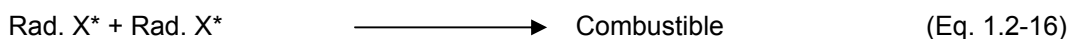
- Etapa d'iniciació



- Etapa de propagació



- Etapa de recombinació



La noció de propagació correspon igualment a l'extensió de la zona de combustió en la fase vapor:

- Com que en un incendi les transferències de calor són en general molt heterogènies, la inflamació d'un objecte es localitza en una superfície reduïda. La calor alliberada per la flama produeix un escalfament seguit de la degradació tèrmica del material al seu entorn immediat. Els gasos combustibles alliberats són inflamats per la flama. Aquesta successió de processos d'escalfament, piròlisi i inflamació condueix a una propagació a la superfície de la flama.
- El segon procés relacionat amb la noció de propagació consisteix en el desenvolupament de la flama a la superfície del polímer. És a dir, la velocitat de desplaçament de la flama d'un punt a l'altre de la superfície.

1.2.1.2 La formació de fums

L'aparició de fums es produeix quan la combustió dels gasos de piròlisi no és completa. Aquests fums estan formats per una dispersió de partícules sòlides o líquides en un gas.

Les dimensions de les partícules emeses varia entre $2 \cdot 10^{-3}$ i $5 \cdot 10^{-1}$ μm . Aquestes poden ser en alguns casos molestes i tòxiques. Estan compostes bàsicament per productes alifàtics i aromàtics segons l'estructura del polímer. La condensació d'aquests productes aromàtics i altres derivats condueix a la formació del sutge.

La formació de fums es pot reduir amb la introducció d'additius que intervindran de les maneres següents:

- En la fase condensada, formant una capa carbonitzada
- Per dilució dels gasos
- Per oxidació de la fase condensada
- En la fase vapor, per oxidació d'espècies aromàtiques, suprimint els nuclis necessaris per a la formació del sutge

1.2.2 Els ignifugants

Els ignifugants han de complir la funció de dificultar o aturar el procés de combustió. En funció de la seva naturalesa, els ignifugants poden actuar per acció química i/o física, en la fase sòlida, líquida o gasosa, i interferir amb la combustió en les seves diferents etapes: escalfament, descomposició, ignició i propagació. Els diferents mecanismes pels quals actuen els ignifugants són processos complexos, en què intervenen moltes etapes, una de les quals és considerada com a principal. Tanmateix, es fa difícil definir exactament el mecanisme d'acció d'un ignifugant, ja que les seves propietats depenen de l'estructura química de la matriu polimèrica i del fet que aquesta pot fer variar la seva etapa principal d'acció ignifugant. Es considera acceptat universalment que els ignifugants que actuen per acció química són molt més efectius que els que actuen per acció física, tot i que en nombrosos casos la frontera entre els dos mecanismes d'acció és difusa i es fa difícil avaluar-ne la contribució respectiva [Troitzsch, 1990].

1.2.2.1 Mecanismes per acció química

- **En fase vapor**

El mecanisme radicalari del procés de combustió que té lloc en fase vapor s'interromp per l'acció de l'ignifugant. El procés exotèrmic de la reacció s'atura, el sistema es refreda i la disponibilitat de gasos inflamables és reduïda fins a la seva completa desaparició.

- **En fase condensada**

En aquest cas són possibles dos tipus de reaccions:

- L'ignífugant pot accelerar la descomposició del polímer i provocar un flux important del polímer que l'allunya del radi d'influència de la flama.
- L'ignífugant pot conduir a la formació d'una capa carbonitzada a la superfície del polímer. Aquest mecanisme pot ocórrer per l'acció deshidratant de l'ignífugant amb la generació de dobles enllaços en el polímer, que acaben formant una capa carbonitzada per ciclització i entrecreuament.

1.2.2.2 Mecanismes per acció física

- **Refredament**

Una disminució de la temperatura és provocada per processos endotèrmics activats per la descomposició de l'ignífugant, que comporta un refredament del medi on té lloc la reacció fins a una temperatura a la qual la combustió ja no es pot dur a terme.

- **Formació d'una capa protectora**

L'ignífugant pot afavorir la formació d'una capa sòlida o gasosa que protegeix la superfície del polímer combustible limitant la transferència de calor i de matèria (gasos volàtils combustibles i oxigen). La quantitat de gasos de piròlisi disminueix i la separació física dels gasos combustibles i de l'oxigen ja no permet mantenir la combustió.

El mecanisme és independent de la formulació. Quan un recobriments arriba a una temperatura alta, es reblaneix i s'activen catalitzadors fortament àcids que acceleren la descomposició d'altres components del recobriments, cosa que dóna lloc a la generació de gasos no combustibles. Aquests gasos actuen com a agents de bufatge o escumants sobre el recobriments reblanit, augmenta el gruix de 50 a 100 vegades i, finalment, es transforma en una escuma rígida carbonitzada. Aquest procés es coneix com a intumescència. El principal inconvenient és que la inflamabilitat intrínseca del substrat no s'ha alterat, per la qual cosa l'efectivitat d'aquest mètode depèn de la resistència del recobriments [Carpentier, 2001a].

- **Dilució**

La incorporació de substàncies inertes (p. e. càrregues) i ignífugants que es descomponen produint gasos inerts (p. e. H_2O , CO_2 , NH_3 , etc.) dilueix el combustible en la fase sòlida i gasosa, de manera que no s'assoleix el límit d'ignició de la mescla gasosa.

1.2.2.3 Característiques dels ignifugants

- **Processos d'incorporació**

Existeixen dos grans categories d'ignifugants: els reactius i els additius. La combinació d'ignifugants pot produir en alguns casos efectes sinèrgics de gran importància per a la seva utilitat pràctica.

- Els ignifugants additius

Els ignifugants additius són productes que s'incorporen abans, durant o, més habitualment, després de la polimerització. Si són compatibles amb el polímer, actuen com a plastificants; altrament es consideren com a càrregues. En alguns casos es tracta de components volàtils o que tendeixen a exsudar, de manera que l'efectivitat de l'ignifugant pot disminuir amb el temps. El desenvolupament d'ignifugants orgànics d'alt pes molecular permet que els plàstics puguin ser ignifugats de manera permanent pel mètode additiu. Els ignifugants additius són els més utilitzats en els polímers termoplàstics.

- Els ignifugants reactius

Els ignifugants reactius s'incorporen al polímer durant l'etapa de síntesi. Reaccionen químicament amb els components del polímer i esdevenen una part integrant d'aquest. Per aquesta raó, s'impedeix la volatilització i la pèrdua d'efectivitat de l'ignifugant amb el temps. L'ignifugant no aporta un efecte plastificant ni afecta l'estabilitat tèrmica del polímer. El contrapunt d'aquests ignifugants és el seu cost més elevat. Els ignifugants reactius s'utilitzen habitualment en els polímers termostables.

- **Propietats òptimes d'un ignifugant**

Afegir un ignifugant de tipus additiu a una mescla modifica, generalment, de manera negativa les propietats mecàniques. Per aquest motiu, es necessita trobar un ignifugant òptim que eviti un empitjorament excessiu de les propietats. Algunes característiques poden ser:

- Ser de fàcil incorporació
- Ser compatible amb el polímer al qual s'ha d'incorporar
- No alterar les propietats mecàniques
- No donar color a la mescla
- Ser estable a la llum
- Ser resistent a l'envelliment i a la hidròlisi
- Ser efectiu abans de la temperatura de descomposició del polímer i continuar durant tot el rang de temperatures de descomposició
- No causar corrosió
- Ser resistent a la temperatura de transformació del polímer

- Ser efectiu en dosis baixes
- Ser inodor
- No desprendre fums ni gasos tòxics

Els ignifugants poden tenir efectes multifuncionals, que es poden classificar en tres categories [Aseeva, 1985]:

- Ignifugants plastificants
- Ignifugants càrregues
- Ignifugants formadors d'estructures

1.2.3 Acció dels principals ignifugants

Els principals ignifugants utilitzats industrialment són de tres tipus: ignifugants halogenats, ignifugants a base de fòsfor i ignifugants inorgànics. És molt habitual que s'utilitzi la combinació de diversos tipus d'ignifugants per obtenir efectes sinèrgics.

1.2.3.1 Els ignifugants halogenats

• Mecanisme d'acció

L'eficàcia dels ignifugants halogenats depèn del tipus de component halogenat present, seguint l'ordre següent: $F \ll Cl < Br < I$. El fluor i el iode no s'utilitzen a la pràctica, ja que interfereixen amb el procés de combustió, o bé per sota (iode) o bé per sobre (fluor) del rang de temperatures de degradació dels polímers, amb la qual cosa perden la seva utilitat com a ignifugants. El brom i el clor, a causa de la seva baixa energia d'enllaç amb el carboni, poden ser alliberats fàcilment i intervenir en el procés de combustió. Els halogenats interfereixen amb el mecanisme radicalari que té lloc en la fase gasosa.

La descomposició del polímer allibera espècies molt reactives H^* i OH^* , que per un mecanisme en cadena mantenen la combustió. Els halogenats són capaços de reaccionar amb aquestes espècies i aconseguen així aturar la descomposició en cadena [Schryver, 1999; Kim, 2001; Tai, 2001].



(on X pot ser Cl o Br)

El radical halogenat reacciona per formar l'hidràcid:



Aquest HX interfereix amb el mecanisme radicalari:



Els radicals d'alta energia OH^* i H^* són arrencats durant la reacció química amb el HX i substituïts pels radicals de baixa energia X^* . Així, l'efecte ignifugant és produït per HX. L'hidràcid consumit es regenera per la reacció amb hidrocarboni:



Així, finalment, el HX actua com a catalitzador.

Com que el HX no és combustible, pot tenir també una acció retardant de flama de tipus físic sobre el mecanisme de combustió, tant per dilució dels gasos inflamables com per la creació d'una capa de protecció incombustible.

• Productes utilitzats

Els ignifugants halogenats més utilitzats són:

- Anhídrid tetrabromoftàlic
- Tetrabromobisfenol A: TBBA
- Hexabromociclododecà: HBCD
- Òxid de decabromodifenil: DBDPO

Aquests productes s'utilitzen cada cop menys, ja que se'ls atribueix la generació de gasos tòxics (furans i dioxines) i la producció de fums corrosius durant la combustió [Green, 1996]. Algunes directives europees apunten cap a la supressió dels halogenats en els productes elèctrics i electrònics [Frost, 2001].

Actualment s'estan buscant retardants de flama lliures d'halògens per a aquestes aplicacions. Diversos estudis tracten sobre la recerca de substituïts als ignifugants halogenats [Anna, 2002; Aroguz, 2000; Balabanovich, 2003; Carpentier, 2001b; Levchik, 1996; Morgan, 1999].

1.2.3.2 Els ignifugants a base de fòsfor (P)

• Mecanisme d'acció

Mentre que els ignifugants halogenats actuen en fase vapor, els ignifugants a base de fòsfor influeixen principalment en les reaccions que tenen lloc en fase condensada. Són particularment eficaços en els materials amb un alt contingut en oxigen. L'ignifugant es converteix per descomposició tèrmica en àcid fosfòric. L'àcid fosfòric absorbeix l'aigua de la fase condensada i contribueix a la formació d'una capa carbonitzada.

Diversos estudis tracten dels mecanismes d'acció dels ignifugants a base de fòsfor [Brown, 1986; Chang, 1996; Chang, 1998; Granzow, 1976; Granzow, 1977; Granzow, 1978; Murashko, 1999; Nishihara, 1998; Peters, 1980; Wang, 1998; Wang, 1999; Yeh, 1998].

Les etapes del mecanisme d'actuació dels ignifugants fosforats són les següents:

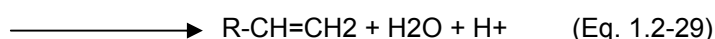
La descomposició tèrmica condueix a la formació de l'àcid fosfòric:



L'àcid fosfòric esterifica, deshidrata el polímer i provoca una carbonització:



Una segona possibilitat per a la formació de compostos insaturats amb la consegüent formació d'una capa carbonitzada és l'eliminació de l'aigua per la reacció catalítica de l'àcid.



Aquests mecanismes es consideren vàlids per a tots els polímers que contenen oxigen (poliuretans i polièsters). Tanmateix, no existeix fins ara una teoria que expliqui amb precisió el mecanisme d'acció dels ignífugats fosforats. Els processos que probablement tenen lloc a la fase condensada són els següents:

- Els àcids fosfòrics polimèrics (no volàtils) creats durant el procés de combustió inhibeixen les reaccions de piròlisi per la formació simultània d'una capa carbonitzada amb un recobriment vidriós. Aquesta capa protectora és resistent a altes temperatures i així protegeix el substrat polimèric contra l'acció de l'oxigen i la calor radiant.
- Durant el procés de combustió es formen, a més de l'àcid fosfòric, compostos altament reductors, com ara les fosfines, a la zona de piròlisi. Aquestes fosfines redueixen la formació de CO i CO₂ en favor de C, cosa que promou una més intensa carbonització.

Adicionalment a aquest efecte, els ignífugats fosforats poden actuar també a la fase vapor i reaccionen amb els radicals d'oxigen i hidrogen, cosa que impossibilita el procés de reacció radicalària. En el cas de l'ignífugant òxid de trifenilfosfina, s'ha observat que es descompon en fragments d'HPO (eq. 1.2-30 a eq. 1.2-32), que catalitzen la recombinació dels àtoms de H en H₂ (eq. 1.2-33), amb la qual cosa es redueix l'energia de la flama.



Segons un estudi [Sato, 2000], l'efecte retardant de flama dels ignífugats a base de fòsfor és degut majoritàriament a l'efecte de degoteig, és a dir que les gotes enceses del polímer que cauen són la causa principal de l'extinció de la flama. El fòsfor present en el polímer s'oxida durant el procés de combustió i forma àcid metafosfòric (H₃PO₃) i

seguidament àcid polifosfòric (H-(HPO₃)_n-H). Aquest darrer compost catalitza la degradació del polímer i accelera el procés de degoteig i, per tant, l'extinció de la flama.

Així doncs, l'efecte retardant de flama dels ignifugants a base de fòsfor es compon d'una combinació dels tres mecanismes d'acció: formació d'una capa carbonitzada, reacció radicalària en fase vapor i degoteig.

- **Processos d'incorporació**

Els ignifugants orgànics, i en particular els ignifugants a base de fòsfor, tenen limitacions a l'hora de ser processats a les altes temperatures dels processos de transformació habituals. Efectivament, una part important de l'ignifugant orgànic pot desaparèixer per evaporació o per descomposició. Addicionalment, una mala compatibilitat entre el polímer i l'ignifugant causa sovint la migració de l'ignifugant durant el procés o vida útil del producte (exsudació), amb la consegüent reducció de la seva eficàcia.

Les quantitats de fòsfor que s'incorporen en les mesclades són d'entre un 0,7 % i un 3,0 % en pes, en el cas del PS [Chang, 1998]. En el cas del PET, s'ha pogut obtenir un material amb la categoria V0 de la norma UL94, amb la incorporació del 0,75 % en pes de fòsfor mitjançant un procés de transesterificació a la fase de síntesi del PET [Wang, 1998].

- **Productes utilitzats**

Els productes fosforats més utilitzats són:

- Fosfats: (R-O)₃-P=O
- Fosfonats: (R)(R-O)₂-P=O
- Fosfites: (R)₂(R-O)-P=O
- Fosfins: R₂-P=O
- Fòsfor vermell: P₄

1.2.3.3 Els ignifugants inorgànics

Existeixen pocs additius inorgànics que siguin efectius com a ignifugants en plàstics, ja que han de poder reaccionar en el rang de temperatures de descomposició dels plàstics, entre 150 °C i 400 °C. Els ignifugants inorgànics més utilitzats són, per una banda, el triòxid d'antimoni, que interfereix químicament amb el procés de combustió en combinació amb ignifugants halogenats; per altra banda, l'hidròxid d'alumini, l'hidròxid de magnesi i els compostos borats, que afecten el procés de combustió per mitjans físics.

Les càrregues inertes, com les fibres i microesferes de vidre o el carbonat de calci, es poden considerar també com a ignifugants. Actuen, d'una banda, per l'efecte de dilució de la matriu polimèrica, que redueix la quantitat de material disponible per unitat de volum, i per tant, la combustibilitat del material. De l'altra, poden millorar la cohesió del material i així frenar el procés de degoteig. Com que aquestes càrregues no es descomponen per sota de 900 °C, no hi ha cap reacció ignifugant en el rang de temperatura de descomposició dels plàstics.

2 MATERIALS

En aquest capítol, es presenten les característiques principals dels materials que s'han utilitzat a la tesi. Per a cadascun, es resumeixen les característiques més destacades i es compilen els valors típics de les propietats mecàniques més importants. Es presenta la informació més rellevant facilitada pel proveïdor de les diferents matèries primeres. Finalment, es descriuen els mètodes emprats per a l'obtenció de les mescles i provetes d'assaig.

2.1 Polímers

Els polímers estudiats en aquesta tesi són els següents:

- Poliestirè antixoc (HIPS)
- Poli(èter de fenilè) amb poliestirè antixoc (PPE/HIPS)
- Poli(tereftalat d'etilè) (PET)

La descripció dels materials utilitzats es descriu al capítol 4.

2.1.1 Poliestirè antixoc (HIPS)

2.1.1.1 Descripció

El que actualment es coneix com a poliestirè antixoc, conegut per l'acrònim anglès HIPS (*high-impact polystyren*), és un termoplàstic amorf de la família dels estirènics. Va sorgir a la dècada dels cinquanta com un intent de millorar les propietats del poliestirè (PS), el qual resultava excessivament fràgil per a determinades aplicacions.

Es caracteritza per la presència de partícules elastomèriques en inversió de fase, que proporcionen unes molt bones propietats de resistència a l'impacte. La propietat més important dels elastòmers és la seva habilitat d'allargar-se i contreure's ràpidament, presenten alta resistència i mòdul mentre estan allargats i recuperen la forma quan desapareix la tensió.

Per aconseguir que la mescla sigui adequada per millorar el comportament a l'impacte, s'ha d'assegurar que es compleixin dos requisits:

- L'elastòmer i el PS no han de ser compatibles. Si ho fossin hi hauria una mescla molecular i no es produiria la millora en la tenacitat.
- L'elastòmer no pot ser del tot incompatible, ja que si ho fos no es produiria una bona adherència entre l'elastòmer i la matriu poliestirènica, cosa que provocaria una disminució de les propietats de tracció i impacte.

Per complir aquests dos requisits aparentment contraposats, el que s'utilitza és un elastòmer copolímer d'empelt S-B que actua a la interfase [Kinloch, 1995]. Al llarg de la història, aquest elastòmer ha anat variant, però actualment s'utilitza gairebé exclusivament el polibutadiè (BR), sobretot el cis-1,4-polibutadiè, a causa del fet que factors com el seu grau de semicompatibilitat, la seva alta elasticitat i la seva baixa T_g (-100 °C) li proporcionen una gran efectivitat [Brydson, 2000]. En alguns estudis dels anys vuitanta es considerava fins i tot la possibilitat d'utilitzar residus de cautxú de pneumàtics usats com a partícules elastomèriques per reforçar el PS [Pittolo, 1986].

A la figura 2.1-01, es representa la fórmula química del poliestirè (PS) i del polibutadiè (BR).



Figura 2.1-01: Fórmula química del PS (a) i del BR (b) [Wikipedia, 2007].

En l'HIPS, aquests elastòmers s'han d'incloure en un percentatge d'entre el 5 % i el 35 % en pes [Katime, 1995], encara que aquesta quantitat pot arribar a representar entre un 20 % i un 40 % del volum de la mescla. Això és a causa del fet que l'HIPS es constitueix com una matriu de PS amb partícules de BR, però aquestes partícules no són exclusivament BR, sinó que amb unes condicions adequades de polimerització s'aconsegueix que les partícules de BR continguin inclusions de PS (figura 2.1-02), cosa que es coneix com a *estructura de múltiple inclusió, salami o magrana*.

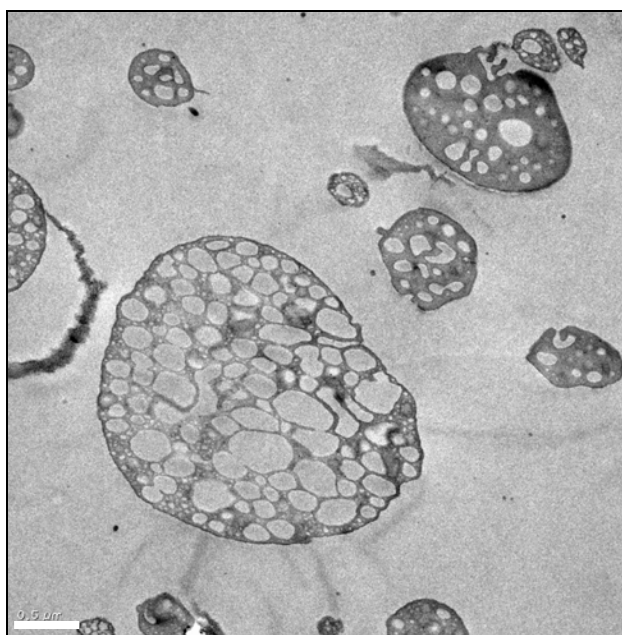


Figura 2.1-02: Fotografia per MET de l'HIPS verge. Escala: 0,5 μm.

El diàmetre de les partícules de l'elastòmer varia entre 1 i 10 µm, i s'obté una tenacitat òptima per a una fracció volumètrica constant de BR amb partícules d'entre 2 i 5 µm [Brydson, 2000]. Per a diàmetres de partícules inferiors a 1 µm, la resistència a l'impacte comença a disminuir de manera significativa [Katime, 1995].

El consum aparent de PS s'ha anat estabilitzant en els darrers anys i l'any 2004 va assolir el valor de 261,6 mil tones [CEP, 2005] (taula 2.1-01).

Taula 2.1-01: Producció i consum de PS a Espanya (en milers de tones) [CEP, 2005].

	2001	2002	2003	2004
Producció	212,7	240,4	234,7	235,4
Importació	147,3	145,3	155,7	156,0
Exportació	100,4	110,9	133,8	129,8
Consum aparent	259,6	274,8	256,7	261,6

La taula 2.1-02 mostra la varietat d'usos del PS en els diferents sectors del mercat i la seva evolució en els darrers anys.

Taula 2.1-02: Distribució del PS a Espanya per mercats (en tones) [CEP, 2005].

MERCAT	2001	2002	2003	2004	2004 (%)
Envasos i embalatges	103.220	107.500	116.150	118.450	43 %
Construcció	30.700	32.600	48.000	59.100	22 %
Electrodomèstics	56.900	59.000	60.200	53.000	19 %
Joguines i esports	11.350	12.300	12.300	12.100	4 %
Mobiliari	3.850	3.900	3.950	3.800	1 %
Llar	500	500	520	520	0 %
Sabateria	2.950	3.050	3.000	2.500	1 %
Material d'escriptori	7.100	7.400	7.450	7.500	3 %
Peces industrials	8.100	8.300	8.300	8.200	3 %
Aplicacions mèdiques	1.350	1.400	1.500	1.500	1 %
Altres	6.250	7.000	7.700	8.000	3 %
TOTAL	232.270	243.150	269.070	274.670	100 %

L'aplicació principal del PS és la producció d'envasos i embalatges, seguit de la construcció i els electrodomèstics, sumant tots tres mercats el 84 % del consum de PS.

En el mercat asiàtic el 50 % en pes del poliestirens és HIPS, principalment en aplicacions de televisors i altres carcasses, i en el mercat europeu la xifra baixa al 30 % i hi predominen els envasos d'un sol ús [Nanasawa, 1996].

2.1.1.2 Característiques i propietats

Pel que fa a les seves propietats, l'HIPS presenta unes característiques químiques molt similars a les del PS. Resisteix, amb limitacions, a àcids i bases alcalines i no resisteix a dissolvents orgànics, a les cetones, als hidrocarburs aromàtics i als clorats. A més, queda afectat amb l'exposició contínua a les radiacions ultraviolades. Això és degut a la presència de dobles enllaços a la cadena principal, els quals estan subjectes a fotooxidació.

El material és estable tèrmicament, encara que no suporta elevades temperatures ja que manté les seves propietats fins als 60 °C - 80 °C, depenent de la quantitat de BR. És un mal conductor tèrmic. La densitat de l'HIPS no varia pel que fa a la del PS i se situa al voltant d'1,05 g/cm³, amb una aparença translúcida o opaca depenent del contingut de BR. És un material que té una excel·lent processabilitat, tant per a extrusió com per a injecció o termoconformació.

La gran diferència de l'HIPS respecte al PS es presenta en les propietats mecàniques. En comparació amb el poliestirè convencional, l'HIPS pot arribar a tenir una resistència a l'impacte unes 10 vegades superior. Amb menor resistència davant les forces de tracció, presenta una deformació superior, i passa del comportament d'un plàstic fràgil al d'un de dúctil. Òbviament, tant l'augment de la ductilitat com la disminució de la resistència màxima depenen directament de la quantitat de BR.

Aquest important canvi en les propietats és degut al fet que la presència de les partícules elastomèriques promou un mecanisme de deformació i fractura per al material per múltiple *crazing* (micro pseudo fissuració). Quan s'aplica una tensió de tracció a un polímer poden arribar-se a crear microbuits al seu interior. Aquests nucleen en els punts on la concentració de tensions és màxima, com en esquerdas, defectes interns, inclusions, partícules de pols, etc. Els microbuits es desenvolupen a partir d'un plànol perpendicular a la tensió màxima principal, però no arriben a formar una autèntica esquerda, sinó que petites fibril·les de polímer els estableixen unint els dos hemisferis del microbuit. Es coneix pel nom de *craze* (micro pseudo fissura) aquesta regió localment deformada consistent en un sistema interpenetrat de microbuits i fibril·les.

Les fibril·les de polímer estan orientades en la direcció de la tensió, actuen com a pont entre les parets del buit i permeten que la càrrega sigui transmesa a través seu. El *crazing* és un precursor de la fractura fràgil. Malgrat que en les seves fases inicials el creixement i el trencament d'una *craze* provoquen deformació plàstica i absorció local d'energia, aquests mecanismes es troben localitzats en un volum molt petit en comparació amb el volum total de la proveta, per la qual cosa la quantitat d'energia plàstica absorbida és relativament baixa. La família dels poliestirènics presenta una tensió de *crazing* molt baixa, i això fa que pràcticament tota la contribució a l'energia de deformació sigui deguda al mecanisme de *crazing*, per la qual cosa té un comportament fràgil. El fet d'introduir partícules elastomèriques en un material poliestirènic fa que aparegui el múltiple *crazing*, que, com el seu nom indica, es basa en l'aparició de gran quantitat de *crazes*.

Existeixen dues funcions primordials que realitzen les partícules de BR en un HIPS. En primer lloc, en aplicar una tensió de tracció, les *crazes* s'inicien en punts amb màxima concentració de tensió, és a dir, a l'equador de les partícules elastomèriques que presenta un estat tensional adequat per a la iniciació de les *crazes*. Així doncs, les partícules de BR serveixen com a punts d'iniciació de *crazes*. D'altra banda, les partícules elastomèriques actuen com a frens del creixement de les *crazes* i eviten que creixin en molts casos. L'avantatge que proporciona la combinació d'aquestes dues funcions és que es genera una gran quantitat de *crazes* de grandària reduïda en comparació amb la petita quantitat de llargues *crazes* que es formen quan el PS no està modificat amb BR. *Crazes* molt llargues actuen com a iniciadores prematures per al creixement d'esquerdes i són les que indueixen el comportament fràgil [Maxwell, 1981].

Evitar la formació de *crazes* llargues redueix substancialment aquesta fragilitat, ja que l'aparició de múltiple *crazing* implica una gran quantitat de volum de material, cosa que explica l'absorció d'energia durant el procés de fractura. Al seu torn, l'emblanquiment que acompanya la deformació de l'HIPS també s'explica com l'aparició d'aquestes múltiples *crazes* [Maspoch, 1992].

2.1.1.3 Reciclatge mecànic i mecanismes de degradació

El consum d'aquest material per a la producció d'aparells audiovisuals (ràdios, televisors, cassetts i CD) va arribar a les 14.600 tones l'any 2002 [CEP, 2005]. L'aprofitament dels residus d'HIPS procedents d'aquest sector ha estat objecte d'alguns estudis anteriors [Brandrup, 1995; Ehrig, 1992; Inagaki, 1997; Michaeli, 1994; Song, 1995; Xu, 2002]. En tots els casos estudiats, l'HIPS mostra una gran estabilitat a ser reprocessat (fins a 8 vegades a 220 °C [Kalfoglou, 1979]) sense variació important de les propietats, exceptuant una disminució de la deformació a la ruptura. Fins i tot en el cas del reciclatge de televisors postconsum per trituració dels aparells seguit de separació per flotació, s'obté un HIPS amb una puresa del 96 % i amb propietats similars a les del material verge [Langerak, 1997].

El PS, comparativament amb altres polímers, és molt estable a l'oxidació tèrmica. Tanmateix, en el cas de l'HIPS, les partícules elastomèriques de BR permeten una bona difusió de l'oxigen i els seus grups alils fan que presenti més facilitat que la matriu a la termooxidació i fotooxidació [Grassie, 1985]. Les causes de la degradació en l'HIPS en processos a temperatures elevades s'atribueixen a la destrucció dels enllaços entre la matriu i les partícules elastomèriques, així com a l'aglomeració d'aquestes partícules [Eguiazábal, 1995].

En el cas de les mesclades en què un dels components és un diè (C=C), s'ha observat en diversos estudis [Jouan, 1991; Jouan, 1992; Meligi, 1997] que la degradació fotooxidativa de la fase elastomèrica pot conduir a una ràpida pèrdua de la resistència a l'impacte. Això és degut al fet que l'elevada absorció de l'energia de fractura dels polímers resistents a l'impacte depèn de les propietats d'absorció d'energia de la fase elastomèrica, que són ràpidament reduïdes per l'entrecruament oxidatiu.

2.1.1.4 Comportament a la flama

L'HIPS crema amb una flama intensa i amb una forta generació de fum. Té la categoria V de la norma UL94 de comportament a la flama, ja que crema completament.

2.1.1.5 Materials utilitzats

Els materials utilitzats es descriuen a l'apartat 4.1.2.2.

2.1.2 Poli(èter de fenilè) amb poliestirè antixoc (PPE/HIPS)

2.1.2.1 Descripció

El PPE és el més representatiu dels polímers de la família dels èters alifàtics aromàtics. Es tracta d'un polímer amorf produït per policondensació oxidativa de 2,6-dimetilfenol. Entre les seves propietats destaca la resistència tèrmica.

La característica principal dels polímers que contenen el grup p-fenilè consisteix en el fet que aquest enrigideix la cadena principal, la qual cosa causa que aquests plàstics tinguin temperatures de transició vítria superiors a polímers similars que no tenen aquest grup aromàtic. Com a conseqüència, aquest grup de polímers té temperatures de deformació altes, són rígids en condicions ambientals i requereixen altes temperatures de processament. Aquest tipus de materials no es produeixen a gran escala, sinó que han de ser considerats com a polímers específics que s'empren exclusivament quan els requeriments tècnics de la resta de plàstics, més comuns i econòmics, no són suficients. Dintre d'aquest grup de materials el més usual és el que es coneix com a *poli(èter de fenilè)* (PPE), que també és conegut amb el seu nom original de *poli(òxid de fenilè)* (PPO).

L'any 1959, A. S. Hay i el seu grup d'investigació van descobrir que l'oxidació catalítica dels fenols 2,6-disubstituïts amb oxigen conduïa a l'aparició de poli(èter de fenilè) o bé de difenoquinona.

Estudis posteriors van aportar que la formació del polímer només ocorria en cas que els grups substituents R1 i R2 fossin petits i no excessivament electronegatius. En cas contrari, s'afavoreix en extrem la formació de difenoquinona [Brydson, 2000]. Així doncs, el polímer més emprat va ser el que utilitzava com a grups substituents dos grups metil, principalment per la facilitat de la reacció. Aquest material, el polièter de 2,6-dimetil-p-fenilè, va ser introduït com a material comercial el 1965 per General Electric amb el nom de PPO.

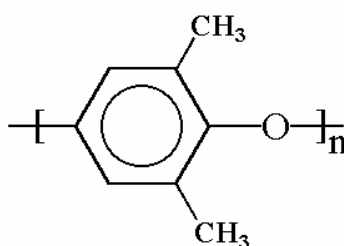


Figura 2.1-03: Fórmula química del PPE [Wikipedia, 2007].

El material comercial, amb una massa molecular de 25.000-60.000 g/mol, s'obté a partir de fer reaccionar 2,6-dimetilfenol amb oxigen en presència de clorat de coure(I) durant 7 minuts a una temperatura d'entre 28 °C i 46 °C. A la mescla obtinguda se li afegeix metanol i es filtra, i això dóna com a resultat el polímer. La figura 2.1-03 mostra la fórmula química del PPE.

El PPE és un plàstic tècnic que s'utilitza bàsicament en els sectors de l'automoció i l'electrònica (taula 2.1-03). El consum aparent l'any 2004 va ser de 2.900 tones.

Taula 2.1-03: Distribució del PPE a Espanya per mercats (en tones) [CEP, 2005].

MERCAT	2001	2002	2003	2004
Automoció	2.500	2.400	2.600	2.600
Electrònica	250	300	300	300
TOTAL	2.750	2.700	2.900	2.900

2.1.2.2 Característiques i propietats

Com s'ha esmentat abans, l'estructura rígida de la unitat repetitiva fa que el material presenti una alta T_g (211 °C) [Takeda, 1997]. Quan és polimeritzat, el PPE és cristal·lí, però presenta una temperatura de fusió molt baixa, de 257 °C. La ràtio T_g/T_f és la més alta de tots els termoplàstics. A causa d'aquesta molt petita diferència entre T_g i T_f , hi ha molt poc temps per a la cristal·lització durant el refredament del polímer, cosa que comporta que aquest sigui consegüentment amorf. No obstant això, si es faciliten els moviments moleculars per un augment de temperatura pot ocórrer la cristal·lització.

L'estructura és essencialment lineal, encara que poden existir algunes ramificacions a causa de l'oxidació tèrmica. Si el material és exposat a la llum ultraviolada, tendeix a incrementar la quantitat de gel ràpidament, cosa que implica que per a aplicacions a la intempèrie s'hagi d'afegir negre de fum a la mescla.

El PPE tendeix a presentar una gran estabilitat a la hidròlisi. És resistent als àcids, alcohols, cetones, hidrocarburs alifàtics com el pentà o la gasolina, àlcalis i detergents, encara que es dissol davant hidrocarburs aromàtics i clorats que presentin un paràmetre de solubilitat similar al seu (18,4-19 MPa^{1/2}), i pot presentar tenso-fissuració (*stress-cracking*) davant alguns hidrocarburs. Les característiques més importants del

PPE són el seu bon comportament a la flama i la seva excepcional estabilitat dimensional, a la qual s'ha d'afegir una mínima contracció en l'emmotllament i una baixa absorció d'aigua, combinació que permet obtenir toleràncies molt estretes en processos d'emmotllament per injecció amb PPE [Brydson, 2000].

- **Mescles PPE/PS**

El PPE té un preu molt elevat a causa del fet que la seva transformació és complexa (altes temperatures, fàcil degradació en cas de sobreescalfament en el procés d'injecció, etc.). Per tant, la seva aplicació es limita a camps molt específics en els quals les seves bones propietats són necessàries. Aquests problemes de transformació van fer que se seguís investigant fins que, l'any 1966, l'empresa General Electric va introduir al mercat la família de materials coneguda com a NORYL®, una mescla de PPE i PS considerablement més econòmica i fàcil de transformar que el PPE pur [Utracki, 1996]. Se sap des del 1960 que el PPE i el PS formen mescles polimèriques homogènies [Weber, 2000].

Els polímers que formen la mescla són completament miscibles en qualsevol proporció i presenten una temperatura de transició vítria que depèn de les proporcions entre els dos polímers. Aquestes proporcions varien entre un 30 % i un 80 % en pes de PPE. Les formulacions comercials presenten del 40 % al 60 % de PPE, mentre que els graus de menor preu solen tenir un 30 % de PPE, un 60 % de PS i el 10 % restant format per additius, entre els quals els més àmpliament emprats són els ignífugants, pigments i modificadors d'impacte.

A la taula 2.1-04 es resumeixen les propietats principals del PPE i de les mescles de PPE/PS.

Taula 2.1-04: Principals propietats del PPE i les mescles PPE/PS [Brydson, 2000].

PROPIETAT	PPE	MESCLES PPE/PS
Densitat [g/cm ³]	1,06	1,06
Tensió a la fluència (σ_y) [MPa]	72	48-83
Deformació a la ruptura (ϵ_r) [%]	80	20
Mòdul d'elasticitat de flexió (E_f) [MPa]	2.100	2.760
Coefficient d'expansió tèrmica [°C ⁻¹]	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Temperatura HDT amb càrrega 1,82 MPa [°C]	190	100-175
Absorció d'aigua després de 24 hores [%]	0,1	0,07
Força dielèctrica [kV/cm]	180	220

El PPE/PS és un material que es caracteritza pel fet de tenir bones propietats mecàniques per a la fabricació de peces, amb l'afegit que, adequadament additivat, presenta propietats ignífugues imprescindibles per a les aplicacions concretes en components electrònics.

La característica més important d'aquestes mescles PPE/PS és que es produeix un efecte sinèrgic entre ambdós polímers, cosa que dona com a resultat mescles que presenten la processabilitat del PS i en les quals les qualitats del PPE es mantenen:

- Bona estabilitat dimensional que permet arribar a estretes toleràncies en els processos d'emmotllament
- Baixa absorció d'aigua
- Excel·lent resistència a la hidròlisi
- Propietats dielèctriques molt bones en un ampli rang de temperatures
- Temperatures de flexió sota càrrega altes

Tot el que hem esmentat anteriorment no requereix que el component poliestirènic sigui simple PS, sinó que es manté si s'utilitza HIPS, com en el cas d'aquesta tesi. S'adquireixen, a més, les millores específiques que aquests materials presenten sobre el PS. Aquestes mescles són un dels millors materials plàstics existents i competeixen comercialment amb metalls i polímers termostables.

2.1.2.3 Reciclatge mecànic i mecanismes de degradació

No s'han trobat estudis sobre el reciclatge del PPE. Aquest material representa una part molt minoritària del consum de plàstics; per tant, la seva presència com a material reciclat és baixa.

2.1.2.4 Comportament a la flama

El PPE és un polímer que es pot encendre només amb dificultats i crema amb una flama clara, amb sutge abundant, es fon i forma una capa carbonitzada. Després de retirar la flama, continua la combustió i els productes de descomposició presenten una olor de fenol. Les mescles PPE/HIPS cremen amb una flama groga lluminosa i amb sutge abundant. El PPE resisteix a temperatures de fins a 110 °C, que poden arribar a 190 °C en absència d'aire. Els productes de combustió consisteixen principalment en acetona, fenol i estructures altament ramificades. Els ignifugants utilitzats han de presentar una elevada estabilitat tèrmica i són principalment de tipus triaril fosfats èsters i bromats aromàtics [Troitzsch, 1990].

Un dels principals avantatges del PPE és la seva baixa inflamabilitat. Aquesta propietat es manté, de manera general, en les mescles PPE/HIPS, tot i que es fa necessària l'addició d'un ignifugant fosforat, proporcional al contingut en HIPS. Aquestes mescles no requereixen l'addició d'ignifugants halogenats per complir la categoria V0 de la norma UL94 [Weber, 2000]. Aquesta condició és indispensable per a l'aplicació de les mescles PPE/HIPS en el sector elèctric i electrònic.

2.1.2.5 Materials utilitzats

Els materials utilitzats es descriuen a l'apartat 4.1.3.2.

2.1.3 Poli(tereftalat d'etilè) (PET)

2.1.3.1 Descripció

El poli(tereftalat d'etilè) (PET) es considera un dels polímers tècnics més importants dels darrers 20 anys, a causa del ràpid creixement del seu ús. Se'l considera un material excel·lent per a moltes aplicacions, des de fibres tèxtils fins a peces tècniques, i s'utilitza majoritàriament en els envasos de líquids (ampolles). Les seves propietats depenen principalment del seu grau de polimerització i la seva orientació durant el procés de transformació. El PET deu el seu gran èxit principalment a les seves propietats químiques i mecàniques, així com a la seva baixa permeabilitat al CO₂.

El PET va ser sintetitzat per primera vegada l'any 1941 per Dickson i Whinfield. Inicialment va ser emprat per a la fabricació de fibres tèxtils, més endavant en films biorientats i no va ser fins al 1975 que es va començar a aplicar per a peces tridimensionals.

La taula 2.1-05 mostra com el mercat del PET ha tingut un increment important en els darrers anys, el consum aparent va créixer un 66 % del 2000 al 2004. Segons les estimacions, encara ha de créixer un 10 % anual els anys vinents. Aquest creixement sobretot és degut a la substitució de les ampolles de vidre, els envasos d'alumini i altres plàstics [Karger-Kocsis, 2005].

Taula 2.1-05: Producció i consum de PET a Espanya (en milers de tones) [CEP, 2005].

	2000	2001	2002	2003	2004
Producció	288,9	327,3	348,0	378,1	402,1
Importació	70,2	82,0	100,4	120,4	118,0
Exportació	142,6	153,3	155,4	167,0	160,9
Consum aparent	216,5	256,0	293,0	331,5	359,2

Si bé el principal mercat final d'aquest material és el sector tèxtil, el PET cada cop s'està introduint més en el sector dels envasos, particularment en la fabricació d'ampolles. Aquesta penetració serà cada cop més important a mesura que la tecnologia resolgui determinats problemes que en l'actualitat suposen un fre en l'envasament de determinades begudes, com ara les cerveses, que tenen una elevada pressió.

Taula 2.1-06: Aplicacions del PET a Espanya (en tones) [CEP, 2005].

APLICACIÓ	2001	2002	2003	2004
Films	15.700	17.500	17.500	20.000
Pintures i adhesius	10.500	11.500	11.500	11.000
Ampolles	233.400	280.500	305.500	344.000
TOTAL	276.100	327.500	357.000	397.000

La taula 2.1-06 mostra els diferents usos del PET, sent les ampolles el més important (87% del total). Diversos autors han tractat sobre noves aplicacions per al PET [Brydson, 2000; Domininghaus, 1993; Hellerich, 1992; Milgrom, 1992].

El PET és un polièster aromàtic. La seva fórmula lineal característica es mostra a la figura 2.1-04:

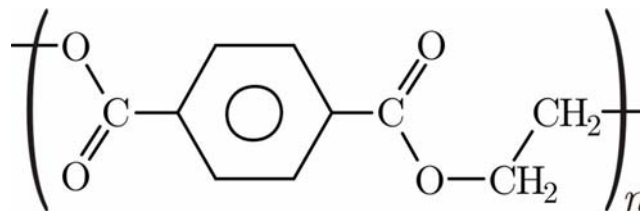


Figura 2.1-04: Fórmula química del PET [Wikipedia, 2007].

2.1.3.2 Característiques i propietats

El PET és un polímer semicristal·lí, és a dir que pot presentar diferents graus de cristal·linitat depenent de quina sigui la història tèrmica i la naturalesa química de la unitat o unitats repetitives. Per reduir al màxim la cristal·lització, es fan servir copolímers del PET i/o tractaments de refredament molt ràpid que impedeixen arribar a l'estat termodinàmicament estable. Aquestes diferents disposicions i graus de cristal·linitat donaran unes característiques sensiblement diferents [Daubeny, 1954].

- **PET semicristal·lí**

La màxima cristal·linitat a què es pot trobar el PET és d'aproximadament un 30 % a temperatura ambient [Müller, 1987]. Les característiques principals són:

- Alta duresa i rigidesa
- Resistència mecànica mitjana
- Molt poca tendència a la deformació plàstica
- Gran resistència a l'abració
- Alta impermeabilitat a gasos com CO₂, O₂, aromes
- L'interval de temperatures d'ús és des de -20 °C fins a 100 °C.

- Té poques dilatacions tèrmiques.
- Sense colorants és un plàstic blanc i opac.
- Presenta un aïllament elèctric mitjà.
- És resistent a àcids diluïts, hidrocarburs alifàtics i aromàtics, olis, greixos, èsters, alcohols.
- No resisteix ni aigua calenta ni vapor d'aigua, ni bases calentes, ni hidrocarburs halogenats, ni cetones.
- Té bona resistència a la fissuració per tensió i resistència a la intempèrie.
- Absorció de la humitat mitjana
- Presenta força dificultats en el procés de transformació per injecció; per això en moltes aplicacions el seu ús ha quedat desplaçat pel poli(tereftalat de butilè) (PBT), que és més fàcilment processable, o per mescles d'ambdós materials.

Transformació del PET semicristal·lí:

- Normalment és per injecció, reforçat amb fibra de vidre, que també fa la funció d'agent nucleant.
- S'ha de treballar en un rang molt estret de temperatures, d'entre 260 °C i 280 °C.
- El motlle s'ha de mantenir a temperatura alta, entre 90 °C i 100 °C.
- En cas de sobrepassar la temperatura es degrada el material.

Aplicacions:

- Peces per a aplicacions molt diverses. Alguns exemples són: en aparells elèctrics i electrònics, peces d'engranatges, volants de rodadura i cremalleres i peces amb necessitat de resistència a l'abradió i estabilitat geomètrica.

• PET amorf

Les característiques principals, relacionades amb les del PET semicristal·lí són:

- Rigidesa i duresa menors
- Gran deformació plàstica
- Millor resistència a l'impacte
- Pitjor efecte barrera davant els gasos CO, CO₂ i O₂
- És un plàstic incolor i transparent per a espessors per sota dels 5 mm.
- La seva franja de temperatures d'ús va des de -40 °C fins a 60 °C.
- A partir dels 90 °C la temperatura és suficientment alta per permetre la cristal·lització del material; llavors es torna blanquinós.

- A més de la resistència química del PET cristal·lí, té una major resistència a hidrocarburs perclorats.

Transformació del PET amorf:

- Es pot transformar per injecció i extrusió.
- El motlle ha d'estar a una temperatura al voltant de 20 °C i com a màxim 40 °C. Temperatures superiors farien cristal·litzar el material, de manera que perdria transparència.

Aplicacions del PET amorf:

- En forma de làmines, formant multicapes amb PE, alumini, etc.
- Tubs flexibles retràctils
- Suports per a cintes magnètiques i de termoescritura (transparències)
- Envasos termoconformats

Les nombroses aplicacions del PET, i sobretot la fabricació d'ampolles de begudes, ha comportat que hi hagi una gran disponibilitat de residus de PET que poden ser utilitzats per a noves aplicacions.

2.1.3.3 Reciclatge mecànic i mecanismes de degradació

En els darrers anys, el reciclatge del PET postconsum està tenint molt de ressò en la societat i el seu reciclatge ha estat l'objecte de nombrosos estudis [Awaja, 2005; Blumschein, 1992; Log, 1995; Lusinchi, 1998; Silva Spinacé, 2001; Torres, 2000; Zarganis, 1998]. Gràcies a les millores en els sistemes de recollida selectiva, la quantitat en pes de PET reciclat ha anat augmentant d'un 30 % anual des de l'any 2001 fins a assolir un total de 500.000 tones d'ampolles recollides en l'àmbit europeu l'any 2003. Alguns països com Bèlgica, Alemanya, Noruega, Suècia i Suïssa van assolir l'any 2003 el 70 % de recuperació del total d'ampolles de PET consumides [APME, 2004].

Les tècniques de reciclatge del PET són principalment tres: reciclatge químic, reciclatge energètic per incineració i reciclatge mecànic. En aquesta tesi s'ha estudiat únicament el reciclatge mecànic.

Existeixen nombroses aplicacions en les quals el PET reciclat està sent utilitzat, o ho podria ser en el futur, depenent de la quantitat disponible d'aquest material i els requeriments del producte final (taula 2.1-07). Les barreres per a un increment del reciclatge del PET es troben més en l'oferta que en la demanda de PET reciclat.

Taula 2.1-07: Aplicacions del PET reciclat a Europa occidental i als EUA l'any 1998 [La Mantia, 2002].

APLICACIONS	QUANTITATS CONSUMIDES (EN MILERS DE TONES)	
	EUROPA	EUA
Fibres tèxtils	81,3	255
Làmines	14,0	62
Cintes (fleixos)	5,0	52
Ampolles	4,0	75
Altres	1,0	31
TOTAL	105,3	475

El PET, ja sigui verge o reciclat, no és fàcil d'injectar, ja que mostra una tendència a cristal·litzar de manera aleatòria en el procés d'emmotllament per injecció de peces amb gruixos estàndard i una alta sensibilitat a la hidròlisi. Aquest fet provoca una fragilització de la peça. El problema es pot solucionar amb l'addició d'un modificador d'impacte. L'empresa General Electric produeix mesclades de PET amb PC reciclats per a la fabricació de paraxocs i altres peces del sector de l'automoció [La Mantia, 2002].

El reciclatge mecànic del PET requereix nombroses etapes per obtenir un material amb les mínimes impureses possibles. Les etapes es descriuen a continuació:

- Adquisició d'un lot d'ampolles de PET en els centres de triatge de la recollida selectiva
- Separació per colors i tipus d'ampolla (segons l'aplicació)
- Trituració (per facilitar el procés següent)
- Granulació
- Separació de les etiquetes per corrent d'aire
- Rentatge i assecatge (per dissoldre els adhesius)
- Separació gravimètrica o hidrocicló (per eliminar els materials que tenen una densitat inferior a 1, com el PEAD)
- Assecatge
- Separació electrostàtica (per eliminar els metalls)

Totes aquestes etapes tenen per objectiu poder produir un PET reciclat sense impureses; tanmateix, sempre queden restes d'impureses que provenen essencialment de:

- Taps (EVA, PEAD, PP)
- Etiquetes (paper, PS, PE)
- Ampolles (PVC, PEAD)
- Adhesius (per enganxar les etiquetes, produeixen àcid acètic)
- Catalitzadors de polimerització
- Pigments

Malgrat els diferents punts positius que fan atractiu el reciclatge mecànic del PET i que permeten conservar la naturalesa macromolecular, amb l'estalvi energètic que comporta, alguns aspectes negatius s'oposen a aquesta tècnica de revalorització:

- La presència de restes d'adhesiu provoquen degradació en el PET.
- La presència de restes d'humitat produeixen una degradació del PET durant el procés de transformació si aquest no ha estat prou assecat.
- Els productes de l'oxidació i de la degradació tèrmica provoquen una disminució de les propietats mecàniques del PET.
- El procés de transformació és més complex industrialment que altres materials plàstics, principalment a causa del procés d'assecatge.

Perquè el PET compleixi els diferents objectius de qualitat i pugui ser utilitzat en aplicacions tècniques, cal tenir en compte els efectes negatius superposats dels principals contaminants i els mecanismes de degradació que tenen lloc durant el procés de transformació.

• Mecanismes de degradació

Els mecanismes de degradació en un PET reciclat són provocats per la presència de contaminants, l'efecte de la humitat i l'oxidació termomecànica del procés de transformació.

La presència de contaminants (EVA, adhesiu, PVC, etc.), que alliberen àcids a temperatures elevades, representa un problema important, ja que la presència de compostos àcids, a les temperatures de transformació del PET, catalitzen la hidròlisi dels enllaços èster i condueixen a la formació de fragments de cadena amb baix pes molecular i una elevada proporció de grups funcionals carboxílics en el material [Silva Spinacé, 2001]. La presència de PVC en un lot de PET és especialment problemàtica, ja que, un cop triturat el PVC, la seva eliminació és molt difícil. Efectivament, el PVC té una densitat molt semblant a la del PET i la seva separació per gravimetria és impossible.

Se sap que el PET experimenta un procés d'hidròlisi quan es troba a temperatures properes a la T_f , en presència d'humitat, amb el resultat d'un procés de ruptura de cadenes i, per tant, de formació de cadenes amb pesos moleculars més baixos [Sammon, 2000].

La disminució del pes molecular pot ser deguda també a la degradació termomecànica, amb la conseqüència d'un increment de la cristal·linitat. En un estudi previ es va observar una davallada de la deformació a la ruptura del PET (propietat important en moltes aplicacions del PET), a partir del 3r procés de transformació, fet que és atribuïble a l'assoliment d'un pes molecular crític a partir del qual ja no es poden cohesionar les cadenes [Martínez, 1995].

Per a la fabricació d'ampolles és necessari un PET amb un elevat pes molecular. Per tant, la degradació que té lloc durant el procés de transformació impedeix l'ús del PET reciclat per a aquesta mateixa aplicació. Addicionalment, les normatives sobre la

fabricació de productes en contacte directe amb aliments no permeten l'ús de materials reciclats mecànicament.

2.1.3.4 Comportament a la flama

El PET crema amb una flama que provoca un degoteig important, forma sutge abundant, es fon i forma una lleugera capa carbonitzada. Els fils del fum són de color blau clar, tenen una olor vagament dolça i tenen un efecte irritant. La degradació tèrmica succeeix per escissió estadística de cadenes. Els productes principals de combustió són acetaldehid, àcid tereftàlic, monòxid de carboni, diòxid de carboni i aigua [Troitzsch,1990].

2.1.3.5 Materials utilitzats

Els materials utilitzats es descriuen a l'apartat 4.2.2.

2.2 Càrregues minerals

2.2.1 Fibres de vidre (FV)

Les fibres de vidre (FV) que es van utilitzar en aquesta tesi van ser de dos tipus: un tipus de classe E, sense tractament superficial, de 6 mm de longitud, i un segon tipus, amb referència FV Chopped Strand 3540 PPG Industries, subministrat per Quimidroga, amb un tractament superficial adequat per al PET i 3 mm de longitud.

Les fibres de vidre són un producte inorgànic de fusió, refredat fins a una condició rígida sense cristal·litzar. Les propietats més interessants de les FV són la resistència i el mòdul d'elasticitat, i estan determinades per l'estructura tridimensional dels òxids constituents, com poden ser l'òxid de silici, d'alumini, de ferro i de calci.

A la taula 2.2-01 es representen les propietats més rellevants de les fibres de vidre Chopped Strand 3540.

Taula 2.2-01: Propietats de les fibres de vidre Chopped Strand 3540 [Quimidroga, 2002].

Propietat	VALOR	UNITAT
Calor específica mitjana	740 – 840	J/(kg·K)
Coefficient d'expansió tèrmica	5×10^6	(°C) ⁻¹
Conductivitat tèrmica	1,0	W/(m·K)
Deformació a la ruptura	3,5 – 4,8	%
Densitat	$(2,52 – 2,62) \times 10^3$	kg/m ³
Mòdul de Poisson	0,22	-
Mòdul d'elasticitat	73	GPa
Tensió màxima	3.400	MPa

2.2.2 Microesferes de vidre (MV)

Les microesferes de vidre utilitzades en aquesta tesi van ser subministrades per Sovitec Ibérica, SA, amb referència Microperl 050-20-010. La composició (taula 2.2-02), les propietats (taula 2.2-03) i la granulometria (figura 2.2-01) han estat facilitades pel fabricant.

Taula 2.2-02: Composició química de les microesferes de vidre [Sovitec, 1996].

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O
70-73 %	0,5-2 %	7-11 %	13-15 %	3-5 %	0,2-0,6 %

Taula 2.2-03: Propietats de les microesferes de vidre [Sovitec, 1996].

PROPIETAT	VALOR	UNITAT
Calor específica mitjana	753,6	J / (kg · K)
Coefficient de dilatació lineal	$8,5 \times 10^6$	mm/mm
Conductivitat tèrmica	1,163	W / (m · K)
Pes específic absolut	2.450	kg/m ³
Pes volúmic aparent	1.600	kg/m ³
Mòdul de Poisson	0,23	-
Mòdul d'elasticitat	70	GPa

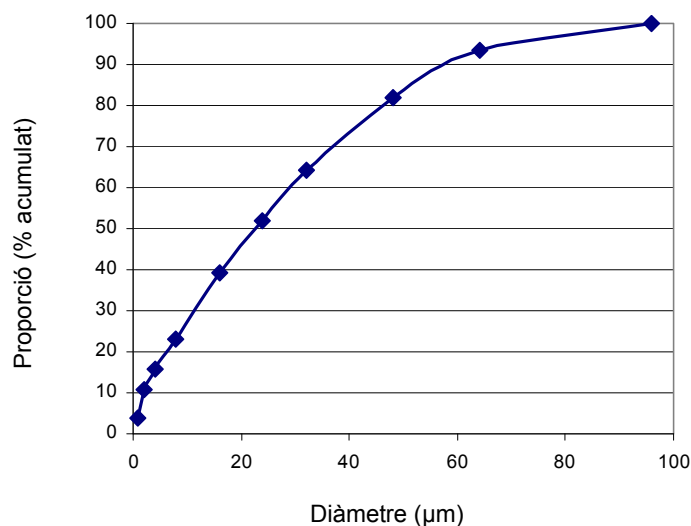


Figura 2.2-01: Distribució acumulada dels diàmetres de les microesferes de vidre [Sovitec, 1996].

2.3 Ignifugants

Els ignifugants utilitzats en aquesta tesi compleixen el requeriment de partida de ser lliures d'halògens i tenen el fòsfor com a agent ignifugant principal.

2.3.1 Ignifugant per al PPE/HIPS

2.3.1.1 Ignifugant Z

L'ignifugant amb el codi Z correspon al material comercial RDP o resorcinol bis(difenil fosfat). Es tracta d'un ignifugant que pertany a la família dels bis-diaril fosfats, els quals són líquids incoloros, transparents, altament estables tèrmicament i de baixa volatilitat. La fórmula química de l'RDP es mostra a la figura 2.3-01.

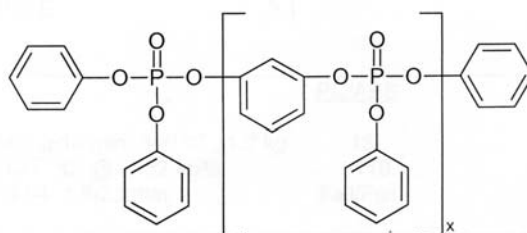


Figura 2.3-01: Fórmula química de l'RDP ($x = 5 - 8$) [Akzo Nobel, 2001a].

L'ignifugant RDP ha estat proveït pel fabricant Akzo Nobel. Les seves propietats principals, que han estat facilitades pel fabricant, es descriuen a la taula 2.3-01.

Taula 2.3-01: Propietats de l'ignifugant Z [Akzo Nobel, 2001a].

PROPIETAT	VALOR	UNITAT
Punt d'ebullició	> 300	°C
Punt de fusió	-12	°C
Temperatura d'inflamació	> 230	°C
Densitat (25 °C)	1.300	kg/m ³
Solubilitat en aigua	Insoluble (< 10)	ppm
Viscositat (25 °C)	600	mPa · s
Contingut en fòsfor	11	% (w/w)

Segons dades del fabricant, es necessita la incorporació d'entre un 10 % i un 20 % d'ignifugant per assolir la categoria V0 de la norma UL94, el que correspon a un contingut en fòsfor d'entre un 1,1% i un 2,2%.

En un estudi realitzat amb l'ignifugant RDP, s'ha trobat que amb la incorporació de 1,62% en pes de fòsfor en termoplàstics tècnics es podia assolir la categoria V0 de la norma UL94 [Hsieh, 2001].

2.3.2 Ignifugants per al PET

2.3.2.1 Ignifugant W

L'ignifugant amb el codi W correspon al material comercial BDP o bisfenol A bis(difenil fosfat). Es tracta d'un ignifugant que pertany a la família dels bis-diaril fosfats, els quals són líquids incoloros i transparents altament estables tèrmicament i de baixa volatilitat. El nom químic del BDP és àcid fosfòric, (1-metiletilidè) di-4,1-fenilè tetrafenil èster i la seva fórmula química es mostra a la figura 2.3-02.

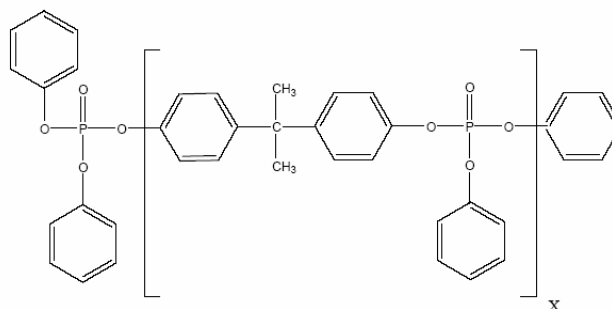


Figura 2.3-02: Fórmula química del BDP ($x = 1 - 4$) [Akzo Nobel, 2001b].

L'ignifugant BDP ha estat proveït pel fabricant Akzo Nobel. Les seves propietats principals, que han estat facilitades pel fabricant, es descriuen a la taula 2.3-02.

Taula 2.3-02: Propietats de l'ignifugant W [Akzo Nobel, 2001b].

PROPIETAT	VALOR	UNITAT
Punt d'ebullició	> 300	°C
Punt de fusió	40 - 70	°C
Temperatura d'inflamació	> 300	°C
Densitat (25 °C)	1.300	kg/m ³
Solubilitat en aigua	Pràcticament insoluble	-
Viscositat (55 °C)	515	mPa · s
Contingut en fòsfor	9	% (w/w)

Segons dades del fabricant, es necessita la incorporació d'entre un 10 % i 20 % d'ignifugant per assolir la categoria V0 de la norma UL94, el que correspon a un contingut en fòsfor d'entre un 0,9% i un 1,8%.

2.3.2.2 Ignifugant X

L'ignifugant amb el codi X va ser proveït per l'empresa Clariant, amb el nom comercial Exolit® OP 910. Les seves propietats principals, que han estat facilitades pel fabricant, es descriuen a la taula 2.3-03. Es presenta en forma d'un líquid altament viscos.

Taula 2.3-03: Propietats de l'ignifugant X [Clariant, 2000].

PROPIETAT	VALOR	UNITAT
Temperatura de descomposició	> 300	°C
Temperatura d'inflamació	235	°C
Densitat (25 °C)	1.280	kg/m ³
Solubilitat en aigua	Miscible	-
Viscositat (25 °C)	Màx. 4.000	mPa·s
Contingut en fòsfor	20,5 – 21,5	% (w/w)

Segons dades del fabricant, es necessita la incorporació d'entre un 5 % i un 15 % d'ignifugant per assolir la categoria V0 de la norma UL94, el que correspon a un contingut en fòsfor d'entre un 1,0% i un 3,2%.

2.3.2.3 Ignifugant Y

L'ignifugant amb el codi Y va ser proveït per l'empresa Albright & Wilson, amb el nom comercial Antiblaze® 1045. Les seves propietats principals, que han estat facilitades pel fabricant, es descriuen a la taula 2.3-04. Es presenta en forma d'un líquid altament viscos.

Taula 2.3-04: Propietats de l'ignifugant Y [Albright, 1998].

PROPIETAT	VALOR	UNITAT
Temperatura de descomposició	250	°C
Densitat (25 °C)	1.260	kg/m ³
Solubilitat en aigua	Miscible	-
Viscositat (60 °C)	6.900	mPa·s
Contingut en fòsfor	20,8	% (w/w)

Segons dades del fabricant, es necessita la incorporació del 3,5 % d'ignifugant per assolir la categoria V0 de la norma UL94, el que correspon a un contingut en fòsfor del 0,73%.

2.4 Obtenció de provetes

Per a l'obtenció de les provetes utilitzades en aquesta tesi s'han emprat els processos d'extrusió i injecció. L'extrusió es realitza per obtenir una gransa homogènia i amb les proporcions adequades dels materials de partida per posteriorment obtenir les provetes en el procés d'injecció.

2.4.1 Procés de mescla i preparació de composicions

2.4.1.1 Descripció de la maquinària

En aquesta tesi s'han emprat per a la preparació de mescles dos mètodes d'extrusió: extrusió de caragol únic i extrusió de caragol doble.

- **Extrusió de caragol únic**

Aquesta tècnica s'ha emprat per a la preparació de formulacions d'HIPS i PPE/HIPS sense addició de càrregues minerals ni ignífugants. S'ha utilitzat una màquina extrusora de caragol únic IQAP LAP E-30/25 D, de 30 mm de diàmetre i amb una relació longitud-diàmetre de 25. La figura 2.4-01 mostra un esquema de l'extrusora de caragol únic amb les diferents zones de temperatura controlada.

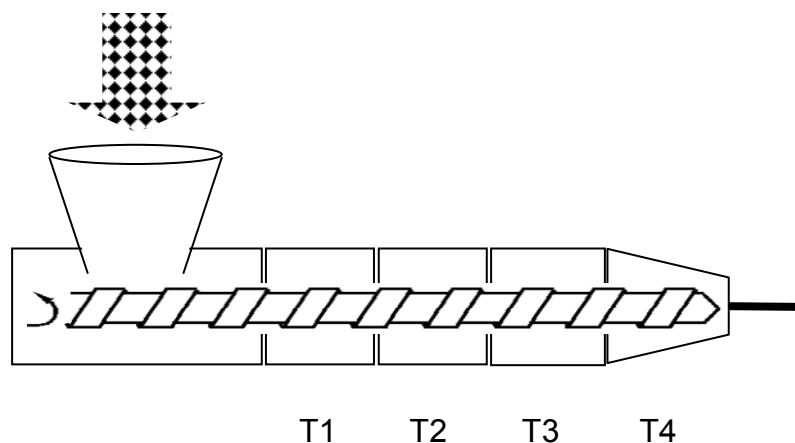


Figura 2.4-01: Esquema de l'extrusora de caragol únic (temperatures: $T1 < T2 < T3 < T4$).

- **Extrusió de caragol doble**

Els processos de mescla de les matrius polimèriques amb les càrregues minerals i/o ignífugants s'han realitzat mitjançant una extrusora de caragol doble corrotatòria de la

marca COLLIN model ZK 25, de 25 mm de diàmetre i una relació longitud-diàmetre de 24.

En les extrusores de caragol doble corotatòries, la dispersió de les càrregues minerals i altres additius està assegurada per uns elements de mescla pura denominats elements pastadors. Aquests elements realitzen el pastat del material mitjançant un procés repetitiu de dilatació-compensió. L'eficàcia de la mescla dispersa realitzada amb aquest tipus d'extrusora de caragol doble és ben coneguda en el Centre Català del Plàstic [Arencón, 2002; Morhain, 2001].

El fet que la màquina sigui de caragol doble beneficia el procés de mescla en relació amb les extrusores de caragol únic, encara que, d'altra banda, pot tendir a degradar en major mesura el material a causa del fet que el grau de cisalla és superior.

Els paràmetres que es poden regular en el procés d'extrusió són la temperatura de les sis zones en què es divideix l'extrusora —entrada, cinc zones centrals i broquet— i la velocitat de gir dels caragols. En aquest model d'extrusora, a més a més, es pot saber quina és la temperatura real de sortida del plàstic i el parell de força que es necessita per fer girar els caragols. La figura 2.4-02 mostra un esquema de l'extrusora de caragol doble.

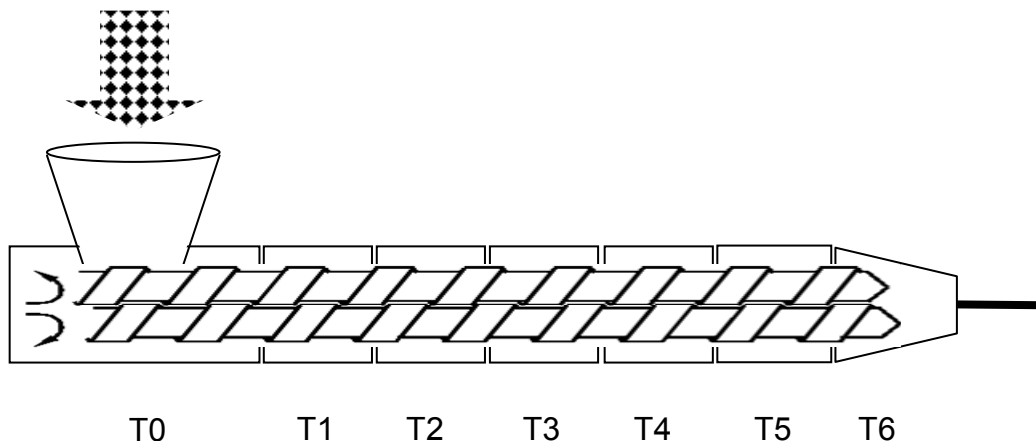


Figura 2.4-02: Esquema de l'extrusora de caragol doble (temperatures: $T_0 < T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$).

- **Dosificació de les càrregues minerals**

Per afegir les càrregues minerals, s'ha fet servir un dosificador volumètric connectat a l'extrusora de caragol doble. Aquest disposa d'un sistema de regulació de la velocitat dels caragols dosificadors per una roda micromètrica. En el cas de les microesferes de vidre, l'entrada es va fer pel mateix lloc que el material, però en el cas de les fibres de vidre es va afegir el material a la xemeneia més propera al final de l'extrusora. Aquesta diferència és motivada pel fet de no fer passar les fibres de vidre per les dues zones de mescla que té l'extrusora i evitar així el trencament de les fibres i la consegüent repercussió negativa en les propietats mecàniques de les formulacions. Les

microesferes, en canvi, no experimenten processos de degradació en passar per l'extrusora. Tècniques semblants han estat utilitzades en altres estudis [Schryver, 1999].

- **Dosificació dels ignifugants**

L'extrusora de cargol doble disposa de dues xemeneies de sortida per les quals són expulsats els gasos que es creen durant el procés d'extrusió i que poden ser utilitzades per afegir additius. En aquestes formulacions es va utilitzar la xemeneia més propera a l'entrada del material per introduir els ignifugants líquids. Aquests es van impulsar fins a la xemeneia a través d'un tub de plàstic per una bomba peristàltica del tipus SELECTA PERCOM N-M que permetia regular la velocitat de dosificació de l'ignifugant. Un cop introduït per la xemeneia, l'ignifugant s'uneix al procés de mescla que experimenten els materials polimèrics introduïts a través de la tremuja d'alimentació, per, després, travessar tota l'extrusora i mesclar-se correctament.

- **Granulació**

La mescla obtinguda surt en forma de fil continu per un filtre de secció circular de 4 mm de diàmetre. El fil de material plàstic fos és conduït a una cubeta de refrigeració plena d'aigua que permet que el material se solidifiqui ràpidament i baixi la temperatura fins a l'ambiental. A aquestes baixes temperatures el fil de polímer pot ser convertit en gransa a través d'una màquina granuladora.

2.4.1.2 Estudi de l'HIPS i el PPE/HIPS

- **Mescla d'HIPS i PPE sense ignifugant**

La preparació de mescles sense additius s'ha realitzat amb l'extrusora de caragol únic. Els perfils de temperatures es descriuen a la taula 2.4-01.

Taula 2.4-01: Perfil de temperatures de l'extrusora de caragol únic per als materials estudiats.

MATERIAL	TEMPERATURES (°C)			
	T1	T2	T3	T4
HIPS	135	150	155	160
PPE/HIPS	170	180	185	190

Amb aquest procés d'extrusió es van elaborar les formulacions de l'estudi de la influència de mescles de verge i reciclat en diferents proporcions per als materials HIPS i PPE (apartats 4.1.2 i 4.1.3).

- **Mescla d'HIPS i PPE amb ignifugant**

Els perfils de temperatures es descriuen a la taula 2.4-02.

Taula 2.4-02: Perfil de temperatures de l'extrusora de caragol doble per als materials estudiats.

MATERIAL	TEMPERATURES (°C)						
	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
PPE/HIPS	160	165	170	180	190	200	210

Un dels problemes principals que es va presentar a l'hora de desenvolupar aquest estudi és la quantificació precisa del contingut en ignifugant de les formulacions preparades. L'addició d'ignifugant, en forma de líquid viscos, es va realitzar mitjançant una dosificació controlada per una bomba peristàltica durant el procés d'extrusió. Tot i que les quantitats introduïdes eren conegudes, el procés d'extrusió provoca pèrdues d'ignifugant durant els períodes no estacionaris d'inici i final del procés d'extrusió. Per aquestes raons, existeix una diferència entre el contingut teòric i el real d'ignifugant present en les formulacions.

Per ajustar la composició de les formulacions que es van preparar en aquesta tesi, va ser necessari poder quantificar amb precisió la quantitat d'ignifugant. L'anàlisi quantitativa per espectroscòpia IR permet realitzar aquesta quantificació mitjançant l'obtenció d'una recta de calibratge.

Una recta de calibratge permet establir una relació lineal entre la proporció d'una determinada substància en el material, en el cas d'aquesta tesi un ignifugant, i la relació entre l'absorbància de dues bandes: una de característica de la substància (ignifugant) i una altra de característica de la matriu de la mostra analitzada.

A continuació es detalla el procediment que es va seguir:

- Preparació de diverses mostres amb concentracions conegudes d'ignifugant
- Obtenció dels espectres IR de cada mostra
- Identificació de les bandes de referència
- A partir de l'espectre obtingut, anàlisi de les dues bandes de referència i càlcul de la relació d'absorbàncies
- Presentació en una gràfica del percentatge d'ignifugant en funció de la relació d'absorbàncies

El primer problema que es va presentar a l'hora d'obtenir la recta de calibratge va ser la manera de preparar les mescles de composició coneguda i el mètode d'obtenció de provetes per fer l'anàlisi IR. En primer lloc, es va descartar el mètode de les pastilles de KBr, ja que per utilitzar-les és necessari partir d'una mescla en estat sòlid (gransa o petits fragments de provetes). L'ignifugant no perd la condició de líquid, fins i tot a

temperatures elevades. Efectivament, en ser sotmès a 260 °C durant 48 h, l'ignifugant Z va perdre només un 11,7 % del seu pes.

En segon lloc, es va considerar un altre mètode d'obtenció de provetes per fer l'anàlisi IR. Aquest consisteix a dissoldre els materials de partida en les proporcions adequades en un dissolvent comú per després aconseguir una làmina de polímer suficientment fina per poder analitzar-la. Finalment, es va adoptar aquest mètode ja que es va poder trobar un dissolvent comú per als components de les formulacions. Una recerca en la bibliografia adequada va permetre trobar que el toluè era un dissolvent comú per als tres components de la formulació: HIPS, PPE i ignifugant. A continuació es van preparar les mostres necessàries per obtenir la recta de calibratge. Aquestes es van preparar seguint els passos que s'indiquen a continuació:

- Extrudir una mescla d'HIPS i PPE sense ignifugant de proporcions similars a les que es troben en les mescles amb ignifugant que es volen estudiar.
- Pesar una quantitat d'aquest material entre 3,0 g i 3,5 g en un recipient de vidre.
- Afegir la proporció necessària d'ignifugant, gota a gota, mitjançant una pipeta.
- Afegir una quantitat de 40 ml de toluè per dissoldre els materials.
- Escalfar la dissolució en una placa elèctrica a la mínima temperatura (per evitar la degradació del material i l'evaporació del toluè), barrejant repetidament amb pauses. Temps aproximat de 30 min.
- Mesclar intensament amb un agitador abans d'extreure una gota amb una pipeta.
- Col·locar la gota sobre una pastilla de NaCl i deixar-la assecar sota una font de calor lluminosa, fins a l'evaporació del toluè i l'obtenció d'una fina làmina de polímer apta per a l'anàlisi IR.

Amb aquest mètode es van poder obtenir els espectres necessaris per dibuixar la recta. Abans, va caldre trobar dues bandes que complissin els requisits necessaris per calcular la relació d'absorbàncies. El primer dels dos havia de ser representatiu i exclusiu de la matriu polimèrica PPE+HIPS i el segon havia de ser exclusiu de l'ignifugant. Per trobar aquestes dues bandes es van comparar els espectres de la mescla extrudida PPE+HIPS sense ignifugant amb l'espectre de l'ignifugant pur, tal com s'observa a la figura 2.4-03.

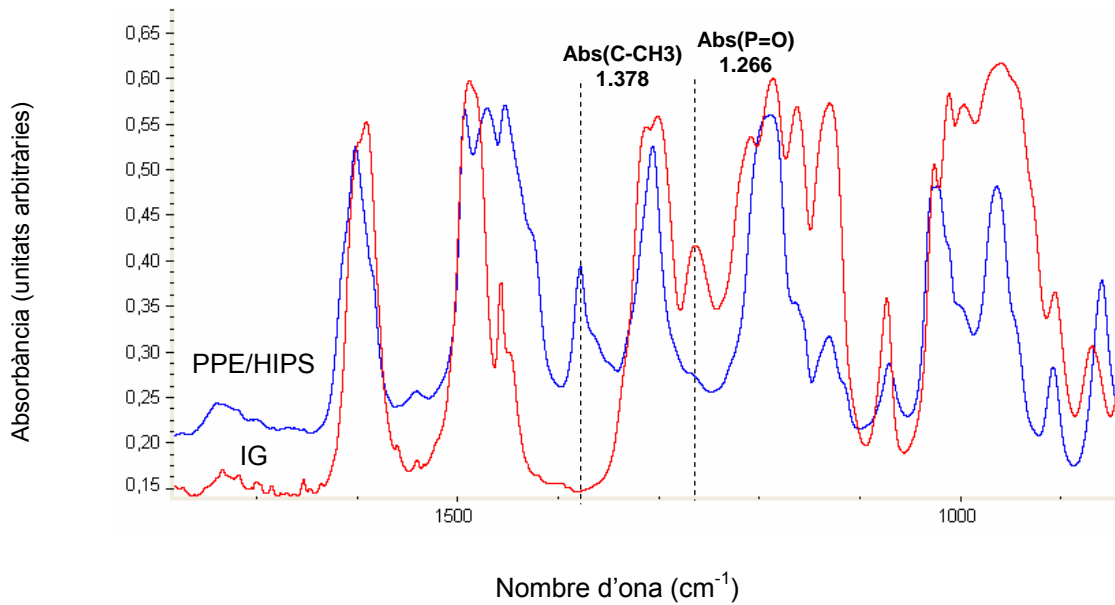
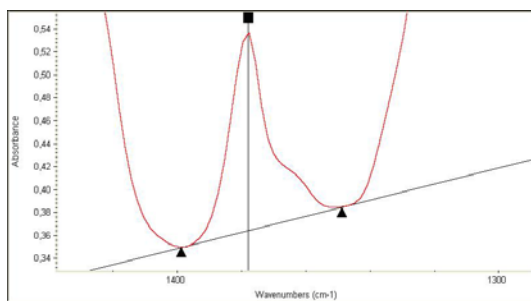


Figura 2.4-03: Comparació dels espectres IR de l'ignifugant (IG) i la mescla PPE/HIPS.

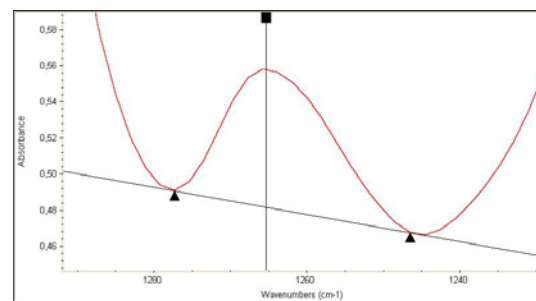
Una banda és exclusiva de la matriu si apareix només en l'espectre d'aquesta (espectre amb les bandes d'absorció més elevades) i, en el mateix nombre d'ona, l'espectre de l'ignifugant presenta una vall. Una banda característica de la matriu polimèrica és la banda Abs(C-CH₃), amb un nombre d'ona de 1.378 cm⁻¹ i que és característic de l'enllaç C-CH₃ del PPE [Boscoletto, 1998]. Una banda característica de l'ignifugant és la corresponent a l'enllaç P=O, representat a la figura 2.4.1-03 com a Abs(P=O) i situat en 1.266 cm⁻¹ [Bellamy, 1975; Nishihara, 1998].

El pas següent va consistir a fer l'anàlisi de la relació d'absorbàncies mitjançant el programa informàtic OMNIC, mantenint constants per al càlcul les línies base d'ambdues bandes tal com s'observa a la figura 2.4-04. Aquestes línies base són:

- Banda Abs(C-CH₃):de 1.346 a 1.396 cm⁻¹
- Banda Abs(P=O):de 1.246 a 1.277 cm⁻¹



a) Línia base de la banda Abs(C-CH₃)



b) Línia base de la banda Abs(P=O)

Figura 2.4-04: Línies base emprades per al càlcul d'absorbàncies: a) banda Abs(C-CH₃), b) banda Abs(P=O). Programa OMNIC.

A continuació es presenten les rectes de calibratge utilitzades en aquesta tesi.

A la figura 2.4-05 s'observa la representació gràfica de la recta de calibratge del material amb proporció PPE/HIPS 35/65.

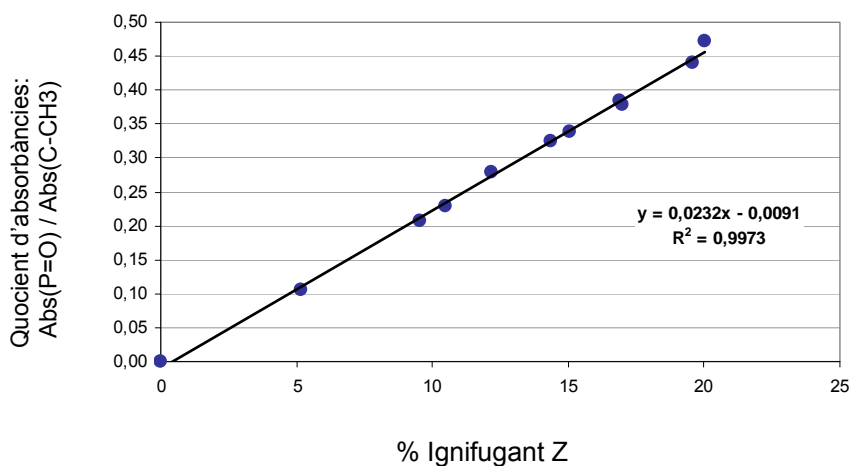


Figura 2.4-05: Recta de calibratge del material amb proporció PPE/HIPS: 35/65.

Es pot observar que la regressió lineal és molt bona, amb uns punts que s'ajusten molt bé a la recta, tal com demostra el fet que el coeficient de regressió lineal tingui un valor molt proper a la unitat. S'ha de tenir en compte, a més, que la recta ha estat creada a partir d'una mostra àmplia de formulacions (11 punts), fet que minimitza l'error que es pugui cometre.

A continuació es presenten les dues altres rectes de calibratge utilitzades en aquesta tesi, per a les mescles amb proporcions en pes PPE/HIPS 65/35 i 90/10.

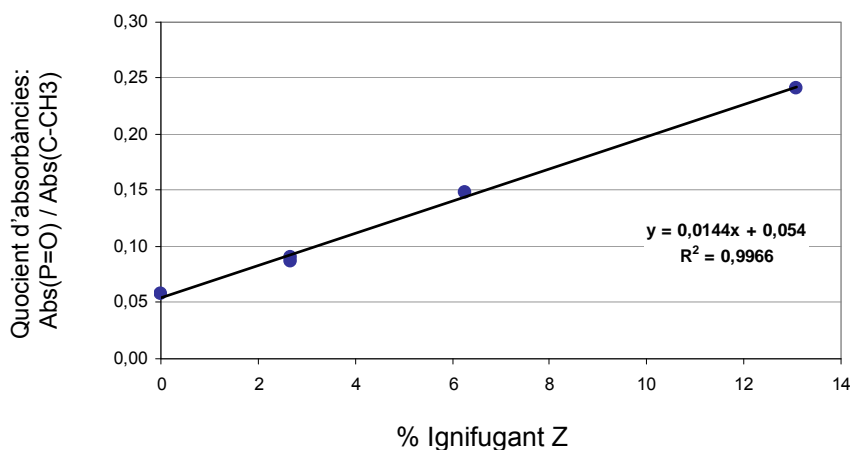


Figura 2.4-06: Recta de calibratge del material amb proporció PPE/HIPS: 65/35.

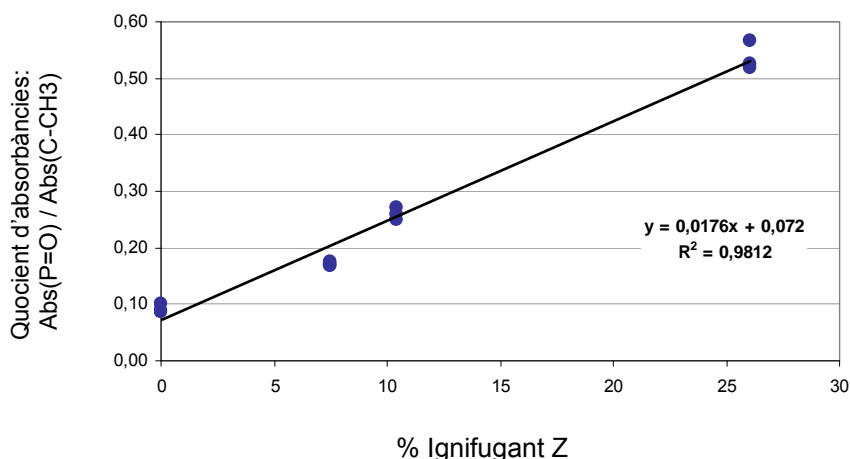


Figura 2.4-07: Recta de calibratge del material amb proporció PPE/HIPS: 90/10.

S'observa que, a diferència de la recta de calibratge del material 35/65, a les figures 2.4-06 i 2.4-07, la recta no passa per l'origen. Aquesta singularitat és deguda al fet que el PPE presenta una lleugera banda d'absorció que s'encavalca amb la banda d'absorció Abs(P=O).

Per quantificar la precisió del mètode d'obtenció del percentatge d'ignifugant per IR, s'ha calculat l'error experimental d'aquesta tècnica.

- Error de dissolucions diferents d'una mateixa mescla: aquest error determina el grau d'homogeneïtat de la gransa procedent d'extrusió o de trituració de provetes.
- Error en l'extracció de diferents gotes d'una mateixa dissolució: aquest error determina el grau d'homogeneïtat de la dissolució del material en toluè.
- Error en diferents mesures IR d'una mateixa gota: aquest error determina el grau de reproductibilitat de les mesures d'espectroscòpia IR sobre una mostra de material.

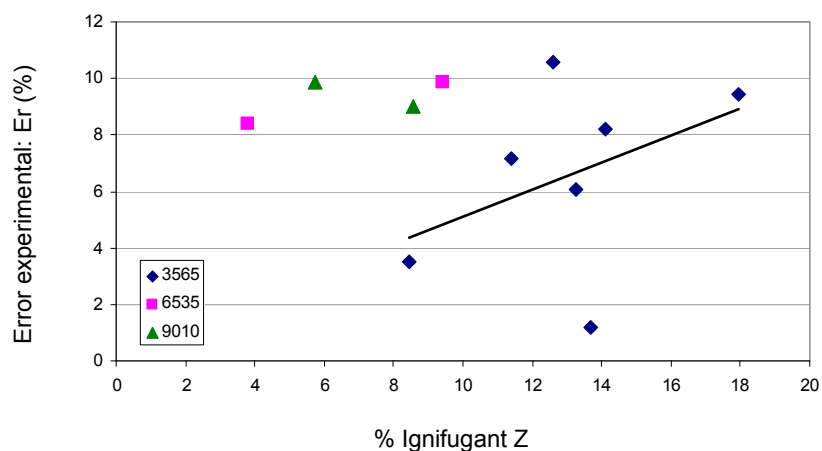


Figura 2.4-08: Error experimental en funció del contingut en ignifugant.

A la figura 2.4-08 s'observa que l'error experimental augmenta lleugerament en funció del contingut en ignifugant, tot i que en general els valors es troben per sota del valor del 10 %, que es considera com el límit d'error acceptable en l'experimentació estàndard.

A continuació es descriuen les formulacions estudiades en aquest apartat.

L'obtenció de les formulacions s'ha realitzat seguint dos mètodes d'extrusió diferents: el mètode per dosificació i el mètode de mescla mestre (*masterbatch*).

Inicialment, es van elaborar les formulacions, amb proporcions diferents d'ignifugant, pel mètode de dosificació. Aquest mètode consisteix en l'addició directa de la mescla polimèrica, per una banda, i de l'ignifugant, per l'altra, mitjançant la determinació dels fluxos per obtenir la composició desitjada. El mètode es va haver de canviar per la dificultat de mantenir uns fluxos de material i ignifugant constants durant tot el procés. Efectivament, el material reciclat presenta una granulometria molt irregular que fa difícil mantenir un flux d'entrada constant. L'ignifugant, per la seva banda, que és alimentat per la primera xemeneia de l'extrusora, es dosifica a través d'una bomba peristàtica. En aquest cas tampoc no s'ha aconseguit obtenir el flux desitjat constant d'ignifugant.

Per aquestes raons, es va optar pel mètode de mescla mestre (*masterbatch*). Aquest mètode consisteix a obtenir una formulació amb una proporció elevada d'ignifugant, conegut com a *masterbatch*. El *masterbatch* presentava una proporció d'ignifugant d'un 25 % en pes aproximadament i es va diluir manualment amb el material de partida per obtenir les formulacions amb les composicions desitjades.

A la taula 2.4-03 es mostren les formulacions preparades.

El codi del material està format per sis caràcters. Els dos primers indiquen el percentatge de PPE respecte del total (PPE + HIPS) i els dos següents el percentatge d'HIPS respecte del total (PPE + HIPS). El codi conté després del guió el caràcter "0" si es tracta d'una mescla sense ignífugant i el caràcter "P", de fòsfor, quan conté ignífugant. El darrer caràcter és un número correlatiu i serveix per diferenciar les mescles.

Taula 2.4-03: Formulacions de l'estudi PPE/HIPS + ignífugant.

CODI	MÈTODE D'EXTRUSIÓ	% PPE	% HIPS	% IGNIFUGANT	% P
FORMULACIONS 3565					
3565-01	Dosificació	35,0	65,0	00,0	0,00
3565-02	Dosificació	35,0	65,0	00,0	0,00
3565-P1	Dosificació	31,2	60,5	08,3	0,91
3565-P2	Dosificació	30,6	58,1	11,3	1,24
3565-P3	Dosificació	30,2	57,3	12,5	1,38
3565-P4	Dosificació	29,7	57,4	13,0	1,43
3565-P5	<i>Masterbatch</i>	28,1	58,3	13,6	1,50
3565-P6	<i>Masterbatch</i>	28,1	57,2	14,7	1,62
3565-P7	Dosificació	28,8	53,7	17,6	1,94
FORMULACIONS 6535					
6535-01	<i>Masterbatch</i>	65,0	35,0	00,0	0,00
6535-P1	<i>Masterbatch</i>	62,7	33,8	05,6	0,62
6535-P2	<i>Masterbatch</i>	59,0	31,7	09,7	1,07
FORMULACIONS 9010					
9010-01	<i>Masterbatch</i>	90,0	10,0	00,0	0,00
9010-P1	<i>Masterbatch</i>	84,8	09,4	08,7	0,96
9010-P2	<i>Masterbatch</i>	82,3	09,1	11,2	1,23

2.4.1.3 Estudi del PET

- **Tractament previ del PET**

És del tot necessari assecat suficientment el PET abans i durant el procés de transformació. Les petites quantitats d'humitat provoquen un augment de la taxa de nucleació, així com una disminució de la temperatura de transició vítria i de la temperatura de cristal·lització. Aquesta modificació de cristal·linitat del PET deriva en una pèrdua generalitzada de les seves propietats mecàniques, particularment les propietats de ruptura. Només amb un assecatge intensiu que elimini tot rastre d'humitat es pot evitar aquesta pèrdua de propietats.

En el cas d'aquesta tesi, s'ha estimat suficient un assecatge previ de 4 h a 140 °C, perquè són les condicions de procés utilitzades industrialment [Awaja, 2005]. A aquest efecte, s'ha utilitzat un deshumidificador PIOVAN T30IX, amb circulació d'aire a una humitat relativa inferior al 0,005 %. Prèviament a aquest procés, el PET s'ha assecat durant 1 hora a 150 °C per assolir una cristal·linitat suficient per evitar l'atapeïment de les escames.

- **Condicions d'extrusió**

S'han mantingut les temperatures constants en tots els casos, fent petites variacions per facilitar el procés. S'ha utilitzat una velocitat de gir dels caragols baixa, entorn a 80 r.p.m., per tal de limitar la possible degradació del material que es pot veure afavorida per la presència de càrregues minerals.

A la taula 2.4-04 es representen les temperatures d'extrusió del PET, referides a la figura 2.4-02, on es mostra l'esquema de l'extrusora de caragol doble.

Taula 2.4-04: Rang de les temperatures d'extrusió del PET (en °C).

T1	T2	T3	T4	T5	T6
150	250-255	250-255	250-260	255-260	255-260

Pel fet d'afegir un compost líquid al PET, disminueix la viscositat de la mescla, i com que la viscositat del PET, a les temperatures de treball, ja és baixa per si mateixa, amb els additius hi ha força problemes de processament. S'han trobat a la bibliografia sistemes per poder incorporar els ignífugants líquids de manera més senzilla i efectiva, fent servir β -ciclodextrina com a agent encapsulant, de manera que es pot additivar com a pols. El problema és que el compost β -ciclodextrina és un compost amb un preu molt elevat, de manera que fa inviable el seu ús a escala industrial [Huang, 2001].

- **Descripció de les formulacions**

Les taules 2.4-05 i 2.4-06 descriuen les formulacions de l'estudi del PET. Totes les formulacions s'han obtingut per l'extrusora de caragol doble.

Taula 2.4-05: Descripció de les formulacions de l'estudi del PET + càrregues minerals + ignifugants (% en pes).

MATERIAL	CONTINGUT EN FÒSFOR (%)	CONTINGUT EN FV / ME (%)		PETR	PET FV50	PET ME50	W	X	PETR FV20 Y21
PETR	0,0	0		100					
PETR ME12	0,0	12		76		24			
PETR ME18	0,0	18		64		36			
PETR ME21	0,0	21		57		43			
PETR ME27	0,0	27		46		54			
PETR FV15	0,0	15		70	30				
PETR FV20	0,0	20		60	40				
PETR FV20 W11	1,1	20		41			*)		
PETR FV22 W17	1,7	22		25			**)		
PETR FV18 X19	1,9	18		55	36			9	
PETR FV19 Y06	0,6	19		39	26				35
PETR FV13 Y15	1,5	13		18	12				70
PETR FV24 Y15	1,5	24		8	22				70

*) El material PETR FV20 W11 correspon al material PET-C2 de la taula 2.4-06.

***) El material PETR FV22 W17 correspon al material PET-C4 de la taula 2.4-06.

Les dues primeres columnes de la taula 2.4-05 descriuen el contingut real en fòsfor i en càrregues minerals (segons el cas FV o ME).

Les columnes següents descriuen la proporció dels diferents components que han estat necessaris per obtenir les formulacions desitjades. Aquests components es descriuen a continuació:

- PETR: material PET reciclat
- PET FV50: *masterbatch* de PET verge amb 50 % de FV
- PET ME50: *masterbatch* de PET verge amb 50 % de ME
- W: ignifugant W
- X: ignifugant X
- PETR FV20 Y21: *masterbatch* de PET reciclat amb el 20 % de FV i el 21 % d'ignifugant Y

Taula 2.4-06: Descripció de les formulacions de l'estudi d'optimització.

MATERIAL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	CONTINGUT EN FÒSFOR (%)	CONTINGUT EN FV (%)	PETR	PETR FV1	PETR FV2	PETR FV3	PETR FV4	PETR FV W1	PETR FV W2	PETR FV W3	PETR FV W4
PET-R	0,00	0,0	100								
PET-C1	1,06	14,7	39,3	42,2						18,5	
PET-C2	1,09	19,9	40,8		40,5			18,7			
PET-C3	1,50	08,5	55,1			17,2				27,7	
PET-C4	1,71	21,6	25,2			43,1	3,5		10,1		18,1
PET-C5	2,00	08,5	48,4				14,0				37,6
PET-C6	2,18	20,2	29,8		32,8			37,4			
PET-C7	2,52	07,0									
PETR			100	70,6	58,5	64,3	62,4	31,8	29,4	31,9	34,3
FV			0	29,4	41,5	35,7	37,6	16,2	17,1	13,9	12,5
W			0	0	0	0	0	52,0	53,5	54,2	53,2

A la taula 2.4-06 es descriu la composició en fòsfor i fibra de vidre de les formulacions de l'estudi d'optimització, PET-C1, -C2, -C3, -C4, -C5, -C6 i -C7 (columnes 1 i 2), així com la composició dels diferents *masterbatchs* que s'han utilitzat per obtenir les formulacions desitjades (columnes 3 a 11).

Exemple:

La formulació PET-C4 es compon del 25,2 % en pes de PETR, 43,1 % de PETR FV3, 3,5 % de PETR FV4, 10,1 % de PETR FV W2 i 18,1 % de PETR FV W4.

El *masterbatch* PETR FV W2 es compon del 29,4 % en pes de PETR, 17,1 % de FV i 53,5 % d'ignífugant W.

2.4.2 Injecció de provetes

El pas posterior a l'extrusió és la injecció de provetes. La injecció s'ha dut a terme amb una injectora MATEU & SOLÉ METEOR 440/90 i una injectora SANDRETTO OTTO EUROMAP 192/60. A la figura 2.4-09 es mostra l'esquema del perfil de temperatures d'injecció.

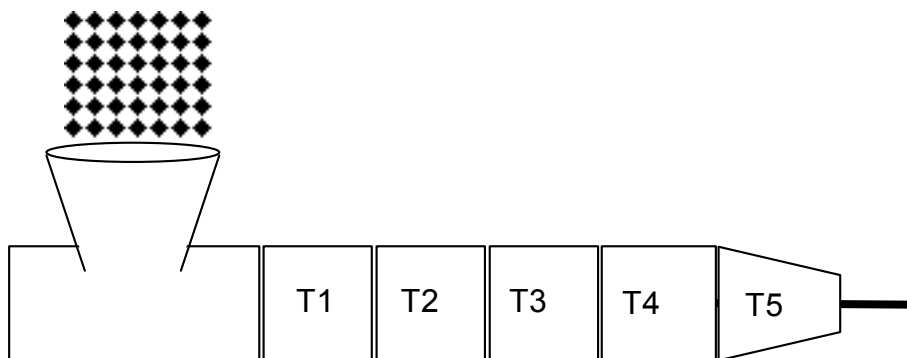


Figura 2.4-09: Esquema del perfil de temperatures d'injecció.

Els perfils de temperatures d'injecció es descriuen a la taula 2.4-07.

Taula 2.4-07: Perfil de temperatures d'injecció per als materials estudiats.

MATERIAL	TEMPERATURES (°C)				
	T1	T2	T3	T4	T5
HIPS	180-190	190-200	200-210	210-220	210-220
PET	230-250	240-260	250-270	250-270	250-270
PPE/HIPS-R / -V	250-270	260-285	270-290	275-295	280-300
PPE/HIPS-R + HIPS(10, 35, 65%)	190-230	200-240	200-240	210-250	210-250

Amb cadascuna de les formulacions, s'han injectat tres tipus diferents de provetes, en motlle normalitzat (figura 4 de la norma ASTM D-647) [ASTM D-647]:

- Halter per a assaigs de tracció i temperatura Vicat.
- Provetes prismàtiques de 3 mm per a assaigs de flama, d'impacte i de temperatura HDT.
- Provetes prismàtiques de 6 mm per a assaigs d'impacte i de flexió.

Aquestes provetes presenten les geometries i dimensions que es mostren a la figura 2.4-10.

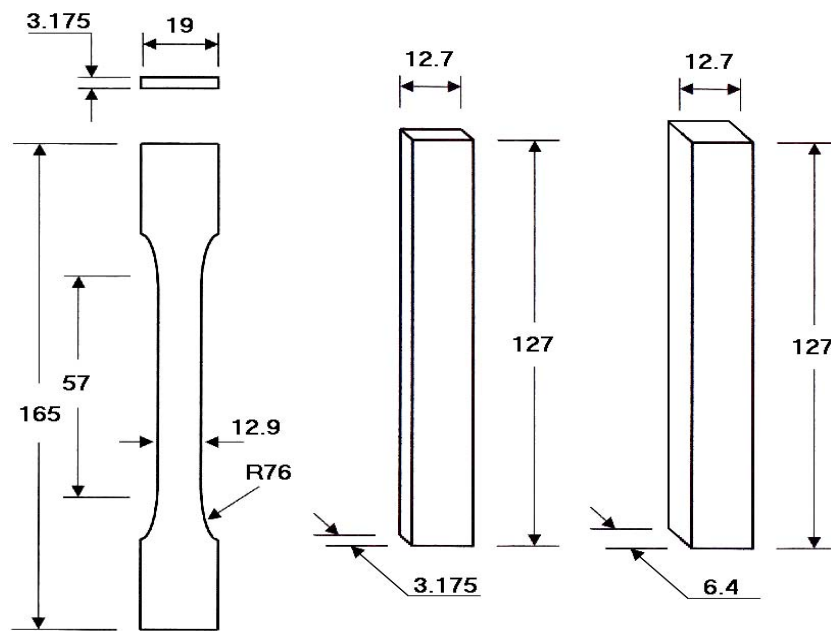


Figura 2.4-10: Geometria de les provetes injectades (valors en mm).

Per injectar aquestes provetes s'han fet servir dos motlles diferents, un per injectar dues provetes prismàtiques de 6 mm i un altre per injectar simultàniament provetes halter i prismàtiques de 3 mm.

La influència dels paràmetres d'injecció sobre les propietats estudiades en aquesta tesi no s'ha considerat significativa, i els paràmetres s'han determinat per introduir la mínima degradació possible en els materials.

2.4.3 Tècniques de trituració

L'estudi de la influència de processos successius de transformació sobre els materials d'aquest treball ha comportat la necessitat de triturar les provetes i colades obtingudes en el procés d'injecció per a l'obtenció d'una gransa apta per tornar a ser injectada.

A aquest efecte s'ha utilitzat, segons els casos, un molí MATEU & SOLÉ 15/21 M2.6 (50 kW) per a quantitats de més d'1 kg i un molí FRITSCH (2,2 kW) per a quantitats petites.

3 PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS

En aquest capítol es descriuen amb detall els procediments experimentals que s'han utilitzat per dur a terme les diferents caracteritzacions dels materials preparats en aquesta tesi.

3.1 Caracterització fisicoquímica

3.1.1 Determinació del contingut en pes de càrrega mineral

El contingut en fase mineral de cada compost ha estat determinat mitjançant l'assaig normalitzat de determinació del contingut en cendres de materials plàstics tal com descriu la norma UNE 53-090 [UNE, 1976].

Aquest assaig consisteix a calcinar una mostra de material per eliminar tota la fase orgànica. A aquest efecte, s'aplica en primer lloc la flama d'un bunsen al gresol que conté la mostra fins a la desaparició de qualsevol tipus de flama o fum dins el gresol. Un cop eliminats els compostos volàtils, es manté la mostra a 600 °C en un forn de mufla. Es determina així la fracció en pes de cendres, W_{cen} , mitjançant l'equació 3.1-01:

$$W_{cen} = \frac{M_c}{M_m} \quad (\text{Eq. 3.1-01})$$

on M_c i M_m es refereixen als pesos de cendres i de mostra original, respectivament.

Els valors de contingut en pes de càrrega mineral són les mitjanes de tres determinacions.

3.1.2 Determinació de l'índex de fluïdesa (MFI)

L'índex de fluïdesa, conegut habitualment com a MFI (*melt flow index*), correspon a la quantitat de material en pes que flueix a través d'un capil·lar durant un temps de 10 minuts, per a unes condicions de temperatura i de pressió predefinides. Tot i que no proporciona resultats característics de la viscositat d'un material com serien els obtinguts mitjançant reologia capil·lar, l'índex de fluïdesa és un paràmetre molt utilitzat en la indústria per determinar les condicions de procés d'un material.

L'índex de fluïdesa dels materials preparats ha estat determinat utilitzant un equip MELTFLOW de CEAST model 684 dotat d'un plastòmetre d'extrusió, amb un broquet de $2,095 \pm 0,005$ mm de diàmetre i de 8 mm de longitud, seguint el procediment descrit per la norma UNE 53 200 [UNE, 1973].

Les condicions experimentals utilitzades es mostren a la taula 3.1-01.

Taula 3.1-01: Condicions experimentals per a la determinació de l'índex de fluïdesa dels materials estudiats.

MATERIAL	CÀRREGA TOTAL APLICADA (N)	TEMPERATURA (°C)
HIPS	49,05	200
PET	21,19	260
PPE/HIPS-R /-V	31,39	280
PPE/HIPS-R + HIPS(10, 35, 65%)	31,39	220

3.1.3 Espectroscòpia infraroja (IR)

Els mètodes espectroscòpics d'anàlisi es basen en la interacció de la matèria amb la radiació electromagnètica. La naturalesa de la interacció no depèn de l'energia de la radiació, sinó del tipus de radiació (longitud d'ona). La radiació infraroja comprèn la regió que s'estén des de l'espectre visible fins a les microones i pot dividir-se en tres zones, però d'aquestes la més interessant és l'anomenada *IR mitjana* (longitud d'ona entre 4.000 i 100 cm^{-1}), ja que en aquest interval és on es produeixen les excitacions vibracionals dels enllaços atòmics. Un espectròmetre es basa en una font de llum infraroja que, mitjançant un sistema ocular, es divideix en dos feixos. Un d'aquests s'utilitza com a referència, mentre que l'altre travessa la mostra que s'analitza. La comparació entre ambdós feixos dona com a resultat un espectre d'absorció, que és en definitiva una mesura de l'energia que el material absorbeix i empra per iniciar la vibració dels seus enllaços.

Per a aquest estudi s'ha utilitzat un espectròmetre de la marca NICOLET model 501.

Si s'observa l'espectre IR d'un material qualsevol, s'observa que aquest està format per un conjunt de bandes distribuïdes al llarg de les diferents longituds d'ona de l'espectre infraroig. S'ha de tenir en compte que la posició d'una banda depèn de l'enllaç que l'origina, ja que la seva freqüència és directament proporcional a la força de l'enllaç i inversament proporcional als pesos dels àtoms que el formen. L'espectroscòpia pot realitzar-se amb mostres gasoses, líquides i sòlides, però són aquestes últimes les que subministren la màxima informació sobre l'estructura del compost. En aquesta tesi s'han fet servir dos mètodes de preparació de mostres:

- **Pastilles:** consisteix a convertir en pols la mostra estudiada a partir de petits fragments d'una proveta i, seguidament, sinteritzar pastilles en una proporció del 20 % de mostra i el 80 % de KBr.
- **Films:** el polímer es dissol en un dissolvent per posteriorment estendre'n algunes gotes sobre un suport de NaCl i deixar evaporar el dissolvent.

L'espectroscòpia IR pot usar-se bàsicament en dos grans camps: l'anàlisi qualitativa (identificació de components d'una formulació) i l'anàlisi quantitativa (determinació de proporcions de components d'una formulació).

L'anàlisi qualitativa s'utilitza per a la identificació d'un polímer o d'algun additiu desconegut. Es basa en el fet que cada enllaç té associada una banda característica en una longitud d'ona determinada. Així doncs, distingint quines bandes apareixen en l'espectre obtingut, es pot saber quins enllaços existeixen en el polímer i amb aquests ser capaços de destriar quin material s'està analitzant. Aquest tipus d'anàlisi va servir en aquesta tesi, entre altres coses, per determinar la presència o absència de components ignífugants halogenats.

L'anàlisi quantitativa el que busca és quantificar la proporció d'un component dintre del polímer. Per això va resultar interessant en aquesta tesi, ja que podia donar el valor de la concentració d'ignífugant dintre de cada formulació.

L'anàlisi quantitativa es basa en l'equació de Beer-Lambert:

$$A = E \cdot C \cdot l \quad (\text{Eq. 3.1-02})$$

on:

- A = absorbància de la banda
- E = coeficient d'extinció (constant, funció de l'enllaç)
- C = concentració en la mostra del material amb l'enllaç que causa l'absorbància
- l = longitud del pas de la radiació en la mostra (gruix del film)

Com es pot veure, l'absorbància de cada banda depèn de l'espessor del film i de la concentració, però la mesura precisa de l'espessor del film resulta impossible d'obtenir. Per solucionar aquest problema es recorre al mètode del patró intern, que es basa en la comparació de dos pics del mateix espectre.

$$\frac{A}{A'} = \frac{E \cdot C \cdot l}{E' \cdot C' \cdot l'} \Rightarrow \frac{A}{A'} = k \cdot \frac{C}{C'} \quad (\text{Eq. 3.1-03})$$

Aplicant l'equació 3.1-03 s'anul·la l'efecte del gruix. En alguns casos el valor k (relació entre els coeficients d'extinció) és tabulat, però majoritàriament no és així. En aquests casos es recorre a una recta de calibratge. Preparant mesclades amb proporcions conegudes d'ambdues espècies, es representa la relació d'absorbàncies en funció de la composició. Després de calcular la relació d'absorbàncies per a la mostra que es vol estudiar, se situa la composició en la recta de calibratge.

El mètode de films va ser utilitzat per a l'estudi quantitatiu d'ignífugant a base de fòsfor i es va emprar el toluè com a dissolvent comú per als tres materials (HIPS, PPE i ignífugant).

3.1.4 Calorimetria diferencial de rastreig (DSC)

L'estudi calorimètric es va realitzar en un equip DSC (*diferencial scanning calorimeter*) PERKIN ELMER PYRIS 1 equipat amb una unitat de refredament PERKIN ELMER

INTRACOOILER IIP, utilitzant com a purga gas nitrogen amb una puresa del 99,999 %, i aigua a temperatura ambient per a la refrigeració. La calibració es va fer amb patrons d'indi i plom a les mateixes velocitats d'escalfament que en els assaigs realitzats. Es van encapsar en alumini entre 8 mg i 10 mg del material a analitzar (pesats amb una balança de 0,1 mg de precisió), i es van escalfar a una velocitat de 10 °C/min, en el rang de temperatures comprès entre 30 °C i 200 °C.

Aquesta tècnica permet determinar les transicions tèrmiques de polímers en un ampli rang de temperatures, mitjançant l'aplicació de velocitats d'escalfament/refredament que poden anar de pocs graus per minut a 150 °C/min. L'aparell té dos microforns independents. Cada un està dotat d'un sensor de temperatura i una resistència (que dona o treu calor) autònoms. En un dels microforns (M) es col·loca una càpsula amb la mostra que es vol analitzar i en l'altre (R) la mostra de referència.

Els termogrames representats van permetre obtenir les propietats calorimètriques que s'expliquen a la figura 3.1-01.

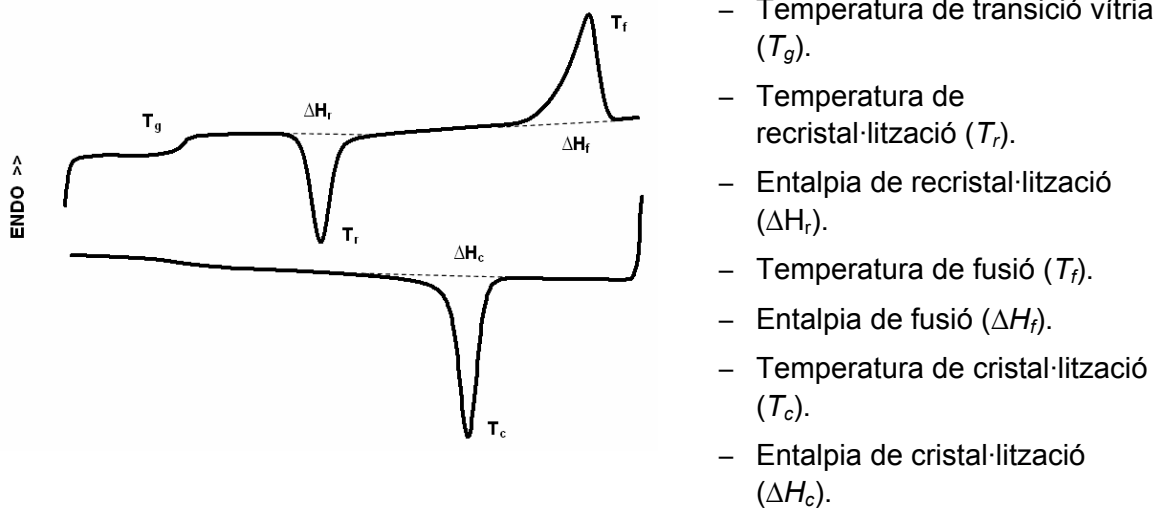


Figura 3.1-01: Representació dels paràmetres característics determinats per DSC sobre un termograma genèric.

Amb aquestes dades, es pot calcular quin és el grau de cristal·linitat del material fent servir les fórmules següents:

$$\chi_r = 100 \cdot \frac{\Delta H_f - |\Delta H_r|}{\Delta H_f^0} \quad (\text{Eq. 3.1-04})$$

$$\chi_f = 100 \cdot \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{Eq. 3.1-05})$$

on:

- χ_r és el grau de cristal·linitat (%) desenvolupat durant el procés de recristal·lització.

- χ_f és el grau de cristal·linitat (%) desenvolupat durant el procés de fusió.
- ΔH_f^0 és l'entalpia de fusió teòrica del PET 100 % cristal·lí ($\Delta H_f^0 = 135,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) [Starkweather, 1983]

El cicle tèrmic que s'ha seguit en tots els casos és el següent:

- Escalfament controlat a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fins a $270 \text{ }^\circ\text{C}$. En aquest procés es determina T_g , T_r , ΔH_r i ΔH_f .
- Refredament controlat a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ fins a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. En aquest procés es determina T_c i ΔH_c .

3.1.5 Determinació de la temperatura de reblaniment Vicat

L'objectiu de l'assaig de Vicat és determinar la temperatura a la qual una agulla normalitzada penetra 1 mm en una proveta de material termoplàstic. S'obté una estimació de la temperatura a la qual el material comença a experimentar un ràpid reblaniment.

Per fer aquest assaig es va seguir el procediment indicat per la norma UNE 53118 [UNE, 1978] en un equip CEAST. La velocitat d'escalfament va ser de $120 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ i la càrrega total aplicada de 49,05 N. Es van utilitzar provetes amb una dimensió aproximada d' 1 cm^2 i un gruix nominal de 3,175 mm.

El valor reportat de temperatura Vicat és el valor mitjà de tres determinacions per a cada assaig.

3.1.6 Determinació de la temperatura de flexió sota càrrega (HDT)

A partir de l'assaig HDT es determina la temperatura a la qual una proveta experimenta una deformació convencional sota una càrrega determinada. La temperatura HDT dona una estimació de quina és la màxima temperatura a la que es pot sotmetre un polímer [La Mantia, 2003].

Per fer aquest assaig es va seguir el procediment A indicat per la norma UNE 53075 [UNE, 1979] en un equip CEAST. La velocitat d'escalfament va ser de $120 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, la càrrega total aplicada d' $1,8 \text{ MPa}$ i la distància entre suports de 100 mm. Les provetes emprades van ser les provetes prismàtiques de dimensions $127 \times 12,7 \times 3,18 \text{ mm}$. En aquestes condicions, la temperatura HDT es va determinar quan la proveta presentava una fletxa en la zona central de 0,26 mm.

El valor reportat de temperatura HDT és el valor mitjà de tres determinacions per a cada assaig.

3.1.7 Cromatografia de permeació per gel (GPC)

La tècnica de cromatografia de permeació per gel (GPC) permet determinar el pes molecular d'un polímer. L'assaig es fa en una columna de cromatografia plena d'un gel porós. Aquesta tècnica permet conèixer els diferents pesos moleculars mitjans dels polímers quan interaccionen amb una fase estacionària i contenen uns porus de mida definida que retenen o no les diferents molècules de polímer segons el seu volum en dissolució. Les macromolècules que són capaces d'entrar en els porus (les més petites) hi romanen més temps i així es registra un cromatograma, de pics amples, representatiu de la distribució de pesos moleculars de la mostra. Els pesos moleculars es relacionen amb el volum de retenció mitjançant una equació empírica, que és necessari parametritzar prèviament amb patrons de pesos moleculars coneguts.

3.1.8 Estudi de la morfologia (MET)

La morfologia dels diferents materials HIPS s'ha estudiat mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (MET), de vegades anomenada per les sigles de l'anglès TEM (*transmission electronic microscopy*). Les mostres es van sotmetre a un tractament de tinció amb vapors d'òxid d'osmi OsO_4 durant 72 hores i posteriorment, mitjançant un ultramicrotòtom, es van obtenir talls molt fins que es van dipositar sobre unes reixes i es van observar en un microscopi electrònic de transmissió. El OsO_4 es fixa en els dobles enllaços residuals de l'elastòmer. L'osmosificació permet una tinció específica, la qual cosa dona el contrast necessari per dur a terme l'anàlisi d'imatge i al mateix temps dona rigidesa a la fase elastomèrica. Això possibilita l'obtenció dels talls ultramicrotòmics.

Per determinar les diferències en la densitat i les dimensions de les partícules elastomèriques, així com la fracció en volum de segona fase, es van analitzar les micrografies MET dels diferents materials HIPS amb l'ajuda de l'analitzador automàtic d'imatges MIP4 ADVANCED.

S'han analitzat com a mínim tres micrografies MET de cadascun dels materials.

La figura 3.1-02 mostra les diferents etapes del procés d'anàlisi d'imatge de la morfologia de les mostres d'HIPS per MET.

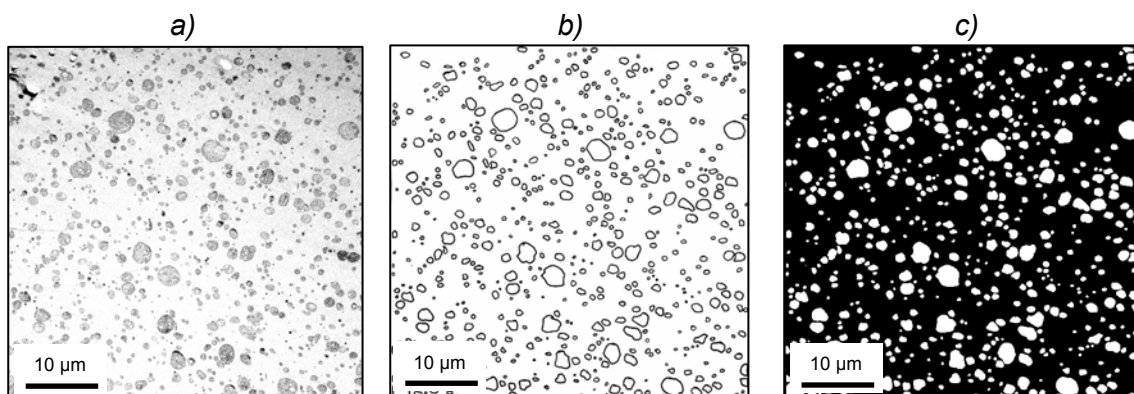


Figura 3.1-02: Representació del procés d'anàlisi d'imatge de la morfologia de les mostres d'HIPS a partir d'una fotografia per microscòpia electrònica de transmissió. Material: HIPS verge.

- a) Mostra després del procés de tinció amb OsO_4 ,
 b) Mostra després del traçat del contorn de les partícules elastomèriques,
 c) Mostra després del tractament automàtic d'imatge.

L'anàlisi d'imatge proporciona el nombre de partícules i de cada partícula els següents paràmetres: perímetre, àrea, diàmetre màxim, diàmetre mínim, diàmetre equivalent i volum equivalent.

3.1.9 Fractografia (MER)

L'estudi de les superfícies de fractura s'ha fet mitjançant una anàlisi fractogràfica de la superfície de fractura de les provetes assajades. A aquest efecte, s'ha utilitzat la tècnica de microscòpia electrònica de rastreig (MER), de vegades anomenada per les sigles de l'anglès SEM (*scanning electronic microscopy*). El microscopi utilitzat és del model JEOL JSM-5610 a 10 kV, i, abans de l'observació, s'ha fet un recobriments de les superfícies de fractura per una fina capa d'or.

3.1.10 Determinació de la longitud de les fibres de vidre

La longitud de les fibres de vidre s'ha determinat a partir de les cendres del material, seguint el procediment descrit a l'apartat 3.1.1. Les cendres se submergeixen en un bany de glicerina per lubricar les fibres i evitar-ne el trencament per fregament. Es recull una mostra de fibres en recipient de vidre pla per observar-la en una lupa i per a la posterior captació fotogràfica a través d'una càmera connectada a un ordinador. Per a cada fotografia es mesura la longitud de la fibra de vidre més llarga amb un micròmetre per tenir una referència d'escala. A continuació es mesura la longitud de 120 fibres de vidres, d'entre les més llargues, amb un programa informàtic d'anàlisi d'imatges. De cada material analitzat s'han fet set fotografies. S'ha seguit el criteri d'escollir les fibres més llargues de cada fotografia, per poder estudiar de manera comparativa l'evolució de la longitud de fibra després de cada procés de transformació.

3.2 Caracterització mecànica

3.2.1 Assaig de tracció

S'han obtingut les corbes tensió-deformació segons la norma ASTM D-638M-91a [ASTM D-638], en una màquina universal d'assaigs de la marca GALDABINI model SUN 2500, equipada amb una cel·la de càrrega de 25 kN. L'equip estava dotat d'un sistema informàtic d'adquisició i tractament de dades (SUN 2500 v. 1-45) amb un videoextensòmetre MITRON model OS-65D. Els assaigs de tracció i flexió dels capítols 4.1.2 i 4.1.3 es van realitzar en una màquina universal d'assaigs de la marca ADHAMEL-LOGARMY, equipada amb una cel·la de càrrega de 100 kN.

S'han utilitzat sèries de deu provetes per a cadascun dels materials estudiats, a velocitats de 5, 10 o 300 mm/min, segons el cas. En el cas del PET sense càrregues, s'han enregistrat les corbes de tensió-deformació fins un cop superada l'etapa de fluència, perquè després de temps d'assaig relativament llargs (superiors a 1 h) s'observava que les provetes no arribaven a la ruptura.

A partir de les corbes obtingudes s'han determinat els paràmetres següents:

- Mòdul elàstic o de Young (E), en MPa. Correspon al pendent en la zona lineal de la corba de tensió-deformació.
- Tensió a la fluència (σ_y), en MPa. També conegut com a resistència a la tracció i es defineix per al tipus de corbes obtingudes com la tensió en el punt màxim de càrrega (P_y) després de sobrepassar el límit de proporcionalitat entre tensió i deformació. Es calcula segons l'equació 3.2-01:

$$\sigma_y = \frac{P_y}{A_0} \quad (\text{Eq. 3.2-01})$$

on A_0 és l'àrea inicial de la secció transversal de la proveta en mm^2 i P_y és la càrrega màxima en N.

- Deformació a la fluència (ε_y), en %. És el percentatge d'allargament en el punt de fluència. Es calcula segons l'equació 3.2-02:

$$\varepsilon_y = \frac{(L_y - L_0)}{L_0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.2-02})$$

on L_y és la longitud mesurada en el punt de tensió a la fluència en mm i L_0 és la longitud inicial entre marques (al voltant de 50 mm).

- Tensió a la ruptura (σ_r), en MPa. És el valor de la tensió en el punt en què es produeix la ruptura de la proveta.

- Deformació a la ruptura (ε_r), en %. És el valor de l'allargament de la proveta en el punt en què es produeix la ruptura de la proveta.

En l'estudi del PET amb càrregues minerals, el valor de tensió a la fluència es correspon amb la tensió a la ruptura i es representa com a tensió màxima ($\sigma_{m\grave{a}x}$). La deformació a la fluència correspon amb la deformació a la ruptura.

3.2.2 Assaig de flexió

Amb els assaigs de flexió, s'han determinat els paràmetres següents: mòdul d'elasticitat de flexió (E_f) i la resistència a la flexió (σ_f).

Els assaigs es realitzen segons la norma ASTM D-790M-93 [ASTM D-790] amb la mateixa màquina que els assaigs de tracció però amb una cèl·lula de càrrega d'1 kN. La velocitat de desplaçament vertical ha estat d'1,3 mm, la distància entre els punts de suport de la peça ha estat de 50,8 mm i s'atura l'assaig quan s'arriba a un 5 % de deformació per tracció a la part exterior, tal com indica la norma.

3.2.3 Assaig d'impacte

S'ha determinat la resistència a l'impacte pel mètode Charpy seguint la norma ASTM D-256-93 [ASTM D-256], en una màquina d'impacte de pèndol CEAST model RESIL 25-6545. S'han utilitzat provetes prismàtiques i han estat entallades mitjançant una màquina d'entallar motoritzada marca CEAST. Les dimensions de les provetes prismàtiques i la profunditat d'entalla es descriuen a la taula 3.2-01 per a cada material.

Taula 3.2-01: Condicions experimentals de l'assaig d'impacte dels materials estudiats.

MATERIAL	DIMENSIONS DE LA PROVETA (mm)	PROFUNDITAT D'ENTALLA (mm)
HIPS	127 × 12,7 × 6,4	2,5
PET	127 × 12,7 × 3,18	1,25
PPE/HIPS	127 × 12,7 × 6,4	2,5

La proveta està recolzada pels seus extrems i rep el cop del martell del pèndol en el punt mitjà i per la cara contrària a l'entalla. El pèndol es deixa caure des d'una posició fixa de 150° (velocitat teòrica d'impacte de 3,35 m/s).

S'han assajat sèries de deu provetes per a cadascun dels materials d'estudi, utilitzant per a totes un pèndol de 2 J d'energia màxima i sota unes condicions de temperatura de 23 °C (± 1 °C).

Amb aquest assaig es determina la resistència a l'impacte (a_{cN}) en kJ/m^2 , quantitat d'energia necessària per trencar una proveta sotmesa a un increment de càrrega

instantani. Aquest paràmetre es dóna en energia consumida per unitat d'àrea de longitud del lligament, i es calcula segons l'equació 3.2-03:

$$a_{cN} = \frac{E}{B(W-a)} \cdot 10^3 \quad (\text{Eq. 3.2-03})$$

on E és l'energia consumida en J, B el gruix de la proveta i $(W-a)$ la longitud de lligament en mm.

3.3 Caracterització del comportament a la flama

3.3.1 Assaig de combustió vertical UL94

L'assaig de flama UL94 és el mètode més freqüent per caracteritzar el comportament a la flama dels materials plàstics. Aquesta anàlisi és la que accepta o descarta els diferents materials estudiats per al seu ús final. Si el material no supera aquesta prova, no és apropiat per a l'aplicació desitjada.

- **Norma aplicada**

La norma UL94 (Underwriters Laboratories Inc.) [UL94, 1990] s'aplica a tots els sectors, però especialment a l'electrotècnic, que és aquell en què se centra aquesta tesi. Hi ha dues maneres d'aplicar aquesta norma: amb la proveta horitzontal (menys sever) o amb la proveta vertical (més sever, ja que en escalfar l'extrem inferior de la proveta també s'escalfa la resta i així es dificulta que s'extingeixi per si mateixa). En aquesta tesi s'ha aplicat la norma UL94 per a provetes en posició vertical.

- **Provetes utilitzades i tractament previ**

Per fer aquest assaig es necessiten deu provetes prismàtiques de 3 mm normalitzades per realitzar dos tractaments previs diferents. El primer grup de cinc provetes es manté durant 48 hores en clima normalitzat DIN 50014-23/50-2; el segon grup es manté durant 168 hores a 70 °C i es deixa que es refredi a temperatura ambient dintre de l'assecador durant 4 hores. En aquesta tesi no s'han realitzat els tractaments previs, ja que es va verificar experimentalment que, per als materials estudiats, no tenien cap influència significativa sobre els resultats.

- **Disposició de l'assaig**

Es realitza aquest assaig en una vitrina sense que estigui accionat el tir d'aire, de manera que l'aplicació de la flama sigui tan constant com sigui possible. Es col·loca la proveta subjecta amb unes pinces en posició vertical, com es pot observar a la figura 3.3-01. A una distància de 305 mm per sota del costat inferior de la proveta, es deixa una capa de cotó fluix de 50 × 50 × 6 mm. Per aplicar la flama s'utilitza un bec de Bunsen amb una flama de 19 mm de longitud, no brillant.

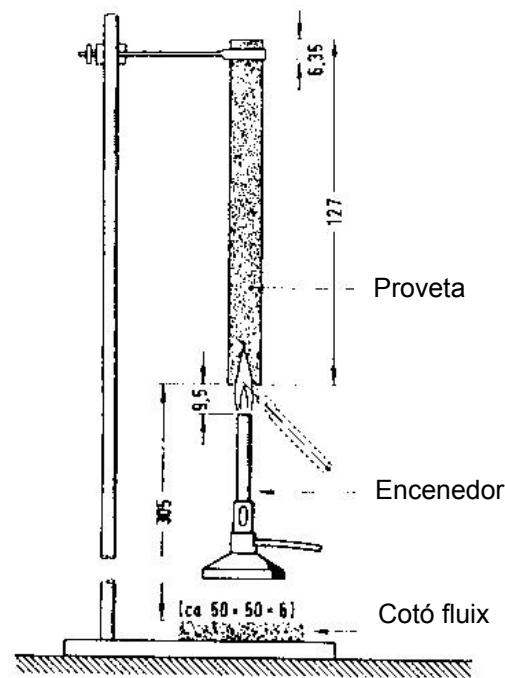


Figura 3.3-01: Disposició esquemàtica de l'assaig de flama UL94. Modificat de [Troitzsch, 1990].

• Assaig

A l'extrem inferior de la proveta s'aplica la flama dues vegades, cadascuna durant 10 s. La segona aplicació de la flama es realitza quan s'extingeix la flama creada amb la primera aplicació. Es mesura el temps de manteniment de la flama després de cadascuna de les dues aplicacions.

• Avaluació de les dades obtingudes

Existeixen quatre categories diferents segons el seu comportament a la flama, de millor a pitjor comportament: V0, V1, V2 i V. Per pertànyer a cadascun d'aquests grups s'han de complir una sèrie de condicions.

- Categoria V0: una vegada retirat el bec de Bunsen, la combustió no continua durant més de 10 segons; la suma dels temps de combustió de cinc provetes (és a dir, 10 aplicacions de bec) no ha de ser superior a 50 segons; no han de gotejar partícules de plàstic en flames; la proveta en cap cas no romandrà incandescent durant més de 30 segons.
- Categoria V1: una vegada retirat el bec de Bunsen, la combustió no continua durant més de 30 segons; la suma dels temps de combustió de cinc provetes (és a dir, 10 aplicacions de bec) no ha de ser superior a 250 segons; no han de gotejar partícules de plàstic en flames; la proveta en cap cas no romandrà incandescent durant més de 60 segons.

- Categoria V2: una vegada retirat el bec de Bunsen, la combustió no continua durant més de 30 segons; la suma dels temps de combustió de cinc provetes (és a dir, 10 aplicacions de bec) no ha de ser superior a 250 segons; la proveta en cap cas no romandrà incandescent durant més de 60 segons. És a dir, fins aquí seria V1, però la diferència és que aquí el cotó s'encén per les gotes en flames que cauen.
- Categoria V: si no es compleixen els criteris anteriors.

Quan en un grup alguna de les cinc provetes no concorda amb les altres (per exemple, solament algunes provetes encenen el cotó, solament algunes cremen completament, etc.) s'ha de repetir l'assaig amb un altre grup de cinc provetes.

A la figura 3.3-02 es representa un resum en forma de diagrama de fletxes.

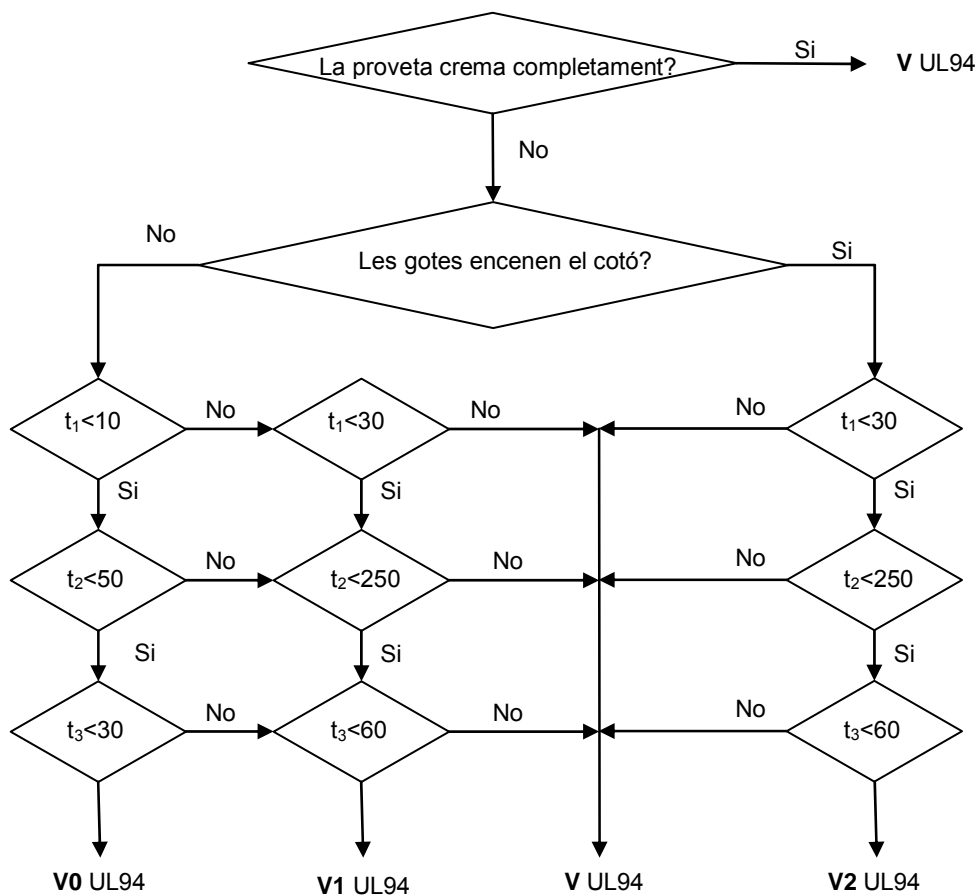


Figura 3.3-02: Diagrama de fletxes per a la classificació de l'assaig de flama segons la norma UL94 d'un material plàstic [elaboració pròpia].

On:

- t_1 és el temps màxim de flama ($t_{m\grave{a}x}$): valor de temps màxim de les 10 aplicacions de flama.

- t_2 és el temps total de flama (t_{total}): suma dels temps de les 10 aplicacions de flama.
- t_3 és el temps d'incandescència. En els materials estudiats en aquesta tesi no s'ha observat el fenomen d'incandescència, raó per la qual no s'ha tingut en compte.

3.3.2 Determinació de l'índex límit d'oxigen (LOI)

La tècnica d'assaig de l'índex límit d'oxigen, també conegut com a LOI (*limiting oxygen index*), inventada l'any 1966 per Fenimore i Martin, serveix per mesurar la inflamabilitat relativa dels materials. La norma corresponent és l'UNE-EN ISO 4589-2 [UNE, 2001]. El paràmetre que es determina és el LOI, índex d'oxigen límit en una mescla N_2/O_2 , per damunt del qual la combustió, degudament iniciada, es propaga, i per sota del qual no es propaga. En general, com que l'índex d'oxigen present en l'atmosfera terrestre és del 21 %, els materials que tenen un LOI inferior a 21 es classifiquen com a "combustibles", mentre que els materials que tenen un LOI superior a 21 es classifiquen com a "autoextingibles", la seva combustió no es pot propagar sense una aportació externa d'energia. Tanmateix, des d'un punt de vista d'aplicació industrial, es pot considerar que un material amb un LOI superior o igual al 28 % és un material ignífug [Chang, 1998].

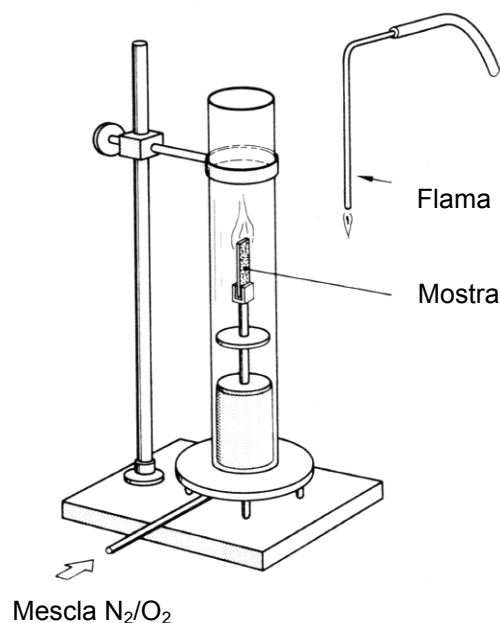


Figura 3.3-03: Disposició esquemàtica de l'assaig de flama LOI. Modificat de [Troitzsch, 1990].

En aquest assaig es determina la concentració d'oxigen que permet mantenir la combustió del material durant un temps determinat (180 s) o sobre una longitud determinada (50 mm). La mescla dels gasos s'efectua abans d'entrar a la columna de vidre i es condueix cap a la base de la columna (vegeu la figura 3.3-03).

Després de la purga de la columna durant 30 s, l'encesa del material es realitza mitjançant una flama de gas Bunsen. Es consideren els dos casos següents:

- La proveta crema durant més 180 s o sobre una longitud superior a 50 mm. En aquest cas la concentració d'oxigen és massa elevada i s'ha de reduir.
- La proveta crema durant menys de 180 s o sobre una longitud inferior a 50 mm. En aquest cas la concentració d'oxigen és massa baixa i s'ha d'augmentar.

El procediment es torna a realitzar fins que es determina la concentració mínima necessària per cremar la proveta durant 180 s o sobre una distància de 50 mm.

L'índex límit d'oxigen, que s'expressa en % O₂, es calcula segons l'equació 3.3-01.

$$LOI = 100 \times \frac{DO_2}{DO_2 + DN_2} \quad (\text{Eq. 3.3-01})$$

on DO_2 és el flux volumètric d'oxigen i DN_2 és el flux volumètric de nitrogen.

L'assaig es realitza sobre unes deu provetes i l'índex representa la mitjana dels valors obtinguts. Un mètode estadístic d'obtenció de l'índex, anomenat *mètode de l'escala*, permet obtenir un valor amb una aproximació del 0,2 %.

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest capítol es presenten i es discuteixen els resultats obtinguts en aquesta tesi. Es mostren en primer lloc els resultats corresponents a l'estudi de l'HIPS i del PPE/HIPS, i en segon lloc, l'estudi del PET.

4.1 Estudi de l'HIPS i del PPE/HIPS

4.1.1 Introducció

En aquesta part de la tesi s'ha estudiat la viabilitat de la substitució dels materials verges HIPS i PPE/HIPS pels mateixos materials d'origen reciclat procedents de residus industrials. Concretament s'ha procedit a:

- Determinar per a l'HIPS els factors que incideixen sobre la qualitat dels materials reciclats de partida, especialment la morfologia de les partícules elastomèriques.
- Estudiar la variació de propietats de mescles amb diferents proporcions de material verge i reciclat.
- Estudiar la influència de processos successius de transformació sobre les propietats dels materials.
- Estudiar la influència de la proporció d'HIPS, PPE i un ignífugant a base de fòsfor i lliure d'halògens sobre les propietats mecàniques i ignífugues de les mescles, per a l'obtenció de la categoria V0 de la norma UL94.

4.1.2 Substitució de l'HIPS verge per HIPS reciclat

4.1.2.1 Introducció

En aquest apartat es tracta l'estudi de l'HIPS. L'objectiu és escollir el material més adequat d'entre quatre materials reciclats diferents que procedeixen de residus industrials de diverses empreses recicladores per substituir parcialment o totalment el material verge. La figura 4.1-01 representa esquemàticament les diferents etapes d'aquest apartat. En una primera part (ETAPA I) es fa un estudi de les propietats dels materials de partida i s'escull aquell material reciclat que presenta les propietats més semblants al material verge. En la segona part (ETAPA II) es fa l'estudi de mescles de material verge i reciclat en diferents proporcions per conèixer la influència de la proporció de material reciclat en les propietats de les mescles. Finalment (ETAPA III), s'estudia la influència dels processos successius de transformació sobre els materials reciclats estudiats.

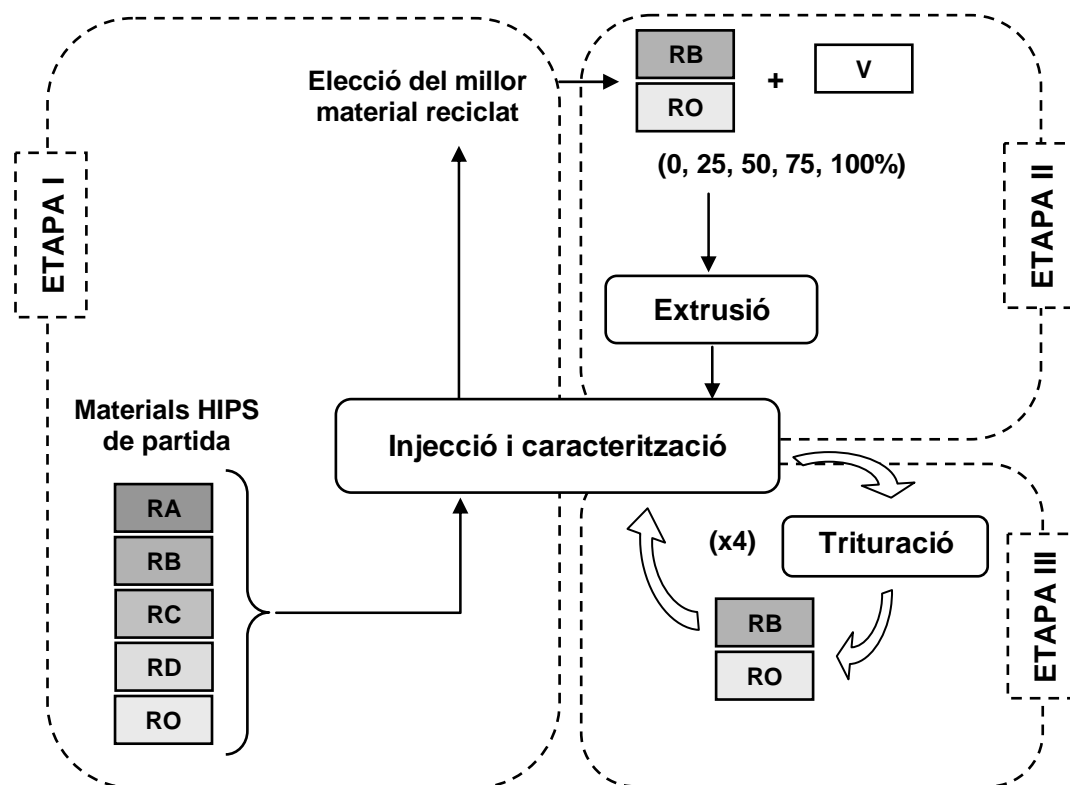


Figura 4.1-01: Esquema de les etapes de l'estudi de l'HIPS.

4.1.2.2 Caracterització dels materials reciclats de partida

En aquest estudi s'han utilitzat diferents materials reciclats proveïts per diversos recicladors.

- Els materials HIPS-RA, -RB, -RC i -RD són materials reciclats que provenen de residus industrials de procedència diversa.
- El material HIPS-RO és un material que prové directament de la trituració de les peces de components d'electrònica de consum objecte de l'estudi, i per tant es pot considerar com un material recuperat del procés industrial.

La caracterització a consistit, en primer lloc, en la determinació de la fase inorgànica present en els materials de partida, en segon lloc, en la caracterització de la morfologia i de l'estructura i, en tercer lloc, en la caracterització mecànica.

Una valoració dels resultats obtinguts permet escollir el material reciclat més adequat per realitzar les etapes posteriors de l'estudi. El material verge HIPS-V es presenta com a referència.

A la taula 4.1-01 es descriuen les mostres estudiades en l'estudi de l'HIPS

Taula 4.1-01: Descripció de les mostres estudiades en l'estudi de l'HIPS.

CODI	ORIGEN	OBSERVACIÓ
HIPS-V	Material verge	ATO 4241 HB
HIPS-RO	Material recuperat	Trituració de peces de components d'electrònica de consum
HIPS-RA	Material reciclat A	Residu de portes de frigorífics
HIPS-RB	Material reciclat B	Residu de plaques termoconformades per a envasos lleugers d'un sol ús (p. e. iogurts)
HIPS-RC	Material reciclat C	Origen desconegut
HIPS-RD	Material reciclat D	Origen desconegut

- **Determinació de la fase inorgànica**

Es realitza l'assaig de cendres per determinar la proporció en pes de fase inorgànica present en els materials de partida.

Taula 4.1-02: Proporció en pes de fase inorgànica en els materials HIPS de partida.

MATERIALS DE PARTIDA	PROPORCIÓ EN PES DE FASE INORGÀNICA (%)
HIPS-V	0,05 ± 0,00
HIPS-RA	1,88 ± 0,25
HIPS-RB	2,19 ± 0,15
HIPS-RC	1,90 ± 0,10
HIPS-RD	1,20 ± 0,10

S'observa a la taula 4.1-02 que el material HIPS-V no conté pràcticament fase inorgànica. Els quatre materials reciclats contenen una fase inorgànica d'entre un 1,2 % i un 2,2 % en pes. L'observació a simple vista de les cendres mostra un residu homogeni de color blanc-gris. Aquesta fase inorgànica no s'ha analitzat, però se suposa que poden ser additius o impureses inorgàniques, aparegudes durant el procés de reciclatge d'aquests materials.

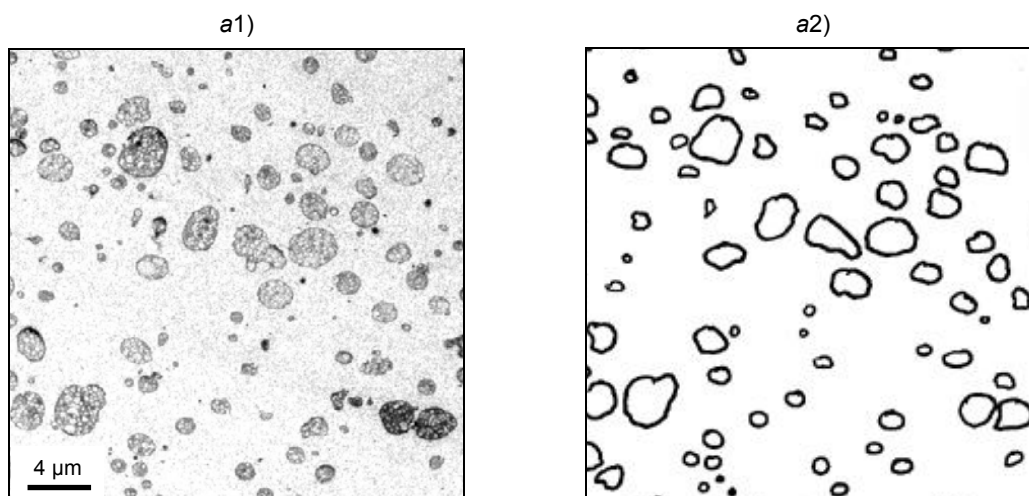
- **Caracterització de la morfologia i de l'estructura**

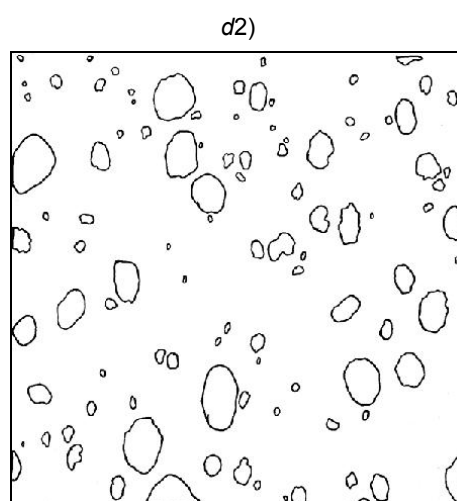
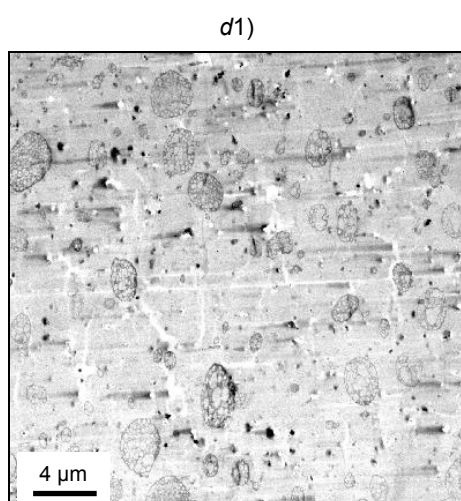
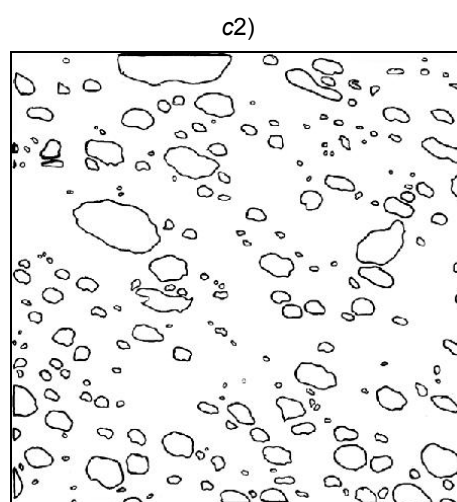
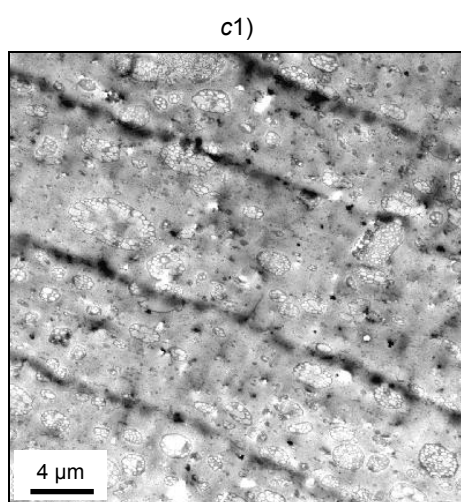
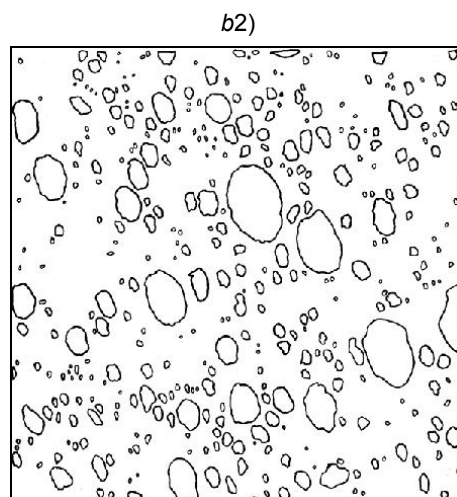
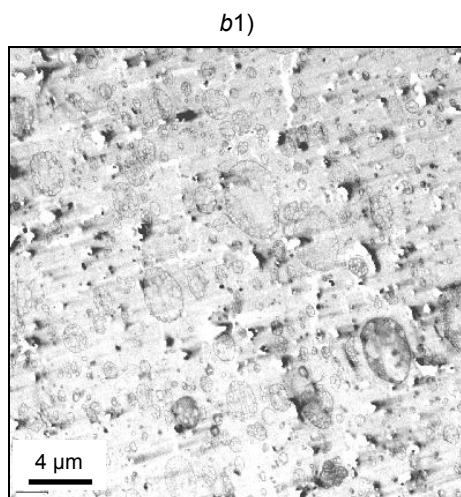
La morfologia dels materials HIPS de partida s'ha estudiat mitjançant microscòpia electrònica de transmissió (MET).

Per determinar amb exactitud les dimensions de les partícules, així com la fracció en volum de segona fase, s'han analitzat micrografies MET de les diferents mesclades amb l'ajuda d'un analitzador automàtic d'imatges. S'han analitzat un mínim de 3 micrografies MET per a cadascun dels materials. Per a aquest estudi no s'ha analitzat el material HIPS-RO, pel fet de tenir com a procedència el material HIPS-V.

Les fotografies de la part esquerra de la figura 4.1-02 mostren una micrografia MET representativa de cada material. L'analitzador automàtic d'imatges analitza un senyal que és proporcional al nivell de gris dels constituents de la mescla. Tal com es pot observar en les micrografies, les partícules poden tenir diferents nivells de gris. En el cas dels materials reciclats, es poden observar unes línies en una mateixa direcció produïdes per l'acció del tall ultramicrotòmic. Aquestes línies apareixen per la presència d'impureses inorgàniques que dificulten la progressió del tall i són arrossegades en la direcció del tall, cosa que provoca aquestes línies grises. Els quatre materials reciclats presenten diferents tipus de línies, i el material HIPS-RB és el que presenta el menor contrast per visualitzar les partícules elastomèriques. El material verge, en canvi, no mostra cap d'aquestes línies grises. Per tot això, en analitzar directament les micrografies MET, es cometia un error força important. Depenent de com es binaritzava la imatge, es deixava de comptar partícules, o s'inclouïen en el comptatge parts fosques de les micrografies que no corresponien a partícules elastomèriques.

Per evitar aquests problemes, es van reproduir manualment sobre una transparència les micrografies que es volia analitzar. Es van obtenir així imatges nítides com les que es mostren en la part dreta de la figura 4.1-02 i que es van utilitzar per fer el comptatge de les partícules elastomèriques.





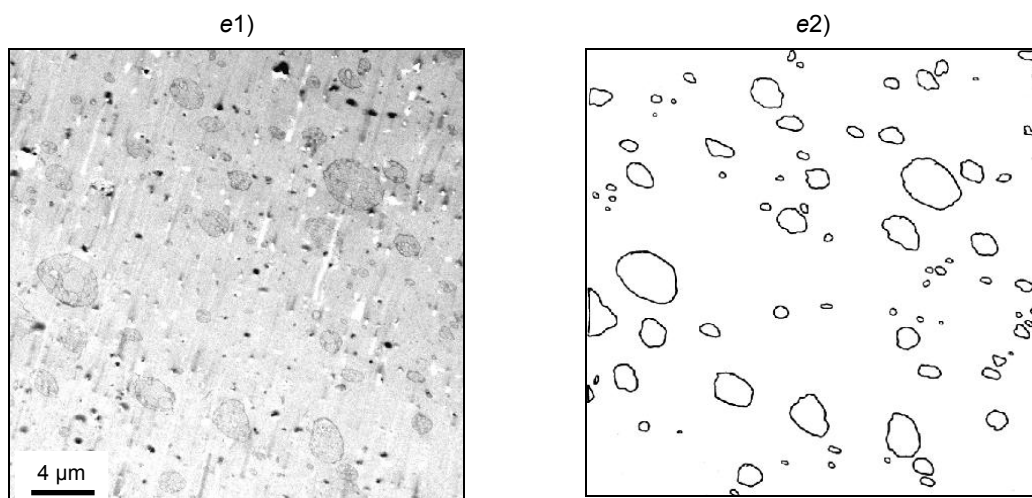


Figura 4.1-02: Fotografies per MET dels materials HIPS de partida amb les imatges binàries dels contorns de les partícules el·lastomèriques corresponents. Escala: 4 μm.

HIPS-V: a1) fotografia MET, a2) imatge binària,
 HIPS-RA: b1) fotografia MET, b2) imatge binària,
 HIPS-RB: c1) fotografia MET, c2) imatge binària,
 HIPS-RC: d1) fotografia MET, d2) imatge binària,
 HIPS-RD: e1) fotografia MET, e2) imatge binària.

Les partícules petites de color negre que apareixen en les micrografies dels materials reciclats corresponen als forats que s'han creat en la làmina ultramicrotòmica, a causa de l'arrossegament d'impureses inorgàniques. Per poder comparar els cinc materials estudiats, s'ha establert el criteri d'ometre aquestes partícules negres, tot i el risc de deixar de comptar les partícules el·lastomèriques més petites. Per això no apareixen en la imatge binària del material HIPS-V algunes de les partícules més petites (que sabem que en aquest cas només es pot tractar de partícules el·lastomèriques).

En primer lloc, s'ha determinat la densitat numèrica de partícules el·lastomèriques en els materials.

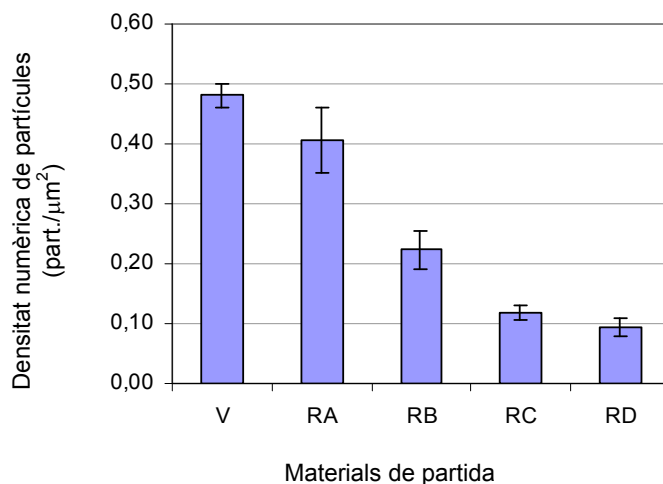


Figura 4.1-03: Densitat numèrica de partícules el·lastomèriques dels materials HIPS de partida.

La figura 4.1-03 mostra que:

- Els materials amb una major densitat de partícules són els materials HIPS-RA i -V.
- El material HIPS-RB mostra una densitat un factor 2 inferior a l'HIPS-V.
- Els materials HIPS-RC i -RD tenen la mateixa densitat i són un factor 4 inferiors als HIPS-V.

En segon lloc, s'ha determinat la proporció superficial de partícules el·lastomèriques en el material.

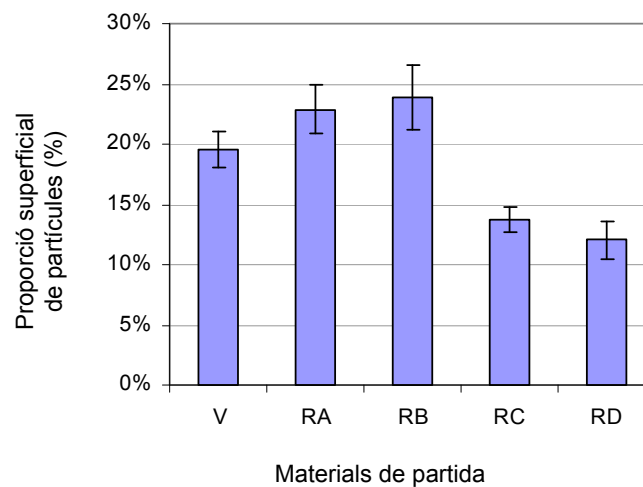


Figura 4.1-04: Proporció superficial de partícules el·lastomèriques dels materials HIPS de partida.

La figura 4.1-04 mostra que el material HIPS-RB és el que té la proporció superficial de partícules el·lastomèriques més gran, seguit dels materials HIPS-RA i -V.

Finalment, s'ha determinat la distribució de les àrees equivalents de les partícules el·lastomèriques en els materials en dues escales diferents:

- En l'interval d'àrea de partícula de 0 a $9 \mu\text{m}^2$ (figura 4.1-05).
- En l'interval d'àrea de partícula de 0 a $0,9 \mu\text{m}^2$ (figura 4.1-06).

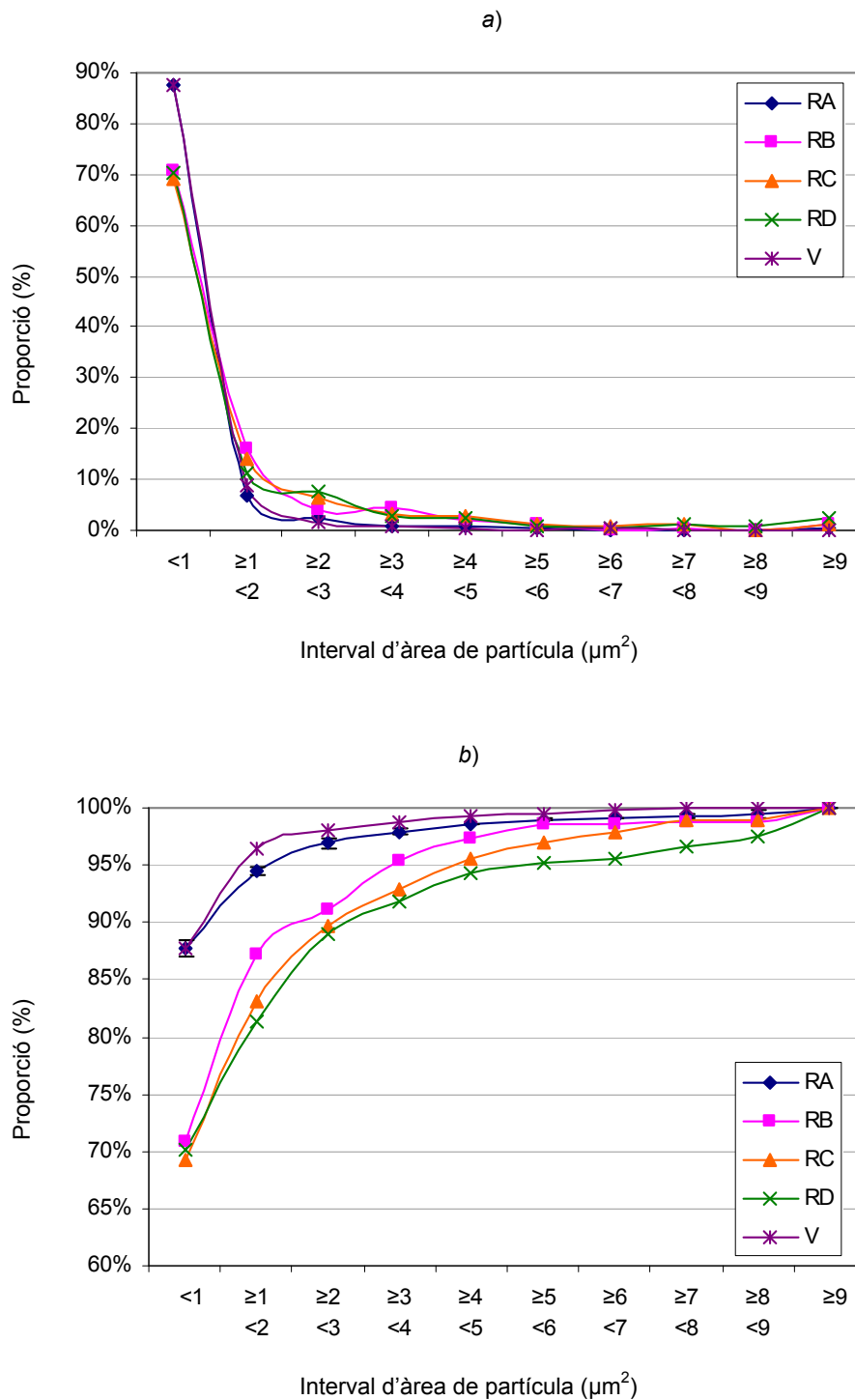


Figura 4.1-05: Distribució de les partícules elastomèriques dels materials HIPS de partida per àrees en l'interval de 0 a 9 μm^2 .
 a) Distribució de partícules per àrees (% de cada interval),
 b) Distribució de partícules per àrees (% acumulat).

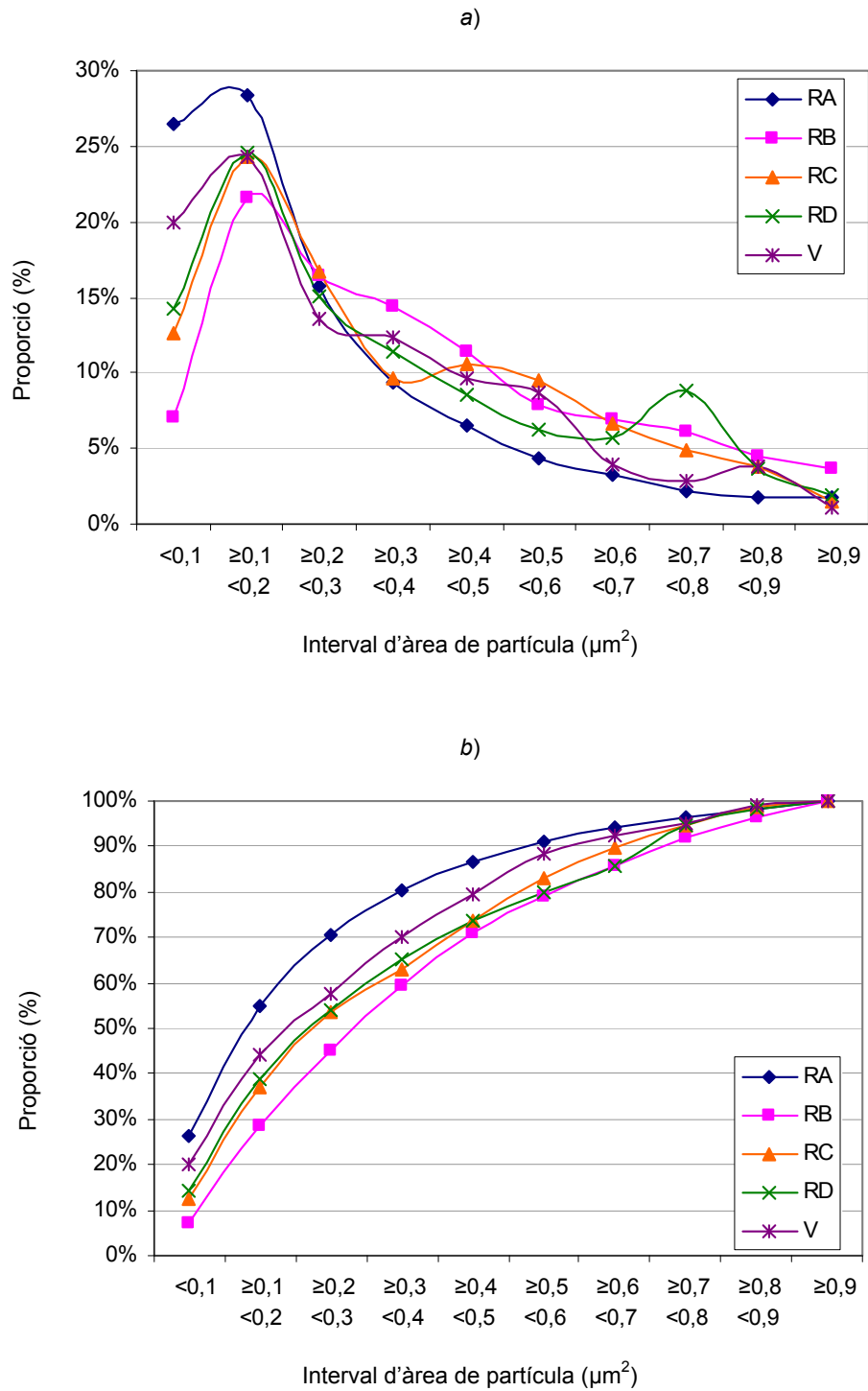


Figura 4.1-06: Distribució de les partícules elastomèriques dels materials HIPS de partida per àrees en l'interval de 0 a $0,9 \mu\text{m}^2$.
 a) Distribució de partícules per àrees (% de cada interval),
 b) Distribució de partícules per àrees (% acumulat).

La figura 4.1-05 és la que mostra més clarament els dos tipus diferents de distribució de partícules elastomèriques. Per una banda, els materials HIPS-V i -RA presenten un 87 % de partícules inferiors a 1 μm , i per l'altra, els materials HIPS-RB, -RC i -RD presenten un 70 % de partícules inferiors a 1 μm .

Tenint en compte tots els resultats obtinguts, l'estudi de la morfologia dels materials de partida mostra tres categories diferenciades d'estructura morfològica.

- Els materials HIPS-V i -RA mostren una elevada densitat numèrica de partícules, acompanyada d'una elevada proporció superficial.
- El material HIPS-RB mostra una elevada densitat numèrica de partícules, acompanyada d'una moderada proporció superficial.
- Els materials HIPS-RC i -RD mostren una baixa densitat numèrica de partícules, acompanyada d'una baixa proporció superficial.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de GPC dels materials HIPS de partida.

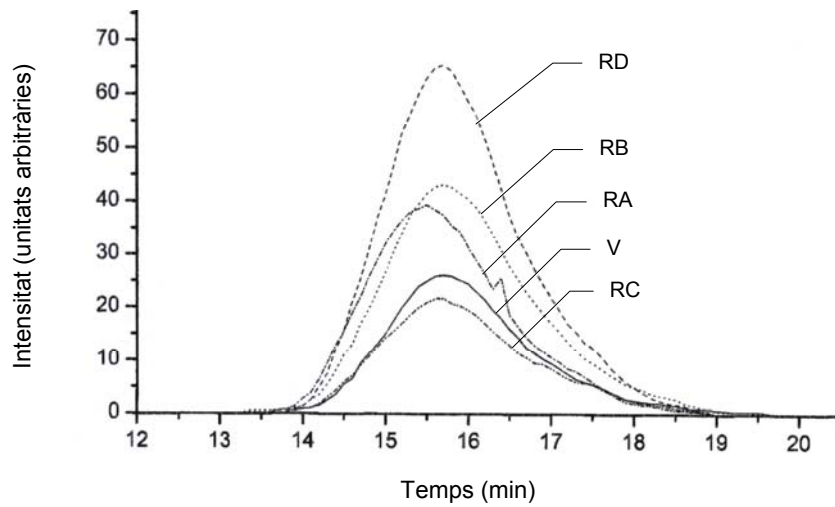


Figura 4.1-07: Corbes de cromatografia GPC dels materials HIPS de partida.

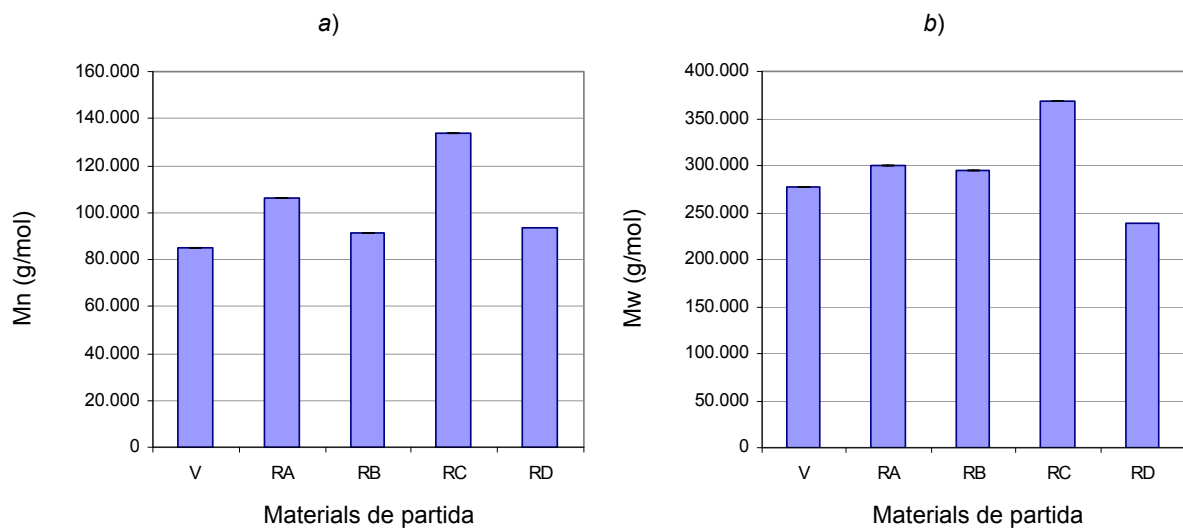


Figura 4.1-08: Pes molecular dels materials HIPS de partida.

- a) Pes molecular en nombre (Mn),
b) Pes molecular en massa (Mw).

La figura 4.1-08 mostra una certa variació en el pes molecular dels diferents materials de partida, en què destaca el material HIPS-RC pel fet de tenir un pes molecular un 30 % superior a la resta.

- **Caracterització mecànica**

La caracterització mecànica ha consistit en l'estudi de les propietats de tracció, flexió i impacte dels materials de partida.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de tracció dels materials HIPS de partida.

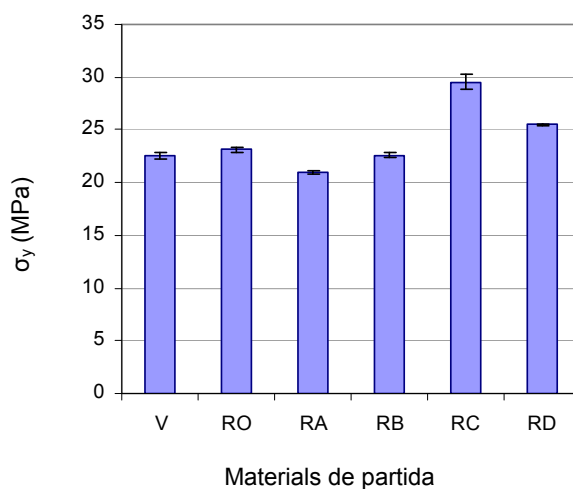


Figura 4.1-09: Tensió a la fluència (σ_y) dels materials HIPS de partida.

Els resultats de la figura 4.1-09 indiquen que:

- El material HIPS-RB mostra una tensió molt semblant a la del material HIPS-V.
- El material HIPS-RA, en canvi, mostra una lleugera disminució de la tensió a la fluència respecte del material HIPS-V.
- Els materials HIPS-RC i -RD presenten uns valors de tensió superiors que el del material HIPS-V.

Durant la realització de l'assaig, s'ha observat un emblanquiment de la proveta, a causa de la deformació plàstica per múltiple *crazing*.

S'ha observat, mitjançant microscòpia electrònica de rastreig sobre les superfícies de fractura de les provetes de tracció dels materials HIPS-RA i HIPS-RB, que els dos materials reciclats contenen impureses. Aquestes impureses apareixen en la major part de les provetes assajades.

A les figures 4.1-10 es mostren fotografies de les superfícies de fractura dels materials HIPS-RA i HIPS-RB. S'observa a simple vista per als dos materials reciclats un punt de concentració de tensions envoltat d'una zona més emblanquida que la resta de la superfície, fotografies a) i c). El microscopi electrònic de rastreig revela que aquests punts són impureses del material.

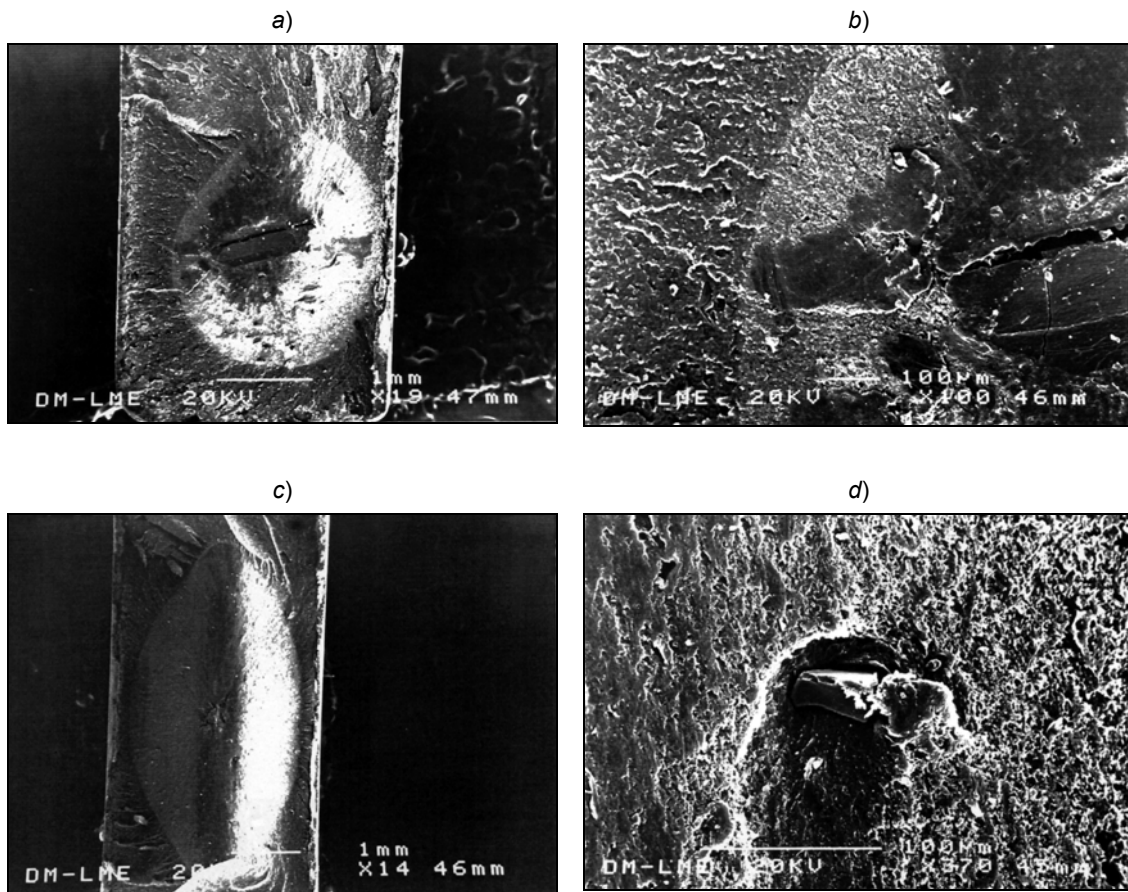


Figura 4.1-10: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes dels materials HIPS-RA i HIPS-RB de l'assaig de tracció.

- a) Material HIPS-RA (escala: 1 mm),
- b) Material HIPS-RA (escala: 100 μm),
- c) Material HIPS-RB (escala: 1 mm),
- d) Material HIPS-RB (escala: 100 μm).

Mitjançant una anàlisi de les impureses detectades per microscòpia electrònica de rastreig, es determina que es tracta dels elements inorgànics titani i calci (figures 4.1-11). Aquests elements han estat incorporats probablement als materials en forma d'additius per a la seva aplicació específica inicial.

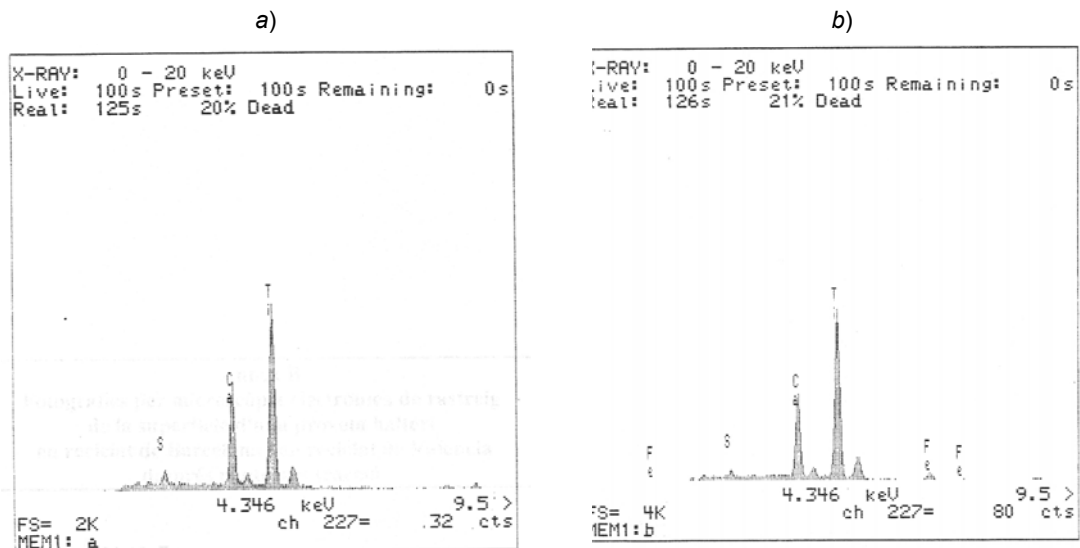


Figura 4.1-11: Anàlisi de la fase inorgànica per MER de la superfície de fractura d'una proveta dels materials HIPS-RA i HIPS-RB de l'assaig de tracció.
 a) Material HIPS-RA,
 b) Material HIPS-RB.

De les observacions anteriors es pot concloure que les partícules inorgàniques han contribuït a facilitar la propagació d'una esquerda i disminuir així la tenacitat del material. L'efecte de les partícules ha estat més influent per al material HIPS-RA que per al material HIPS-RB.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de flexió dels materials HIPS de partida.

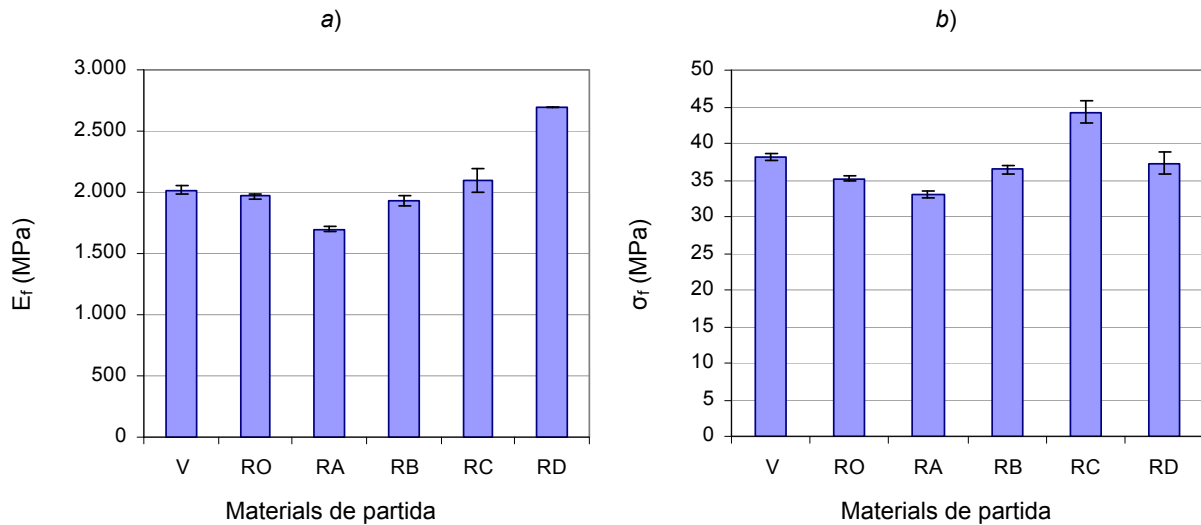


Figura 4.1-12: Propietats de flexió dels materials HIPS de partida.

a) Mòdul de flexió (E_f),
b) Tensió de flexió (σ_f).

A les gràfiques de la figura 4.1-12 s'observa que:

- El material HIPS-RB és el material reciclat amb les propietats més properes a les del material HIPS-V.
- El material HIPS-RA presenta els valors més baixos: el mòdul de flexió i la tensió màxima de flexió són un 15 % i un 13 % inferiors, respectivament, als valors del material HIPS-V.
- El material HIPS-RC mostra un mòdul semblant a l'HIPS-V, però la tensió és un 16 % superior.
- El material HIPS-RD, al contrari, mostra una tensió semblant al material HIPS-V, però el mòdul és 34% superior.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte dels materials HIPS de partida.

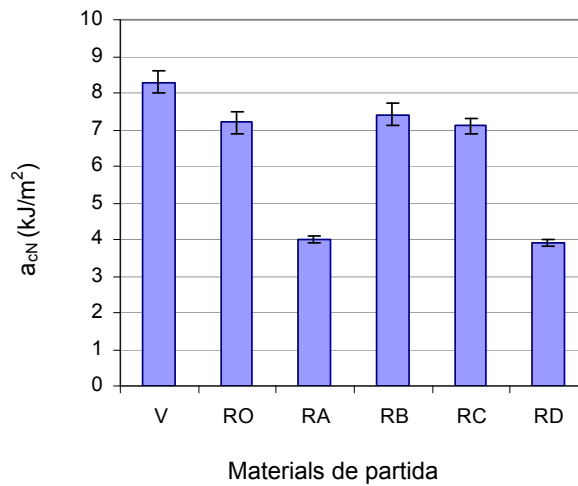


Figura 4.1-13: Resistència a l'impacte (a_{cN}) dels materials HIPS de partida.

A la figura 4.1-13 s'observa una diferència important de comportament entre els materials HIPS-V, -RO, -RB i -RC, per una banda, i els materials HIPS-RA i -RD, per l'altra. Aquests últims mostren una disminució de la resistència a l'impacte d'un factor 2 respecte al material HIPS-V.

A continuació es presenten es superfícies de fractura de les provetes d'impacte dels materials HIPS-RA, -RB, -RD i -RO que s'han analitzat mitjançant microscòpia electrònica de rastreig.

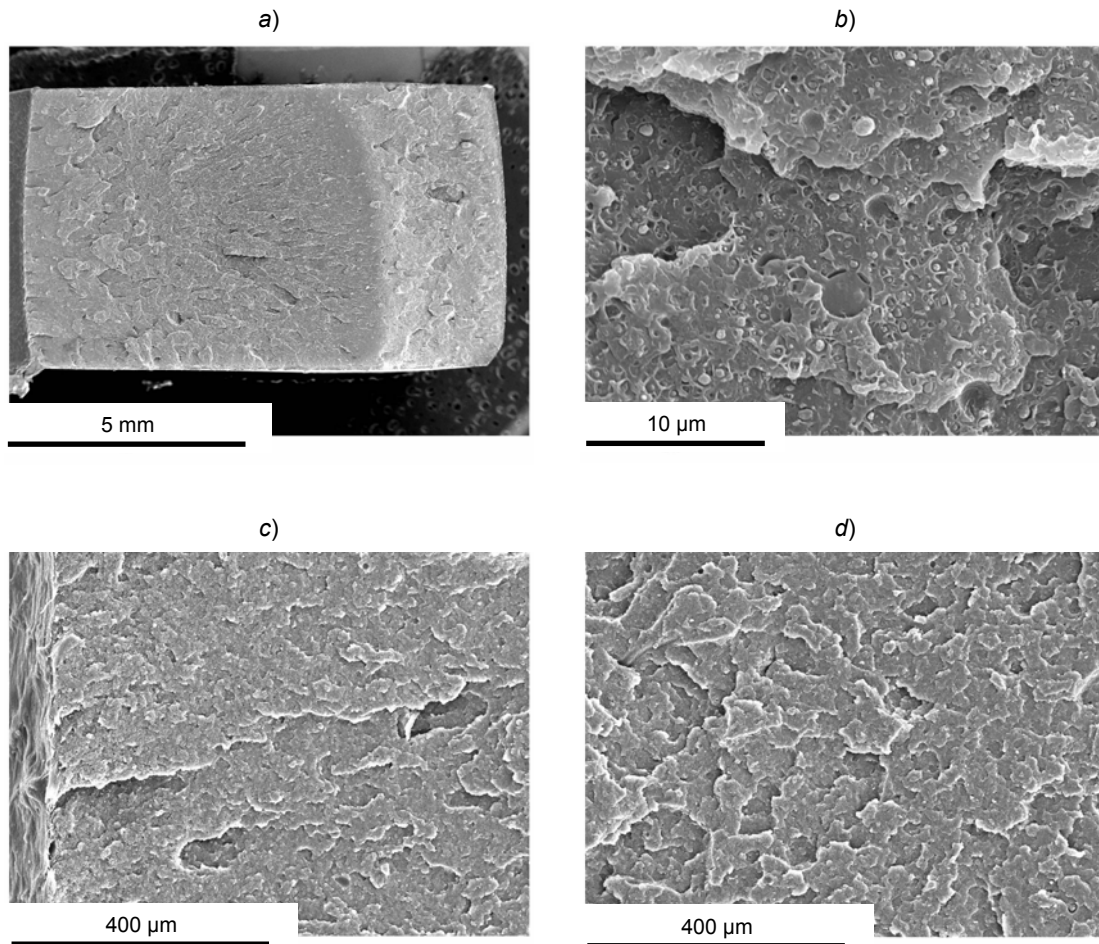


Figura 4.1-14: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RA de l'assaig d'impacte.

- a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$),
- b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$),
- c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$),
- d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).

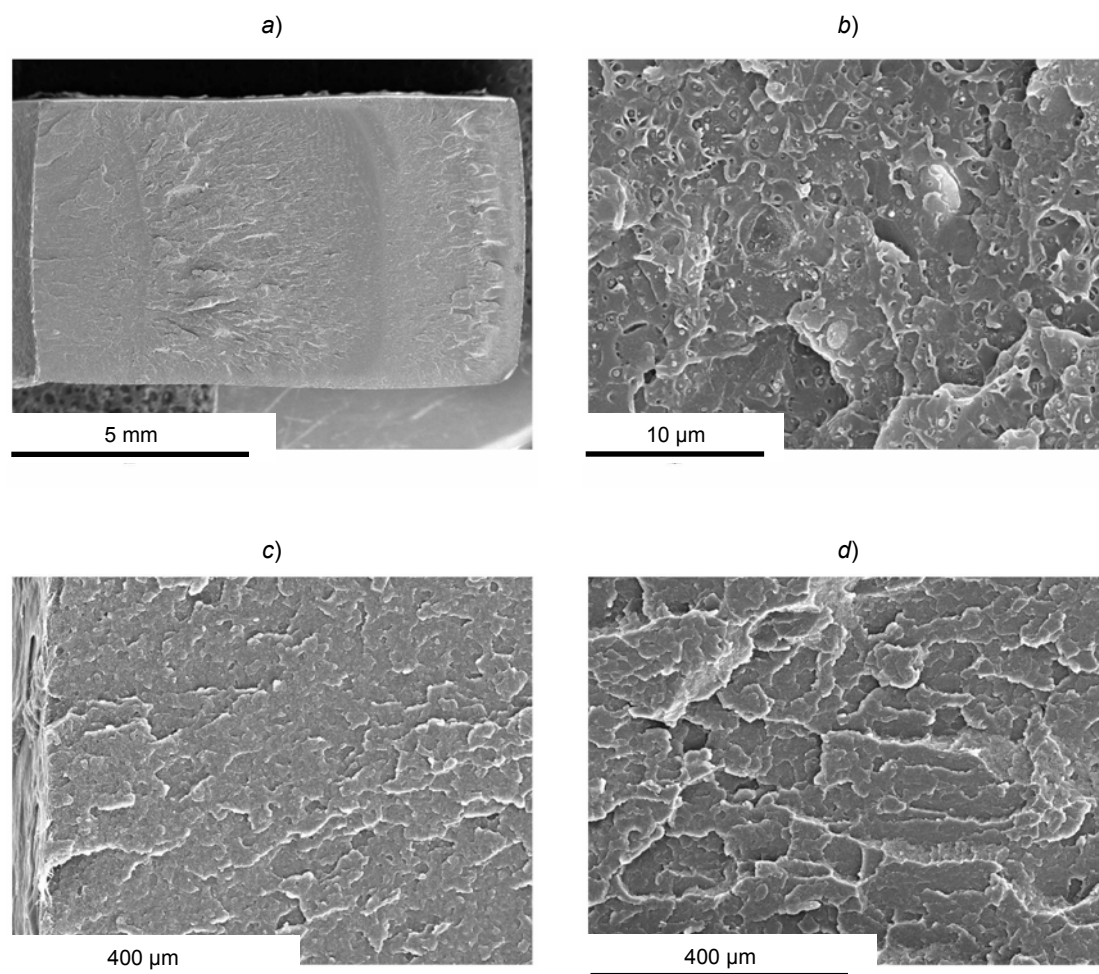


Figura 4.1-15: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RD de l'assaig d'impacte.

- a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$),
- b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$),
- c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$),
- d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).

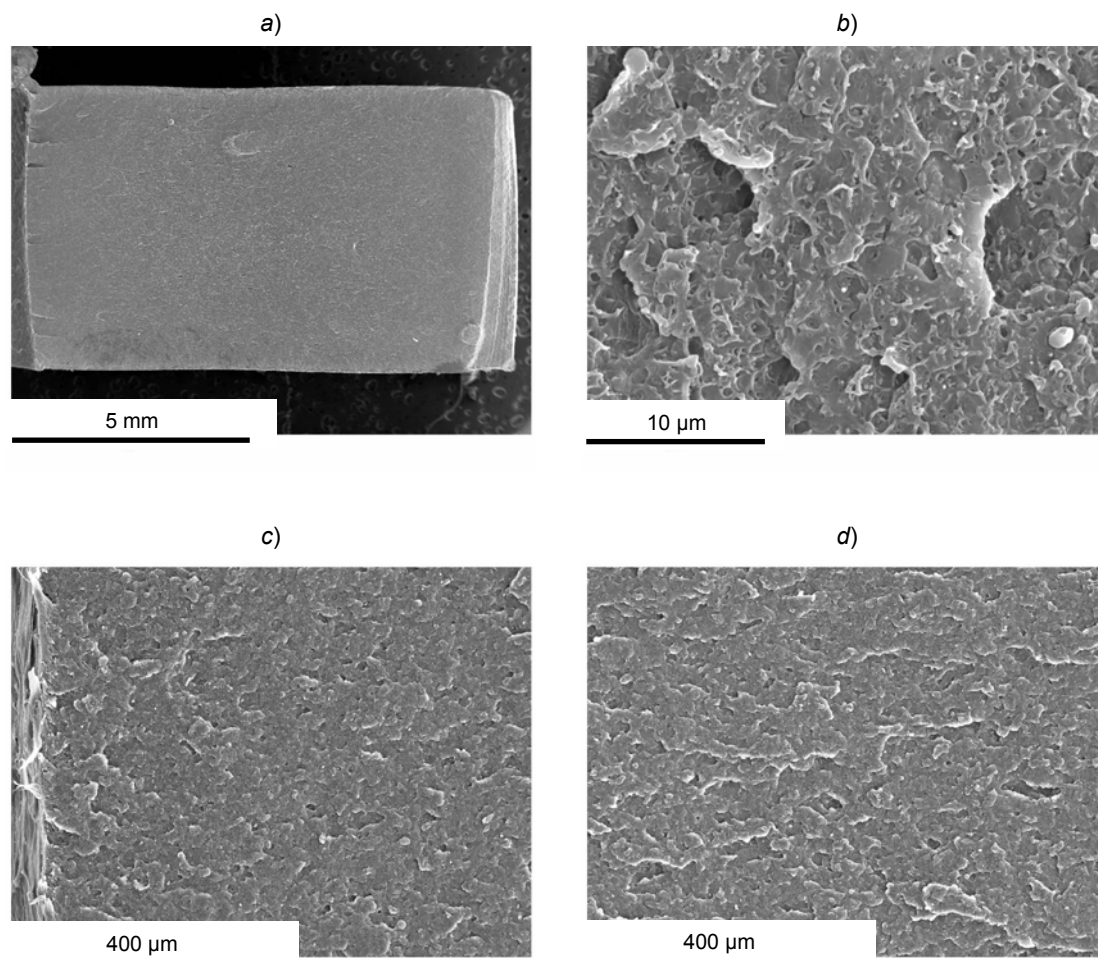


Figura 4.1-16: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RB de l'assaig d'impacte.

- a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$),
- b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$),
- c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$),
- d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).

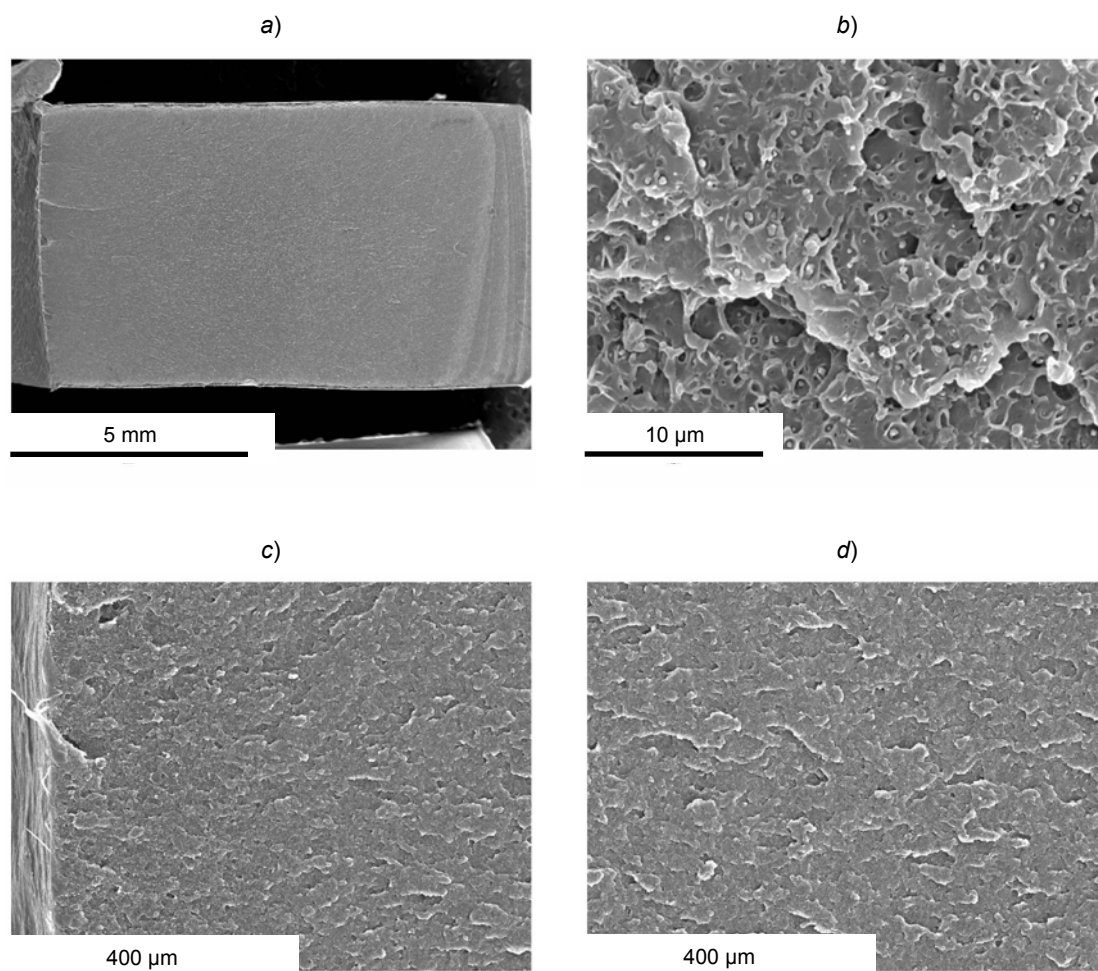


Figura 4.1-17: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RO de l'assaig d'impacte.

- a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$),
- b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$),
- c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$),
- d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).

A les fotografies per MER de les superfícies de fractura anteriors es pot observar dos comportaments diferents:

- Els materials HIPS-RA i -RD, figures 4.1-14 i 4.1-15 respectivament, presenten una superfície de fractura discontinua amb propagació inestable. La resistència a l'impacte dels dos materials és d'aproximadament 4 kJ/m².
- El materials HIPS-RB i -R0, figures 4.1-16 i 4.1-17 respectivament, presenten una superfície de fractura homogènia amb un emblanquiment de la superfície perceptible a simple vista. La resistència a l'impacte dels dos materials és d'aproximadament 7 kJ/m².

En el cas dels materials HIPS-RA i -RD la propagació de la fractura ha estat inestable, mostra d'això són la superfície heterogènia i la baixa resistència a l'impacte. En el cas dels materials HIPS-RB i -R0 la propagació de la fractura ha estat estable i la superfície presenta un emblanquiment característic d'una deformació plàstica que justifica una resistència a l'impacte més elevada.

• Caracterització tèrmica

La caracterització tèrmica ha consistit en l'estudi de la fluïdesa i la temperatura de reblaniment dels materials de partida.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de fluïdesa dels materials HIPS de partida.

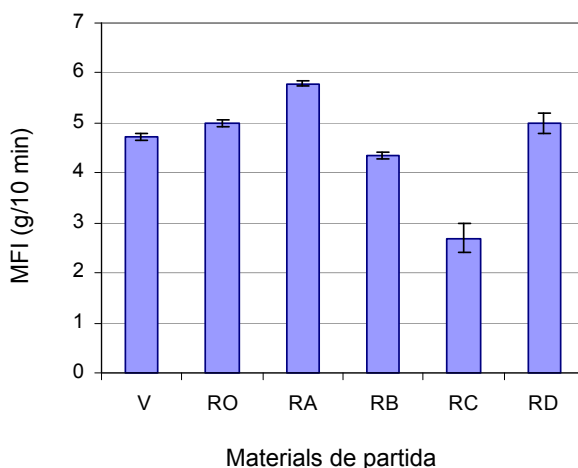


Figura 4.1-18: Índex de fluïdesa (MFI) dels materials HIPS de partida.

Els resultats de la figura 4.1-18 mostren que existeixen unes diferències importants d'un material a l'altre. El material HIPS-RA mostra un valor un 23 % superior al material HIPS-V, mentre que el material HIPS-RC, a l'altre extrem, mostra un valor un 43 % inferior.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de temperatura de reblaniment Vicat dels materials HIPS de partida.

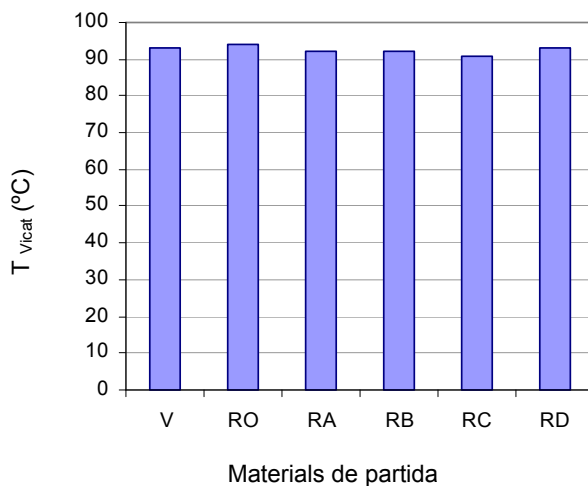


Figura 4.1-19: Temperatura Vicat (T_{Vicat}) dels materials HIPS de partida.

Els resultats de la figura 4.1-19 mostren que no hi ha pràcticament cap variació entre els materials de partida estudiats. Per tant, la temperatura de reblaniment Vicat no queda afectada per la procedència dels materials de partida.

• Conclusions

A la taula 4.1-03 i la figura 4.1-20 es presenta un resum de la variació de propietats principals de cada material respecte del material HIPS-V. El signe entre parèntesis indica si es tracta d'un augment (+) o d'una disminució (-) de les propietats respecte del material V. Els totals són la suma dels valors absoluts de les variacions percentuals de la taula.

Taula 4.1-03: Taula resum de la variació percentual de les propietats principals dels materials HIPS reciclats de partida respecte del material HIPS-V.

PROPIETAT	HIPS-RO	HIPS-RA	HIPS-RB	HIPS-RC	HIPS-RD	TOTAL
Tensió a la fluència	(+) 3	(-) 7	0	(+) 31	(+) 13	54 %
Mòdul de flexió	(-) 2	(-) 16	(-) 4	(+) 4	(+) 34	60 %
Tensió de flexió	(-) 8	(-) 14	(-) 5	(+) 16	(-) 2	45 %
Resistència a l'impacte	(-) 13	(-) 52	(-) 11	(-) 14	(-) 53	143 %
Índex de fluïdesa	(+) 6	(+) 23	(-) 8	(-) 43	(+) 6	86 %
Temperatura Vicat	(+) 1	(-) 1	(-) 1	(-) 2	0	5 %
Pes molecular (Mw)	0	(+) 8	(+) 6	(+) 33	(-) 14	61 %
Proporció superficial	0	(+) 16	(+) 22	(-) 30	(-) 39	107 %
TOTAL	33 %	137 %	57 %	173 %	161 %	

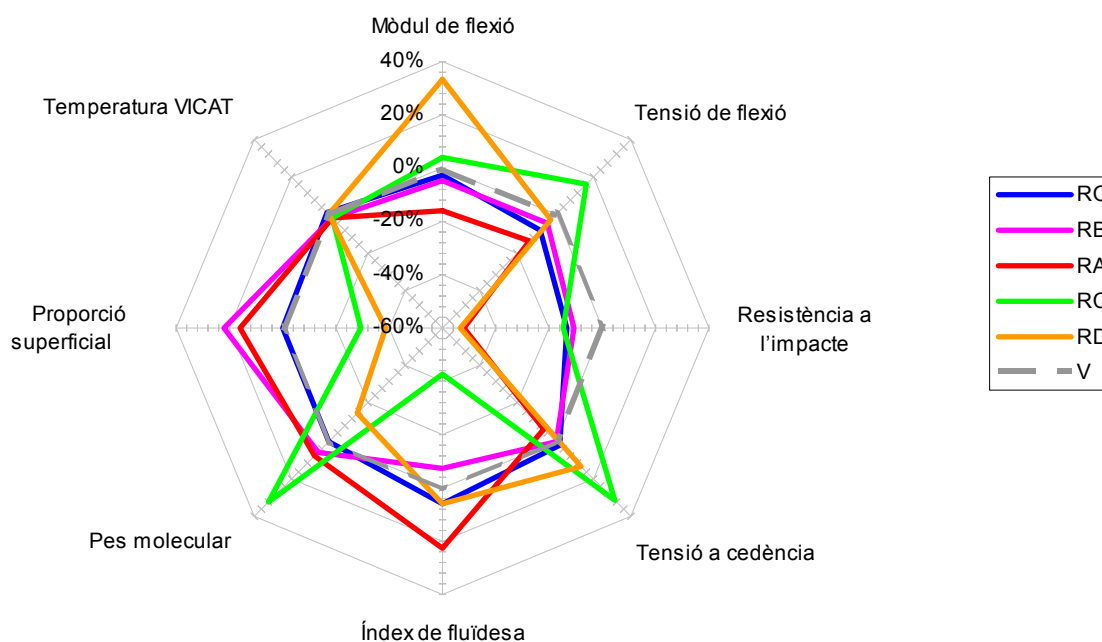


Figura 4.1-20: Esquema resum de la variació percentual de les propietats principals dels materials HIPS reciclats de partida respecte del material HIPS-V.

De l'observació de la figura 4.1-20, es pot concloure que:

- El material HIPS-RA es diferencia de l'HIPS-V per una fluïdesa més gran, que va obligar a injectar les provetes a unes condicions diferents que els altres materials. Per conseqüent, es pot esperar que els dos materials tinguin dificultats per ser processats conjuntament en el cas de realitzar mesclures. També mostra una deformació a la ruptura i una resistència a l'impacte significativament més baixes.
- El material HIPS-RB mostra un comportament molt similar a l'HIPS-V per a totes les propietats estudiades. La resistència a l'impacte és la propietat amb més variació (11 %).
- El material HIPS-RC mostra un comportament força diferent del material HIPS-V; aquest darrer és el que acumula la suma de variacions absolutes més gran (173 %). L'índex de fluïdesa és la propietat que presenta la variació més gran, però, a diferència del material HIPS-RA, en aquest cas la fluïdesa és un 43 % inferior a la de l'HIPS-V.
- El material HIPS-RD destaca pel fet de tenir la resistència a l'impacte més baixa (semblant a la del material HIPS-RA) i el mòdul de flexió més gran (un 34 % superiora l'HIPS-V).
- De les propietats estudiades, la resistència a l'impacte és la que presenta més grans variacions (143 %), seguit de l'índex de fluïdesa (86 %).

Com a conclusió de l'estudi dels materials de partida, es pot afirmar que l'HIPS-RB s'imposa com el millor reciclat per substituir l'HIPS-V en aquesta aplicació i, per tant, les etapes següents de l'estudi s'han realitzat amb el material HIPS-RB.

4.1.2.3 Variació de propietats de mescles d'HIPS verge i reciclat

En aquest apartat s'estudia la influència de la proporció de material reciclat en les propietats de la mescla verge-reciclat.

Es presenten de manera conjunta les dues sèries estudiades:

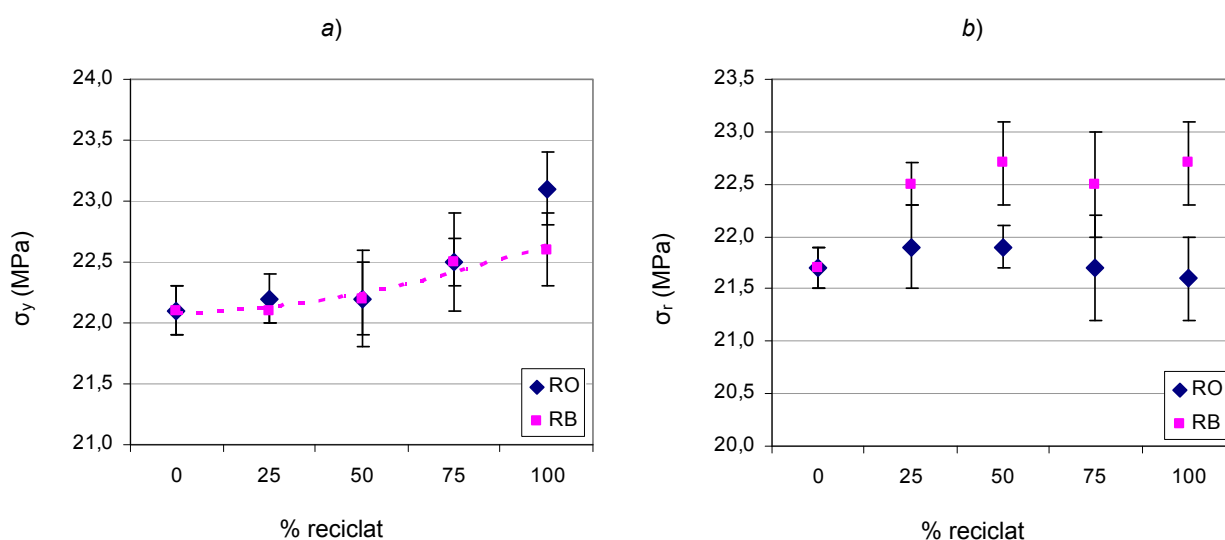
- Les mescles amb el material HIPS-RO (◆)
- Les mescles amb el material HIPS-RB (■)

Les cinc formulacions de cada sèrie han estat sotmeses a un procés d'extrusió seguit d'un procés d'injecció, tal com es descriu a l'apartat 2.4.

• Caracterització mecànica

La caracterització mecànica ha consistit en l'estudi de les propietats de tracció, flexió i impacte dels materials verge i reciclat, així com de les tres mescles amb un 25 %, un 50 % i un 75 % de contingut en material reciclat.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de tracció de les mescles de material verge i reciclat.



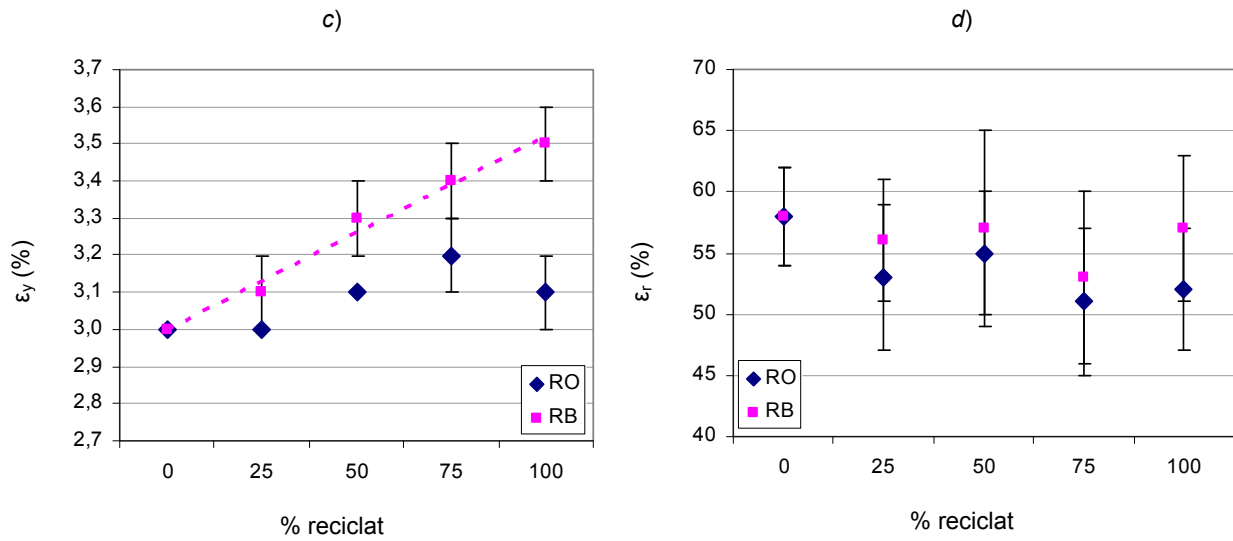


Figura 4.1-21: Variació de les característiques de tracció de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB. Velocitat d'assaig 10 mm/min.

- a) Tensió a la fluència (σ_y),
- b) Tensió a la ruptura (σ_r),
- c) Deformació a la fluència (ϵ_y),
- d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).

De les gràfiques de la figura 4.1-21 es desprèn que:

- Les propietats de tracció no presenten en general tendències clares de variació per al material HIPS-RO.
- Només la deformació a la fluència (gràfica c) per al material HIPS-RB presenta un comportament lineal molt definit i segueix la tendència previsible per la llei de mescles.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de flexió de les mescles de material verge i reciclat.

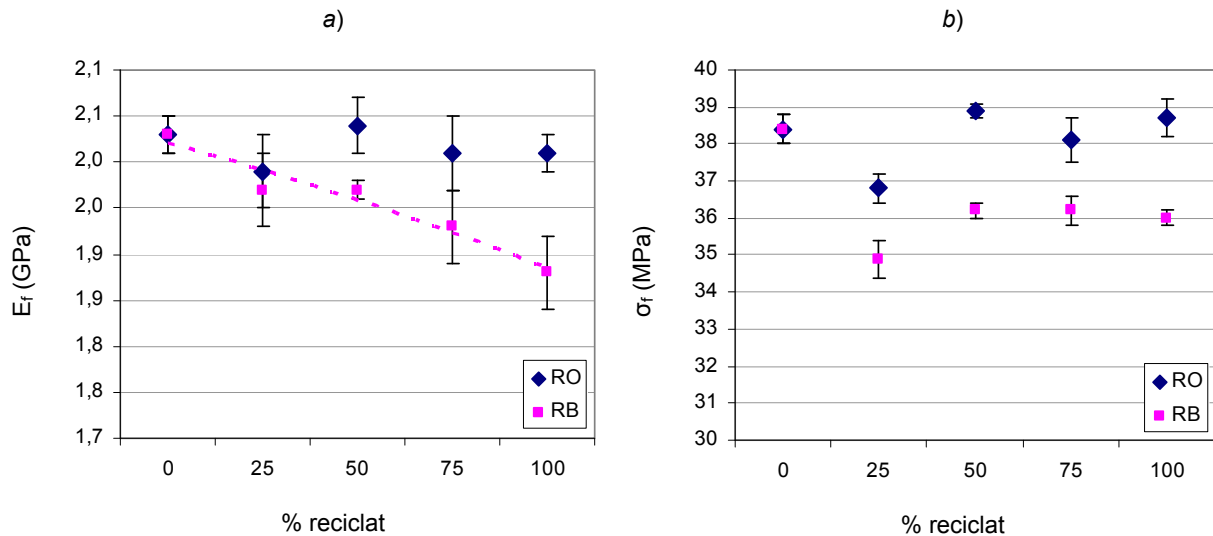


Figura 4.1-22: Variació de les propietats de flexió de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB.

a) Mòdul de flexió (E_r),
b) Tensió de flexió (σ_r).

Els resultats de la figura 4.1-22 revelen que:

- El material HIPS-RB mostra per al mòdul de flexió una clara tendència lineal entre el material verge i el 100 % reciclat que obeeix a la llei de mescles (gràfica a).
- El material HIPS-RO no mostra variacions significatives en el seu mòdul de flexió (gràfica a).
- S'aprecia per als materials HIPS-RO i HIPS-RB la presència d'un mínim de la tensió de flexió per a la formulació amb un 25 % de material reciclat. Aquest mínim és més pronunciat en el material HIPS-RB. Per a proporcions d'entre el 50 % i el 100 % de material reciclat, els valors de tensió es mantenen pràcticament constants (gràfica b).

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte de les mescles de material verge i reciclat.

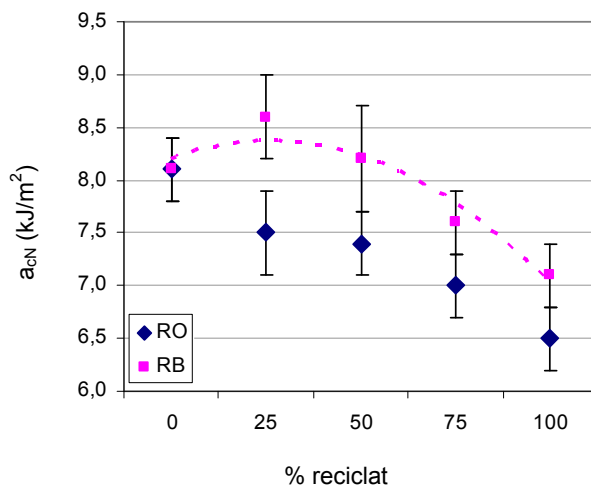


Figura 4.1-23: Variació de la resistència a l'impacte (a_{eN}) de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB.

A la figura 4.1-23 s'observa que:

- Els dos materials HIPS-RO i HIPS-RB mostren un comportament no lineal de la resistència a l'impacte amb el contingut creixent de material reciclat.
- Per a un contingut de material HIPS-RB del 25 %, s'observa un augment de la resistència d'un 6 % respecte al material verge, per després disminuir linealment fins a assolir un valor un 12 % inferior al material verge per al material 100 % reciclat (HIPS-RB).
- En el cas del material HIPS-RO, s'observa una primera disminució del 8,5 %, que es manté estable fins a la mescla del 50 %, i seguidament disminueix linealment fins a assolir un valor un 20 % inferior al material verge per al material 100 % reciclat (HIPS-RO).

• Caracterització tèrmica

La caracterització tèrmica ha consistit en l'estudi de l'índex de fluïdesa i de la temperatura de reblaniment Vicat dels materials verge i reciclat, així com les tres mescles amb un 25 %, un 50 % i un 75 % de contingut en material reciclat.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de fluïdesa de les mescles de material verge i reciclat.

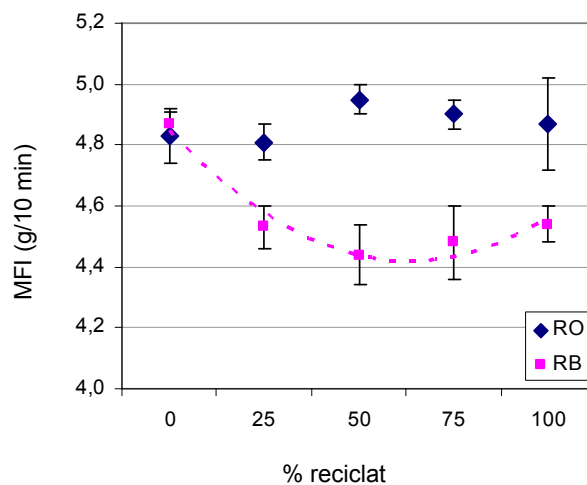


Figura 4.1-24: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB.

Els resultats de la figura 4.1-24 indiquen que:

- Les formulacions amb material HIPS-RO no presenten variacions significatives.
- Les formulacions amb material HIPS-RB presenten un mínim entre les mescles amb un 50 % i un 75 % de material reciclat.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de temperatura Vicat de les mescles de material verge i reciclat.

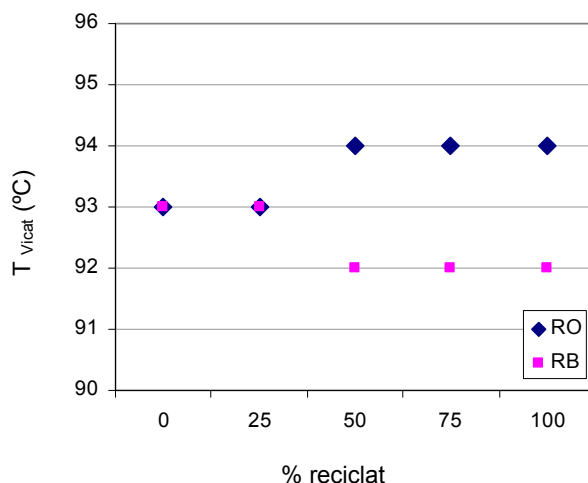


Figura 4.1-25: Variació de la temperatura de reblaniment Vicat (T_{Vicat}) de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB.

La figura 4.1-25 mostra que, per a les dues sèries estudiades, la temperatura de reblaniment Vicat del material no presenta variacions significatives ja que que l'error experimental és de ± 1 °C.

• Conclusions

A continuació s'exposen les conclusions més rellevants de l'estudi de la variació de propietats de mescles d'HIPS verge i reciclat:

- Es constata que les mescles presenten valors de les propietats de tracció, flexió i temperatura Vicat semblants. Només s'aprecia una variació significativa en la resistència a l'impacte i la fluïdesa. Els valors de les propietats de les mescles es troben entre els de l'HIPS-V i els de l'HIPS-RB i HIPS-RO, tal com es podia esperar per la llei de mescles.
- Comparant les propietats de les mescles amb les del material verge HIPS-V, la resistència a l'impacte sembla el criteri determinant a l'hora d'escollir el percentatge màxim de material reciclat en l'aplicació industrial objecte d'aquesta tesi, perquè és la que presenta més variació.

4.1.2.4 Influència de processos successius de transformació

En aquest apartat s'estudia la influència de processos successius de transformació sobre les propietats dels materials HIPS reciclats estudiats.

Es presenten de manera conjunta les dues sèries estudiades:

- Les mescles amb el material HIPS-RO (◆)
- Les mescles amb el material HIPS-RB (◆)

• Influència del procés d'extrusió

Prèviament a l'estudi de la influència dels processos successius de transformació per injecció, s'ha estudiat la influència d'un procés d'extrusió sobre les propietats dels materials.

A l'apartat anterior, els materials HIPS-V, -RB i -RO van ser sotmesos a un procés d'extrusió seguit d'un procés d'injecció. El procés d'extrusió es va dur a terme en aquests materials per introduir el mateix historial tèrmic que les formulacions amb un 25 %, un 50 % i un 75 % de material reciclat. Les formulacions estudiades en aquest apartat han estat sotmeses només a processos d'injecció, sense passar pel procés d'extrusió.

La figura 4.1-26 mostra, a través de la variació percentual de les propietats, la influència del procés d'extrusió en el material verge i reciclat. En aquesta figura s'ha mostrat també la desviació estàndard percentual dels valors de cada propietat, per comparar-ho amb la variació deguda al procés d'extrusió.

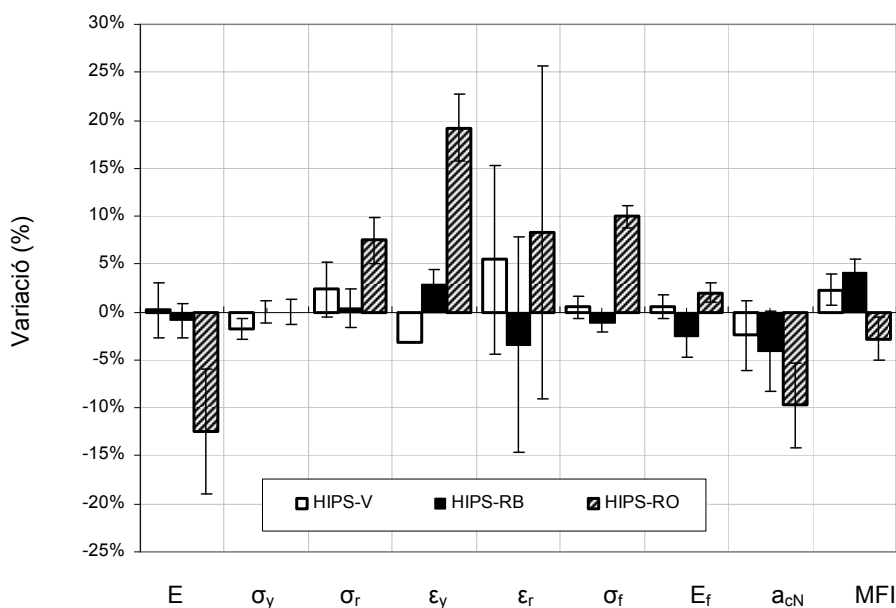


Figura 4.1-26: Variació percentual de les propietats dels materials HIPS-V, -RO i -RB reciclats després d'un procés d'extrusió.

A la figura 4.1-26 s'observa que:

- La resistència a l'impacte, la deformació a la ruptura i el mòdul de Young mostren una desviació estàndard percentual de la mateixa magnitud que la variació deguda al procés d'extrusió. Per aquest motiu, no es pot determinar una tendència.
- En el cas del material HIPS-V i el material HIPS-RB, les variacions són totes inferiors al 5 %.
- En el cas del material HIPS-RO, les propietats amb major variació són la deformació a la tensió màxima i la tensió de flexió, que augmenten un 19 % i un 10 %, respectivament.

Aquests resultats posen de manifest que el procés d'extrusió no afecta de manera significativa les propietats dels tres materials considerats.

• Influència en l'estructura

S'ha fet una anàlisi per IR del material HIPS-V i del material HIPS-RO sotmès a quatre processos successius de transformació.

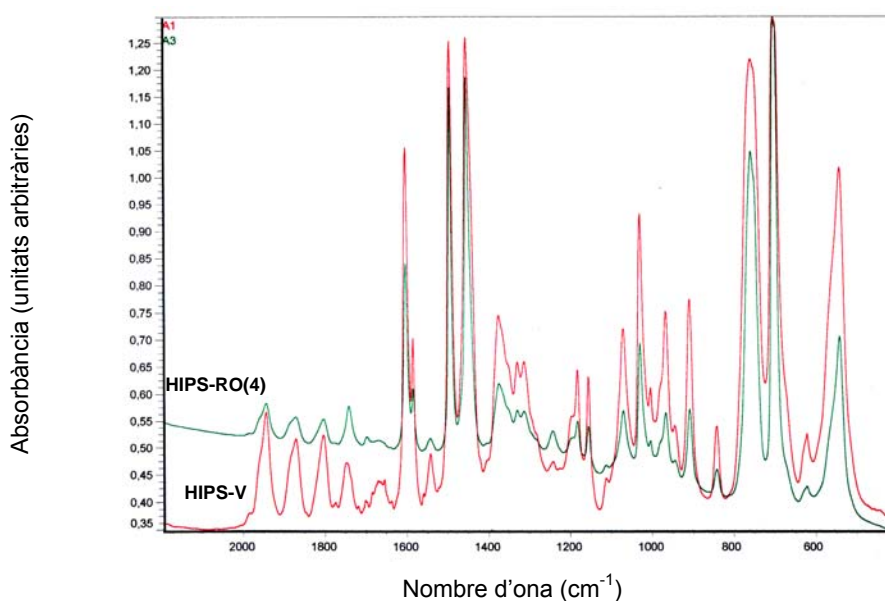


Figura 4.1-27: Espectres IR del material verge (HIPS-V) i del material sotmès a quatre processos successius de transformació (HIPS-RO4).

A la figura 4.1-27 no s'aprecia l'aparició de cap banda al voltant de 1.720 cm^{-1} , corresponent al grup carbonil (C=O), ni al voltant de 1.100 cm^{-1} o 3.440 cm^{-1} , corresponent al grup hidroxil (C-OH). Un estudi en què es va sotmetre HIPS reciclat a fotooxidació va posar en evidència el fenomen d'oxidació analitzant aquestes mateixes bandes [Parres, 2005]. L'absència de noves bandes d'absorció a l'espectre del material HIPS-RO(4) indica que no es produeix degradació oxidativa significativa del material després de quatre processos successius de transformació.

• Caracterització mecànica

La caracterització mecànica ha consistit en l'estudi de les propietats de tracció, flexió i impacte del material reciclat després de ser sotmès a tres processos successius de transformació el material HIPS-RB i a quatre processos successius de transformació el material HIPS-RO.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de tracció en funció del nombre de processos successius de transformació.

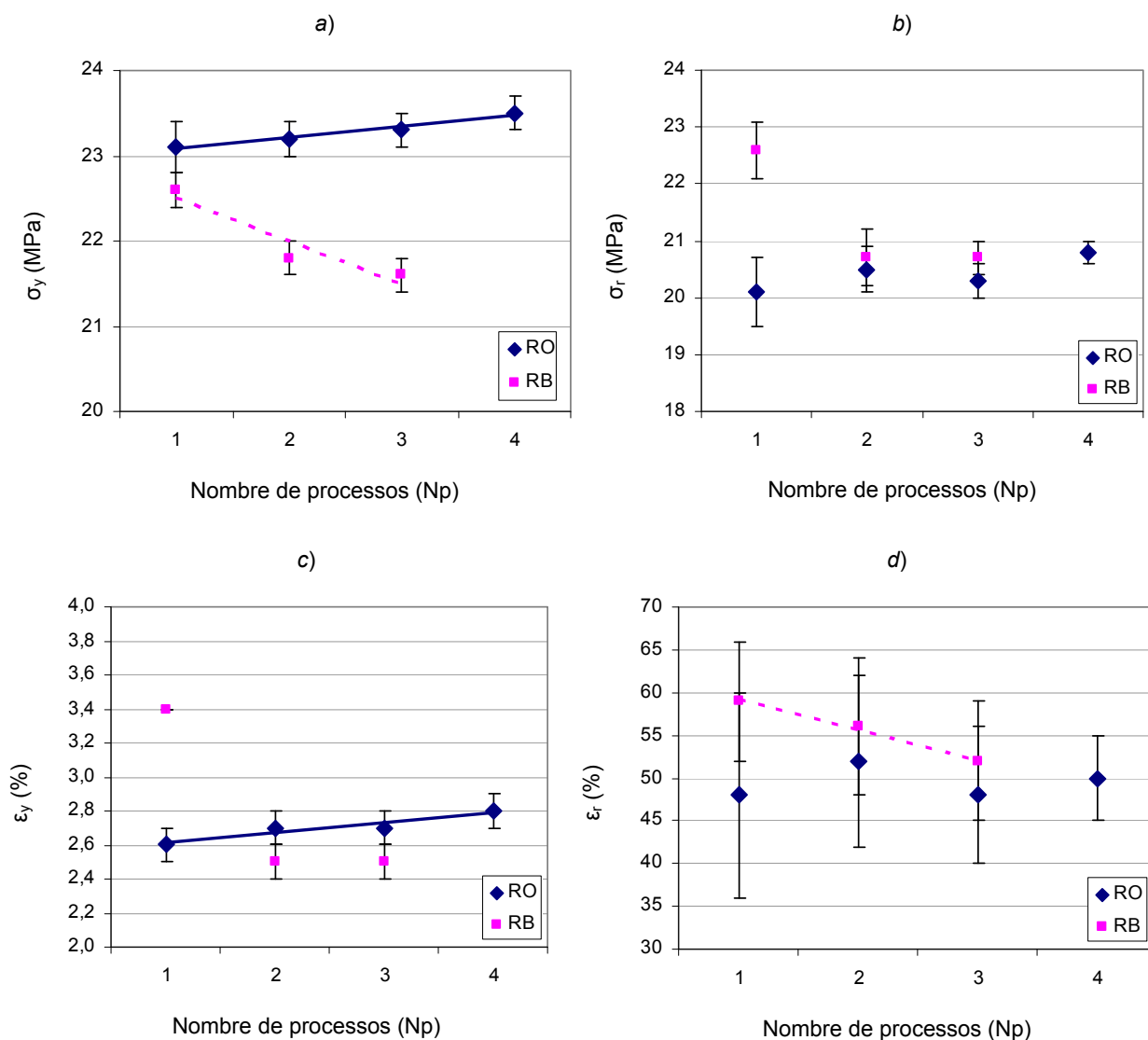


Figura 4.1-28: Variació de les propietats de tracció dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.

- a) Tensió a la fluència (σ_y),
 b) Tensió a la ruptura (σ_r),
 c) Deformació a la fluència (ϵ_y),
 d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).

A la figura 4.1-28, tot i que les variacions són en general petites, s'observa que:

- Per al material HIPS-RO no varien significativament les propietats de tracció amb els processos successius de transformació, mentre que per al material HIPS-RB s'observa un major variació de propietats.
- El material HIPS-RB presenta un procés de fragilització que es manifesta per una disminució de la ductilitat. Efectivament, la deformació a la ruptura disminueix del 12 % del 1r al 3r procés (gràfica *d*). Les tensions a la fluència i ruptura disminueixen també lleugerament (4 % i 8 %, respectivament).

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de flexió en funció del nombre de processos successius de transformació.

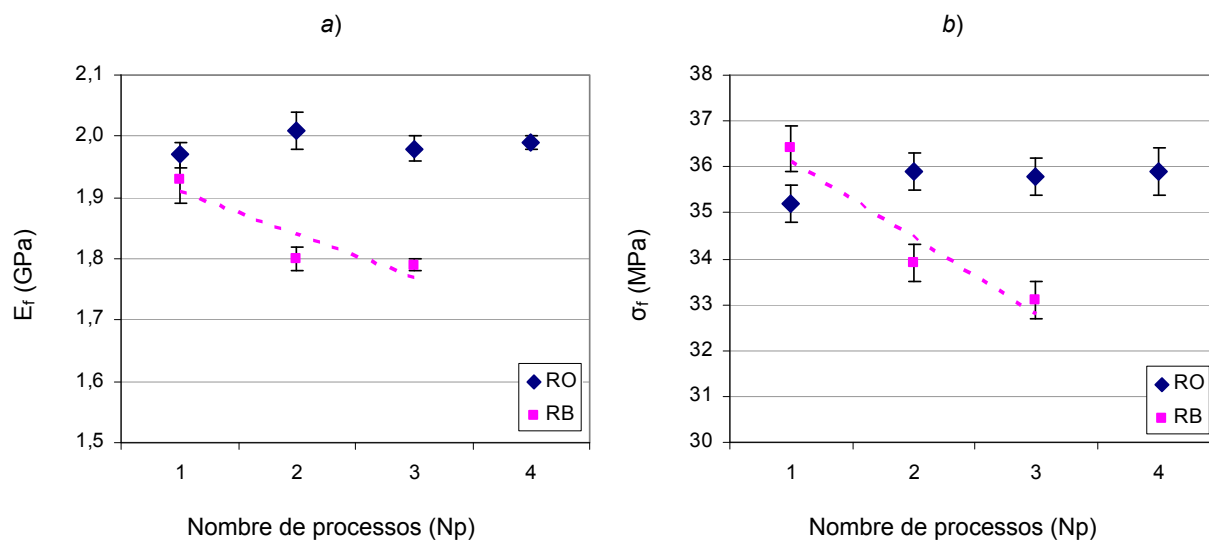


Figura 4.1-29: Variació de les propietats de flexió dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.
 a) Mòdul de flexió (E_f),
 b) Tensió de flexió (σ_f).

A les gràfiques de la figura 4.1-29 s'observa que:

- Per al material HIPS-RO no varien les propietats de flexió amb els processos successius de transformació.
- Per al material HIPS-RB disminueixen lleugerament totes dues propietats. El mòdul de flexió disminueix un 7 % i la tensió de flexió un 9 %, en el tercer procés de transformació.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte en funció del nombre de processos successius de transformació.

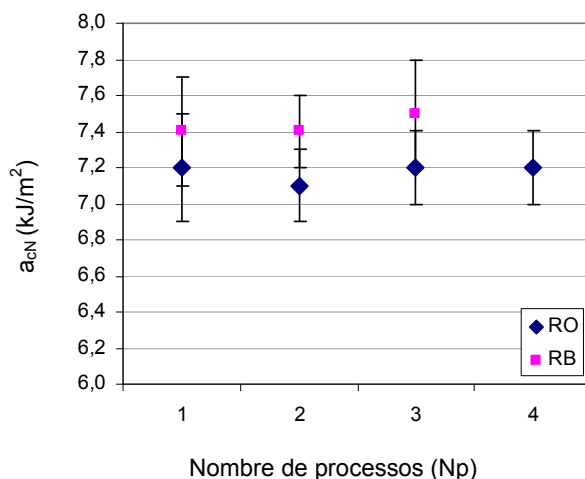


Figura 4.1-30: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.

La figura 4.1-30 mostra que, per a les dues sèries estudiades, la resistència a l'impacte del material no és afectada pels processos successius de transformació.

La resistència a l'impacte, és habitualment, junt amb la deformació a ruptura, la propietat més sensible als processos de transformació successius [Brennan, 2001; Tzankova, 1997]. En aquest cas, només la deformació a la ruptura ha presentat una disminució significativa per al material HIPS-RB (més de 10%).

• Caracterització tèrmica

La caracterització tèrmica ha consistit en l'estudi de la fluïdesa i de la temperatura de reblaniment Vicat del material reciclat després de ser sotmès a tres processos successius de transformació el material HIPS-RB i a quatre processos successius de transformació el material HIPS-RO.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de fluïdesa en funció del nombre de processos successius de transformació.

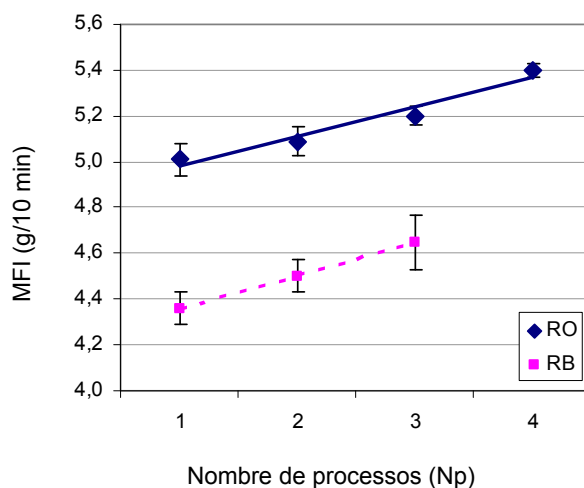


Figura 4.1-31: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.

A la figura 4.1-31 s'observa que:

- Per a les dues sèries, l'índex de fluïdesa augmenta lleugerament de manera lineal en els successius processos de transformació.
- En el cas del material HIPS-RB, l'augment és més pronunciat: un increment d'un 7 % en el tercer procés de transformació, mentre que en el material HIPS-RO l'increment és d'un 4 %.
- Aquest comportament posa de manifest la presència d'una lleugera degradació en el material, probablement en forma de trencament de cadenes moleculars.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de temperatura Vicat en funció del nombre de processos successius de transformació.

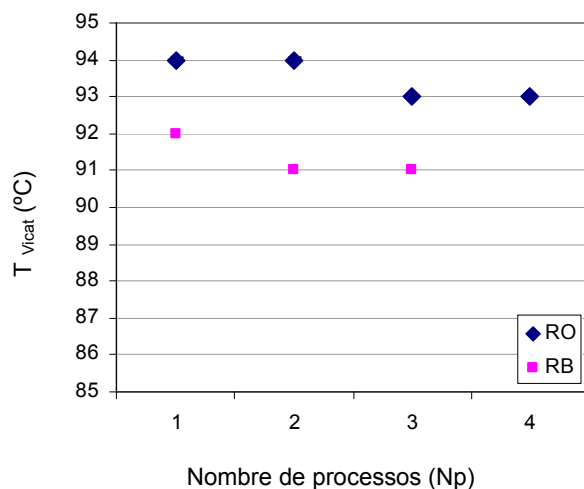


Figura 4.1-32: Variació de la temperatura Vicat (T_{Vicat}) dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.

La figura 4.1-32 mostra que, per a les dues sèries estudiades, la temperatura de reblaniment del material no presenta variacions significatives ja que l'error experimental és de ± 1 °C.

• Conclusions

A continuació s'exposen les conclusions més rellevants de l'estudi de la influència de processos successius de transformació en les propietats dels HIPS reciclats estudiats:

- Les mescles estudiades a l'apartat 4.1.2.3 han passat un procés d'extrusió per garantir una millor homogeneïtzació. Això ha obligat també a extrudir el material verge i els materials 100 % reciclats, amb la finalitat de poder comparar els resultats obtinguts introduint en tots els materials el mateix historial tèrmic i mecànic. La comparació de les propietats dels materials HIPS-RB i HIPS-V de l'apartat 4.1.2.4, que han estat injectats directament, amb els de l'apartat anterior, mostra que el procés d'extrusió no afecta de manera significativa les propietats de les mescles estudiades.
- Els processos successius de transformació (fins a tres cicles d'injecció) no afecten de manera general les propietats dels materials. Les variacions de propietats són molt petites. No obstant això, les propietats de tracció i flexió són les que presenten la variació més pronunciada. Per tant, si es produïssin components d'electrònica de consum a partir d'HIPS-RB, aquestes propietats mecàniques s'haurien de controlar per assegurar la qualitat de la peça final.
- L'assaig d'índex de fluïdesa mostra que el material HIPS-RB ha experimentat molt poca degradació durant el procés d'injecció. Els resultats dels altres assaigs ho confirmen, amb poca o cap variació de les propietats. La resistència a l'impacte, que és la propietat habitualment més sensible als processos de transformació successius, no presenta variacions destacables. La realització de més processos de transformació sobre el material HIPS-RB permetria confirmar-ho i determinar a partir de quants cicles s'observaria una caiguda important de les seves propietats mecàniques.

4.1.2.5 **Resum**

L'estudi de substitució de l'HIPS verge per HIPS reciclat ha comportat en primer lloc la recerca de diferents proveïdors de materials reciclats. Els materials reciclats HIPS disponibles en el mercat presenten fortes variacions de propietats d'un proveïdor a un altre. Una selecció prèvia del material reciclat més apte per substituir el material verge és una condició indispensable per garantir la qualitat del producte final.

L'estudi morfològic dels materials de partida permet classificar els diferents tipus d'HIPS segons les seves distribucions de partícules elastomèriques. Tanmateix, la morfologia no té una relació directa amb les propietats mecàniques. Les propietats més sensibles a l'hora de determinar la qualitat d'un material reciclat són la resistència a l'impacte i l'índex de fluïdesa.

La realització de mesclades d'HIPS verge - reciclat ha comportat l'aparició de mínims o màxims en les corbes de propietats en funció de la proporció de material reciclat. Aquestes desviacions dels resultats que s'haurien d'obtenir per la llei de mesclades són atribuïbles principalment a una certa incompatibilitat entre el material verge i el material reciclat. Tanmateix, les desviacions no són prou significatives per descartar cap de les mesclades estudiades.

Els processos successius de transformació, fins a tres cicles d'injecció per al material reciclat i fins a quatre cicles per al material recuperat, no afecten de manera general les propietats dels materials. No obstant això, les propietats de tracció i flexió queden afectades lleugerament. L'assaig d'índex de fluïdesa mostra que el material HIPS-RB ha experimentat molt poca degradació durant el procés d'injecció. Els resultats dels altres assaigs ho confirmen, amb poca o cap variació de les propietats.

La realització de més processos de transformació sobre el material HIPS-RB permetria confirmar-ho i determinar a partir de quants processos s'observaria una caiguda important de les seves propietats mecàniques.

Com que l'HIPS té un mal comportament a la flama i no és viable utilitzar-lo en les peces que presenten connexions elèctriques en els components de l'electrònica de consum, es realitza a continuació l'estudi de viabilitat de substitució del PPE/HIPS verge pel material PPE/HIPS d'origen reciclat. Entre altres bones propietats, el PPE té un molt bon comportament a la flama.

4.1.3 Substitució del PPE/HIPS verge per PPE/HIPS reciclat

4.1.3.1 Introducció

En aquest apartat, es tracta l'estudi del PPE/HIPS. La figura 4.1-33 representa esquemàticament les diferents etapes d'aquest apartat. A diferència de l'apartat anterior, es disposa d'un sol material de partida, i per tant l'ETAPA I queda reduïda a la caracterització del material de partida. A continuació (ETAPA II) es fa l'estudi de mescles de material verge PPE/HIPS-V i reciclat PPE/HIPS-R ($R_{\text{PPE/HIPS}}$) en diferents proporcions per conèixer la influència de la proporció de material reciclat en les propietats de les mescles. Finalment (ETAPA III), s'estudia la influència dels processos successius de transformació sobre el material reciclat estudiat.

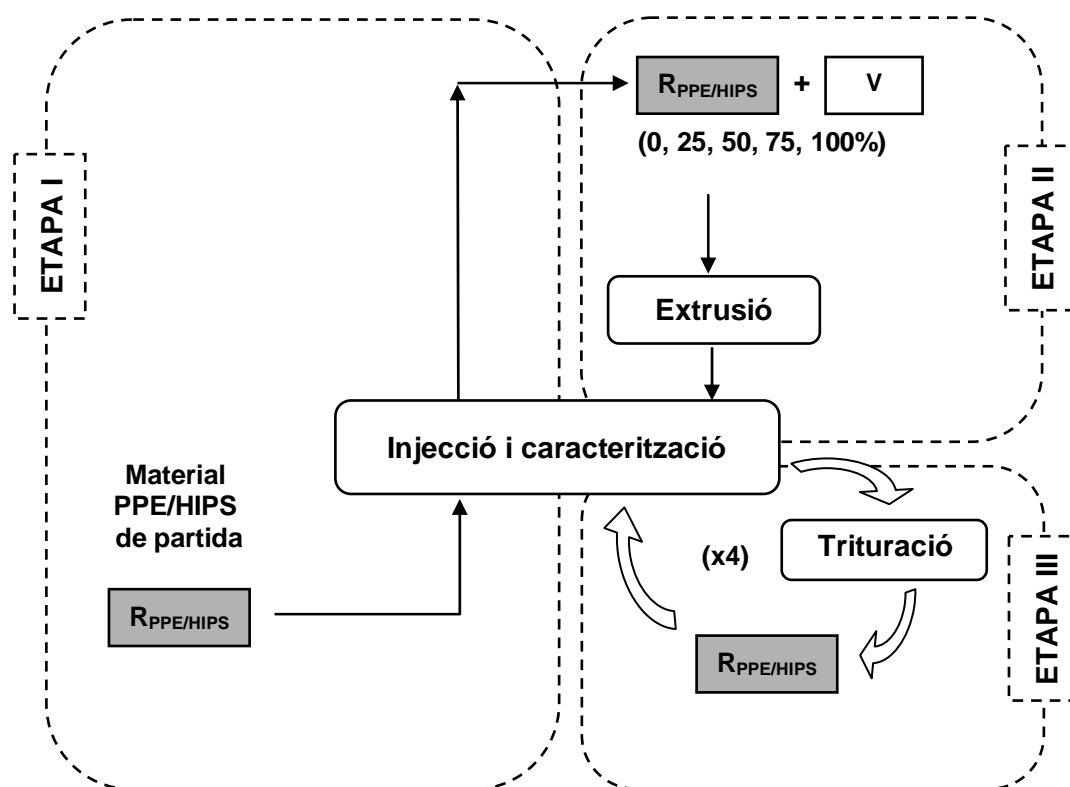


Figura 4.1-33: Esquema de les etapes de l'estudi del PPE/HIPS.

4.1.3.2 Caracterització dels materials de partida

En aquest capítol no s'han pogut comparar diversos materials reciclats, ja que només hi havia un sol proveïdor de PPE reciclat. Aquest material reciclat prové de components d'electrònica de consum.

A la taula 4.1-04, es descriuen les mostres estudiades en l'estudi del PPE/HIPS.

Taula 4.1-04: Descripció de les mostres estudiades en l'estudi del PPE/HIPS.

CODI	DESCRIPCIÓ	OBSERVACIÓ
PPE/HIPS-V	Material verge	REMEX General Electric
PPE/HIPS-R	Material reciclat	Prové d'aparells electrònics

Els materials PPE/HIPS-V i PPE/HIPS-R tenen la mateixa proporció de PPE.

4.1.3.3 Variació de propietats de mescles de PPE/HIPS verge i reciclat

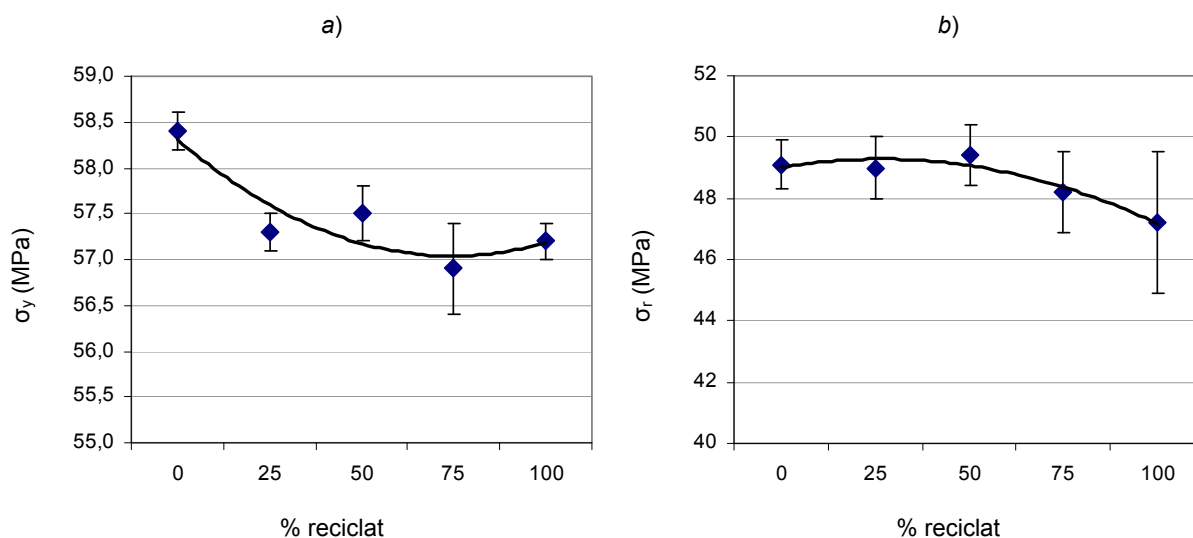
En aquest apartat s'estudia la influència de la proporció de material reciclat en les propietats de la mescla verge-reciclat del material PPE/HIPS.

Les cinc formulacions estudiades han estat sotmeses a un procés d'extrusió seguit d'un procés de transformació, tal com es descriu a l'apartat 2.4.

• Caracterització mecànica

La caracterització mecànica ha consistit en l'estudi de les propietats de tracció, flexió i impacte dels materials verge i reciclat, així com les tres mescles amb un 25 %, un 50 % i un 75 % de contingut en material reciclat.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de tracció de les mescles de material verge i reciclat.



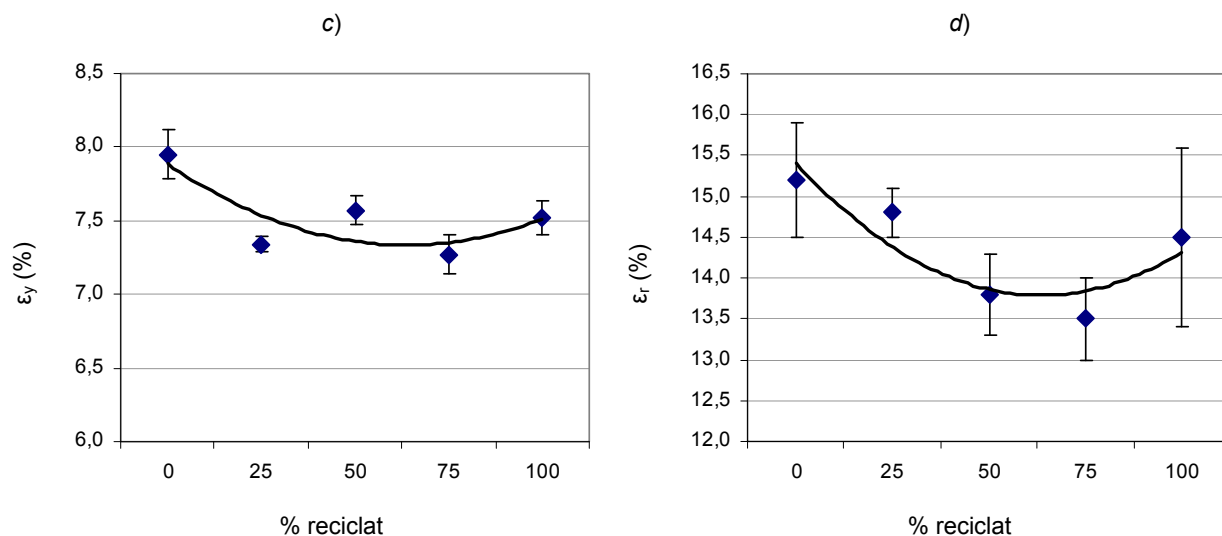


Figura 4.1-34: Variació de les propietats de tracció de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat. Velocitat 10 mm/min.
 a) Tensió a la fluència (σ_y),
 b) Tensió a la ruptura (σ_r),
 c) Deformació a la fluència (ϵ_y),
 d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).

Les gràfiques de la figura 4.1-34 indiquen que:

- La tensió a la fluència disminueix amb la presència d'un mínim per a la mescla amb un 75 % de material reciclat, la qual té un valor un 3 % inferior que el material verge (gràfica a).
- La tensió a la ruptura es manté constant fins a la mescla amb un 50 % de material reciclat, i seguidament disminueix fins a la mescla amb un 100 % de material reciclat, sent aquest valor un 4 % inferior al valor del material verge (gràfica b).
- La deformació a la fluència mostra un comportament semblant a la tensió, sent el valor de la mescla amb un 75 % de material reciclat un 7 % inferior al material verge (gràfica c).
- La deformació a la ruptura disminueix amb la presència d'un mínim per a la mescla amb un 75 % de material reciclat, la qual té un valor un 11 % inferior que el material verge (gràfica d).
- Els valors de les propietats a la ruptura (tensió i deformació) mostren, per al material amb un 100 % de material reciclat, una desviació estàndard més important que les altres mescles (gràfiques b i d). Els resultats no permeten establir una relació entre l'increment de la proporció en material reciclat i l'increment de la desviació estàndard.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de flexió de les mescles de material verge i reciclat.

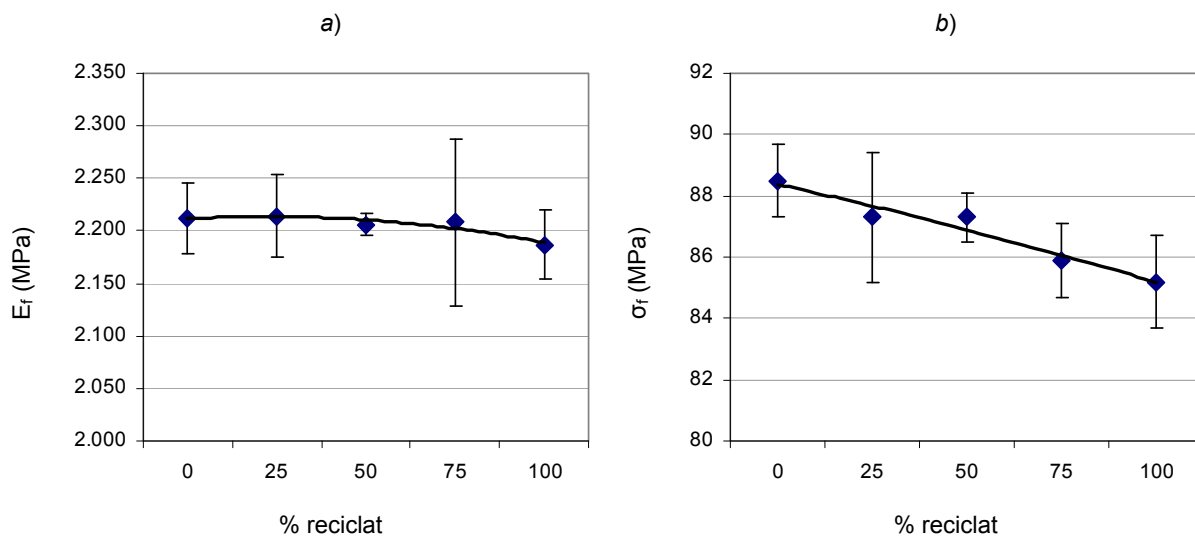


Figura 4.1-35: Variació de les propietats de flexió de mesclades de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat.

a) Mòdul de flexió (E_r),
 b) Tensió de flexió (σ_r).

Les gràfiques de la figura 4.1-35 revelen que:

- El mòdul de flexió no presenta pràcticament cap variació. La mescla amb un 75 % de material reciclat mostra una desviació estàndard més elevada que les altres mesclades (gràfica a).
- La tensió de flexió disminueix linealment en funció del contingut en material reciclat. El valor del material 100 % reciclat és un 4 % més baix que el material verge (gràfica b).

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte de les mesclades de material verge i reciclat.

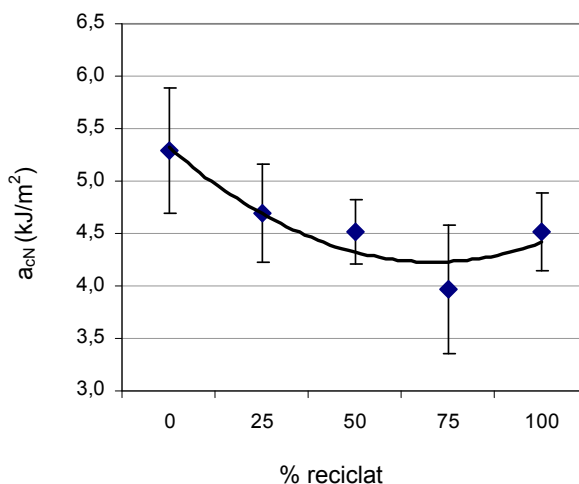


Figura 4.1-36: Variació de la resistència a l'impacte (a_{6N}) de mesclades de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat.

A la figura 4.1-36 s'observa que la resistència a l'impacte disminueix amb un contingut creixent de material reciclat amb la presència d'un mínim per al material amb un 75 % de reciclat; aquest té un valor un 25 % més baix que el material verge.

- **Caracterització tèrmica**

La caracterització tèrmica ha consistit en l'estudi de la fluïdesa i de la temperatura de reblaniment Vicat dels materials verge i reciclat, així com les tres mescles amb un 25 %, un 50 % i un 75 % de contingut en material reciclat.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de fluïdesa de les mescles de material verge i reciclat.

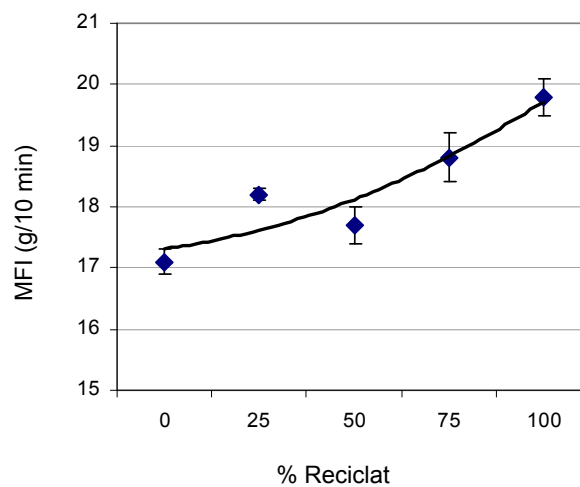


Figura 4.1-37: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat.

A la figura 4.1-37 s'observa que l'índex de fluïdesa mostra un augment exponencial de la fluïdesa amb un contingut creixent en material reciclat. El valor del material 100 % reciclat és un 16 % més alt que el del material verge.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de temperatura Vicat de les mescles de material verge i reciclat.

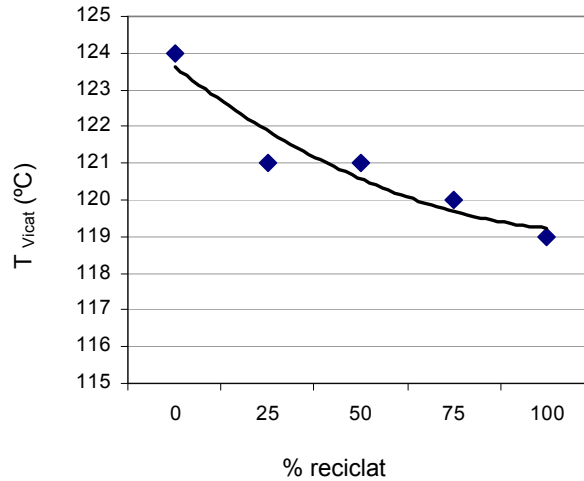


Figura 4.1-38: Variació de la temperatura de reblaniment Vicat (T_{Vicat}) de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat.

A la figura 4.1-38 s'observa que la temperatura de reblaniment Vicat del material disminueix de manera quasi lineal en funció del contingut en material reciclat. El valor del material 100 % reciclat és un 4 % més baix que el material verge.

• Conclusions

A continuació s'exposen les conclusions més rellevants de l'estudi de la variació de propietats de mescles de PPE/HIPS verge i reciclat:

- La presència total o parcial de material reciclat en el PPE/HIPS influeix de manera no negligible en les propietats de fluïdesa i impacte del material.
- La mescla amb un 75 % de material reciclat és la que mostra les pitjors propietats.
- Les variacions són en general petites, dins de l'error experimental.

4.1.3.4 Influència de processos successius de transformació

En aquest apartat, s'estudia la influència de processos successius de transformació sobre les propietats dels materials PPE/HIPS estudiats.

• Influència del procés d'extrusió

Prèviament a l'estudi de la influència dels processos successius de transformació per injecció, s'ha analitzat la influència d'un procés d'extrusió sobre les propietats dels materials.

A l'apartat anterior, els materials PPE/HIPS-V i PPE/HIPS-R van ser sotmesos a un procés d'extrusió seguit d'un procés d'injecció. El procés d'extrusió es va dur a terme en aquests materials per introduir el mateix historial tèrmic que les formulacions amb el 25 %, 50 % i 75 % de material reciclat. Les formulacions estudiades en aquest apartat han estat sotmeses només a processos d'injecció, sense passar pel procés d'extrusió.

La figura 4.1-39 mostra, a través de la variació percentual de les propietats, la influència del procés d'extrusió en el material verge i reciclat. En aquesta figura es mostra també la desviació estàndard percentual dels valors de cada propietat, per comparar-ho amb la variació deguda al procés d'extrusió.

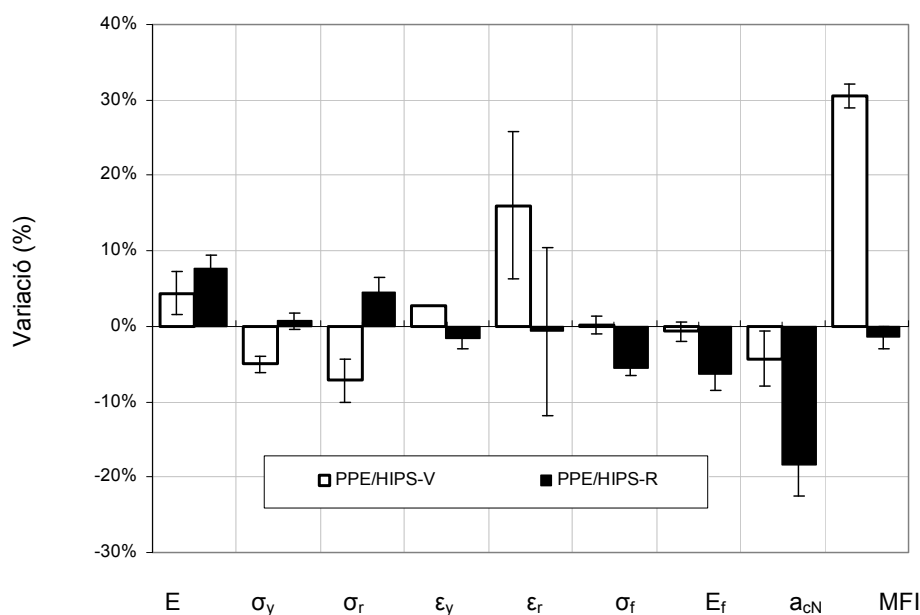


Figura 4.1-39: Variació percentual de les propietats del material PPE/HIPS reciclat després d'un procés d'extrusió.

A la figura 4.1-39 s'observa que:

- El mòdul de Young, la tensió a la ruptura i la deformació a la ruptura mostren una desviació estàndard percentual de la mateixa magnitud

que la variació deguda al procés d'extrusió. Per aquest motiu no es pot determinar una tendència.

- En el cas del material verge, la propietat més sensible al procés d'extrusió és l'índex de fluïdesa, que augmenta el 31 %.
- En el cas del material reciclat, no s'aprecia una variació important de les propietats. Es pot destacar que la resistència a l'impacte disminueix un 18 % i que les propietats de flexió disminueixen un 6 %, tant el mòdul com la tensió, mentre que el mòdul de Young augmenta un 8 %.
- La resta de propietats presenten variacions inferiors al 10 %.

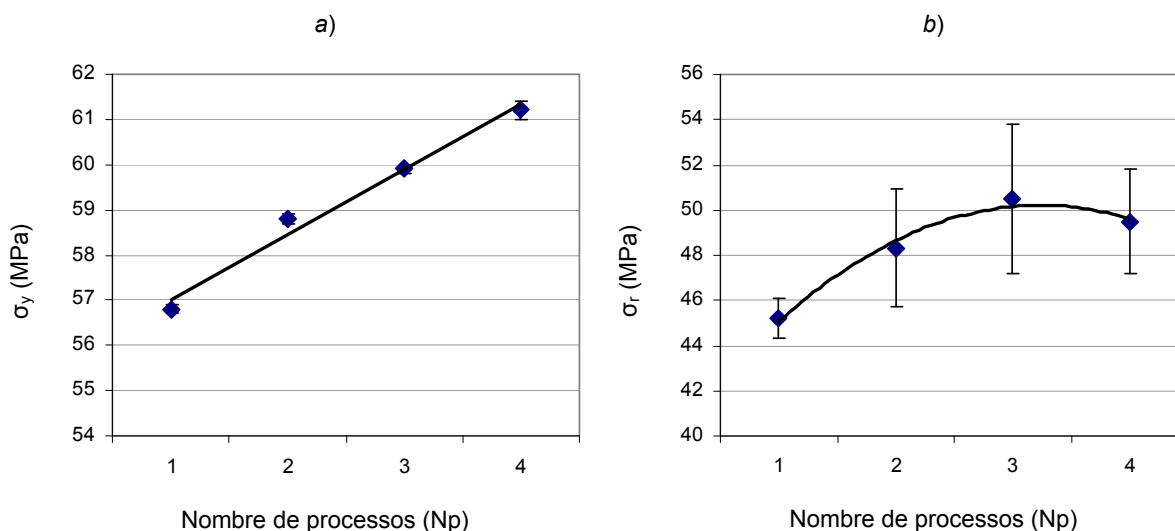
Aquests resultats posen de manifest que el procés d'extrusió no afecta de manera general les propietats dels dos materials considerats. La degradació introduïda per aquest procés de transformació ha afectat de manera més significativa la fluïdesa del material verge, però en canvi el material reciclat no n'ha quedat afectat. Aquest fet pot ser atribuïble al diferent historial tèrmic dels dos materials considerats, ja que el material reciclat té un índex de fluïdesa de 20 g /10 min, mentre que per al material verge és només de 13 g /10 min.

A continuació s'estudia la influència dels processos successius de transformació sobre el material reciclat.

• Caracterització mecànica

La caracterització mecànica ha consistit en l'estudi de les propietats de tracció, flexió i impacte del material reciclat després de ser sotmès a quatre processos successius de transformació.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de tracció en funció del nombre de processos successius de transformació.



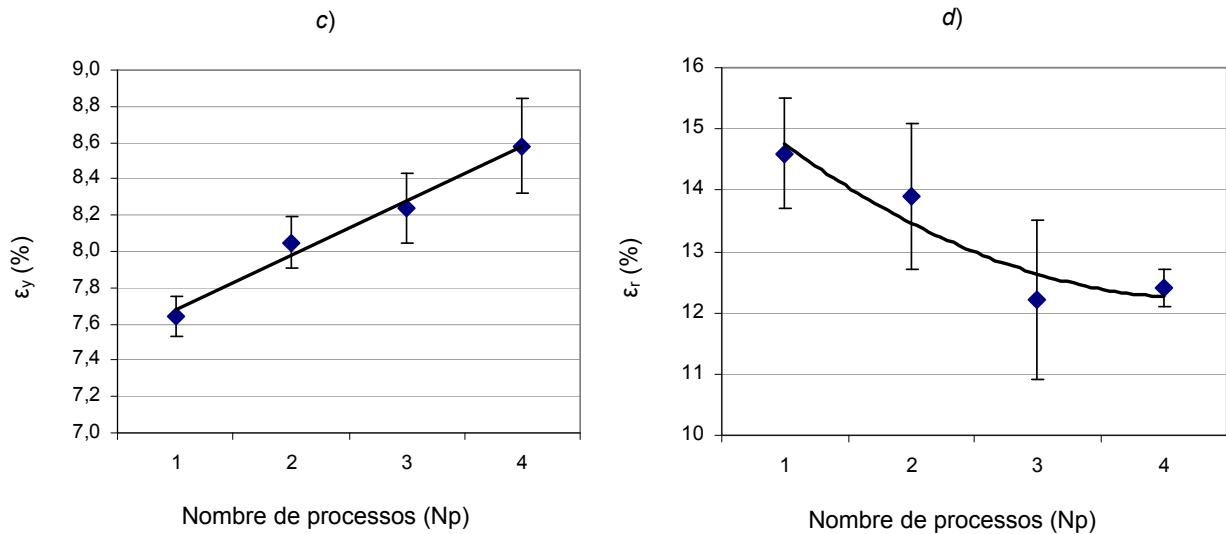


Figura 4.1-40: Variació de les propietats de tracció del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació. Velocitat 10 mm/min.

- a) Tensió a la fluència (σ_y),
 b) Tensió a la ruptura (σ_r),
 c) Deformació a la fluència (ϵ_y),
 d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).

Les gràfiques de la figura 4.1-40 indiquen que:

- Els processos successius de transformació provoquen un augment lineal de les propietats de tracció en el punt a la fluència. L'augment del 1r al 4t procés de transformació és del 8 % per la tensió a la fluència i del 12 % per la deformació a la fluència (gràfiques a i c). Les equacions de les regressions lineals són les següents:

$$\sigma_y = 1,43 \cdot N_p + 55,6 \quad (R^2 = 0,9824) \quad (\text{Eq. 4.1-01})$$

$$\epsilon_y = 0,301 \cdot N_p + 7,375 \quad (R^2 = 0,9825) \quad (\text{Eq. 4.1-02})$$

- Les propietats de tracció en el punt de ruptura presenten un comportament no lineal, amb la presència en ambdós casos d'un màxim/mínim en el 3r procés de transformació (gràfiques b i d). La tensió a la ruptura presenta un màxim 12 % superior al valor del material inicial, i la deformació a la ruptura presenta un mínim 16 % inferior.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de flexió en funció del nombre de processos successius de transformació.

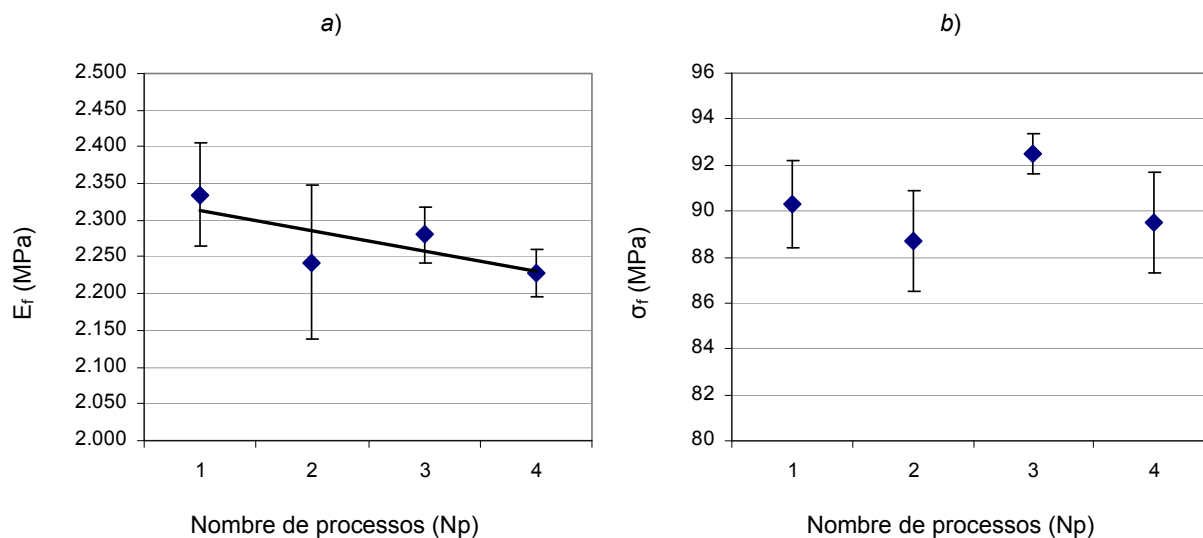


Figura 4.1-41: Variació de les propietats de flexió del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació.

a) Mòdul de flexió (E_r),
b) Tensió de flexió (σ_r).

Les gràfiques de la figura 4.1-41 revelen que:

- El mòdul de flexió disminueix quasi linealment amb el nombre de processos successius, i el valor del 4t procés és un 5 % més baix que el 1r procés (gràfica a).
- La tensió de flexió presenta variacions màximes del 4 %, però no mostra una tendència definida respecte de la influència dels processos successius de transformació (gràfica b).

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte en funció del nombre de processos successius de transformació.

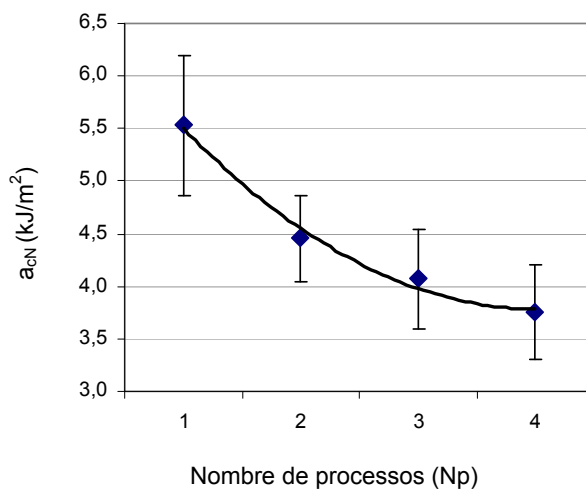


Figura 4.1-42: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació.

A la figura 4.1-42 s'observa que:

- Els processos successius de transformació afecten les propietats d'impacte del material reciclat, i el valor del 4t procés és un 32 % més baix que el del 1r procés. La tendència de disminució és de tipus quadràtica i es pot aproximar per l'equació següent:

$$a_{cN} = 0,1875 \cdot (Np)^2 - 1,5105 \cdot Np + 6,8225 \quad (R^2 = 0,9897) \quad (\text{Eq. 4.1-03})$$

- La disminució del 1r al 2n procés de transformació és del 19 %. Comparant aquest resultat amb el que s'ha obtingut a la figura 4.1.3-07, es pot comprovar que la disminució de la resistència a l'impacte és semblant, tant després d'un procés d'extrusió (18 %) com després d'un procés d'injecció (19 %).

• Caracterització tèrmica

La caracterització tèrmica ha consistit en l'estudi de la fluïdesa i de la temperatura de reblaniment Vicat del material reciclat després de ser sotmès a quatre processos successius de transformació.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de fluïdesa en funció del nombre de processos successius de transformació.

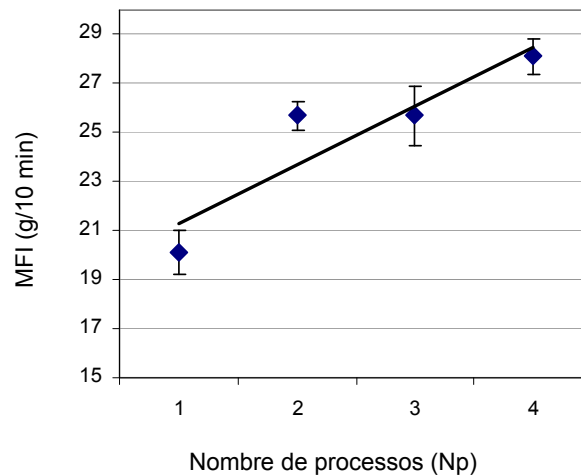


Figura 4.1-43: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació.

A la figura 4.1-43 s'observa que:

- L'índex de fluïdesa augmenta en funció del nombre de processos successius de transformació, i el valor del 4t procés és un 40 % més alt que el del 1r procés.
- La tendència es pot considerar lineal o amb forma esglaonada, ja que els valors del 2n i 3r procés són iguals. L'equació de la regressió lineal es presenta a continuació:

$$\text{MFI} = 2,4 \cdot N_p + 18,9 \quad (R^2 = 0,8333) \quad (\text{Eq. 4.1-04})$$

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de temperatura de reblaniment Vicat en funció del nombre de processos successius de transformació.

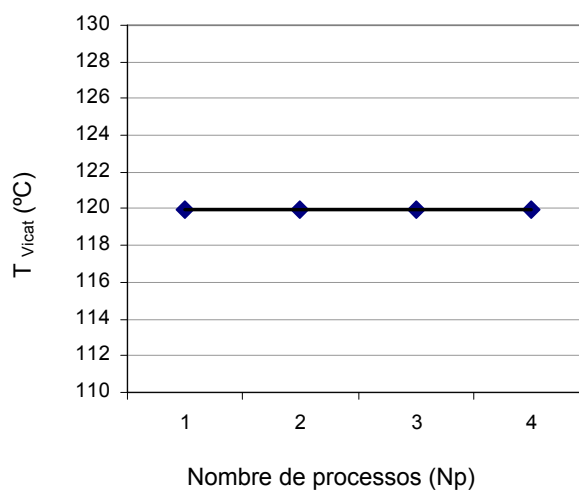


Figura 4.1-44: Variació de la temperatura Vicat (T_{Vicat}) del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació.

Els resultats de la figura 4.1-44 indiquen que el nombre de processos successius de transformació no afecta la temperatura de reblaniment Vicat del material reciclat.

- **Comportament a la flama**

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de comportament a la flama UL94 en funció del nombre de processos successius de transformació.

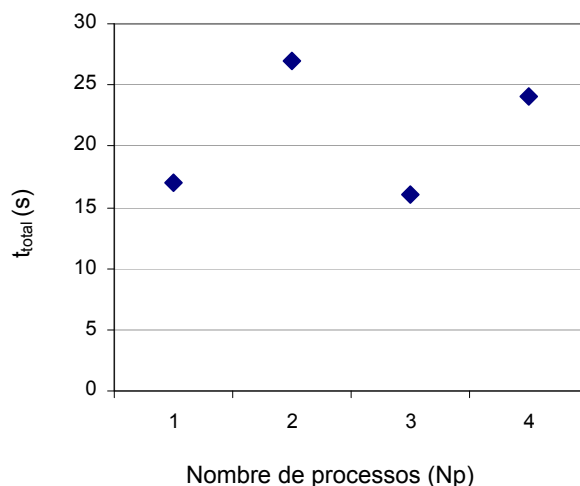


Figura 4.1-45: Temps total de flama (t_{total}) en funció del nombre de processos successius de transformació.

Els resultats de la figura 4.1-45 revelen que els processos successius de transformació no exerceixen una influència clara sobre les propietats de comportament a la flama del material reciclat. Aquest manté clarament un comportament V0 de la norma UL94.

4.1.3.5 Resum

L'estudi de substitució del PPE/HIPS verge per PPE/HIPS reciclat s'ha fet amb el material d'un sol proveïdor, ja que és un material que no es troba en abundància al mercat de materials plàstics reciclats.

El paràmetre més sensible a la presència de material reciclat en les mescles de PPE/HIPS verge és la resistència a l'impacte. La mescla amb un 75 % de material reciclat és la que mostra les pitjors propietats.

Les propietats més sensibles als processos successius de transformació sobre el material PPE/HIPS reciclat són l'índex de fluïdesa, que augmenta de manera lineal, i la resistència a l'impacte, que disminueix de manera quadràtica. La davallada en les propietats d'impacte de materials reciclats a base d'HIPS en ser reprocessat ha estat observada en altres estudis [Brennan, 2001].

A continuació s'estudia la viabilitat de substitució del PPE/HIPS verge per formulacions de PPE/HIPS reciclats amb diferents proporcions de HIPS i d'ignífugant.

4.1.4 Substitució del PPE/HIPS verge per formulacions de PPE/HIPS reciclats amb diferents proporcions de HIPS i d'ignifugant

En aquest apartat es presenten i es discuteixen els resultats obtinguts de l'estudi de formulacions de PPE/HIPS amb diferents proporcions d'un ignifugant a base de fòsfor lliure d'halògens i diferents proporcions de PPE i HIPS en la matriu polimèrica.

En endavant, la denominació PPE és equivalent al material PPE/HIPS-R i HIPS és equivalent al material HIPS-RB, ambdós utilitzats en els apartats anteriors.

4.1.4.1 Introducció

En primer lloc, s'estudia en l'ETAPA I una mostra de PPE/HIPS amb una composició constant del 65 % en pes d'HIPS i el 35 % de PPE, tots dos materials d'origen reciclat. Al material PPE/HIPS s'afegeixen diferents proporcions d'ignifugant a base de fòsfor, per obtenir formulacions d'entre el 0 % i el 2 % de contingut en fòsfor. Les formulacions es caracteritzen per tal de determinar la influència del fòsfor en les propietats a la flama, mecàniques i tèrmiques. En l'ETAPA II, s'estudien diferents proporcions d'HIPS i PPE en la matriu polimèrica, amb diferents proporcions de fòsfor.

La figura 4.1-46 representa esquemàticament les diferents etapes d'aquest apartat.

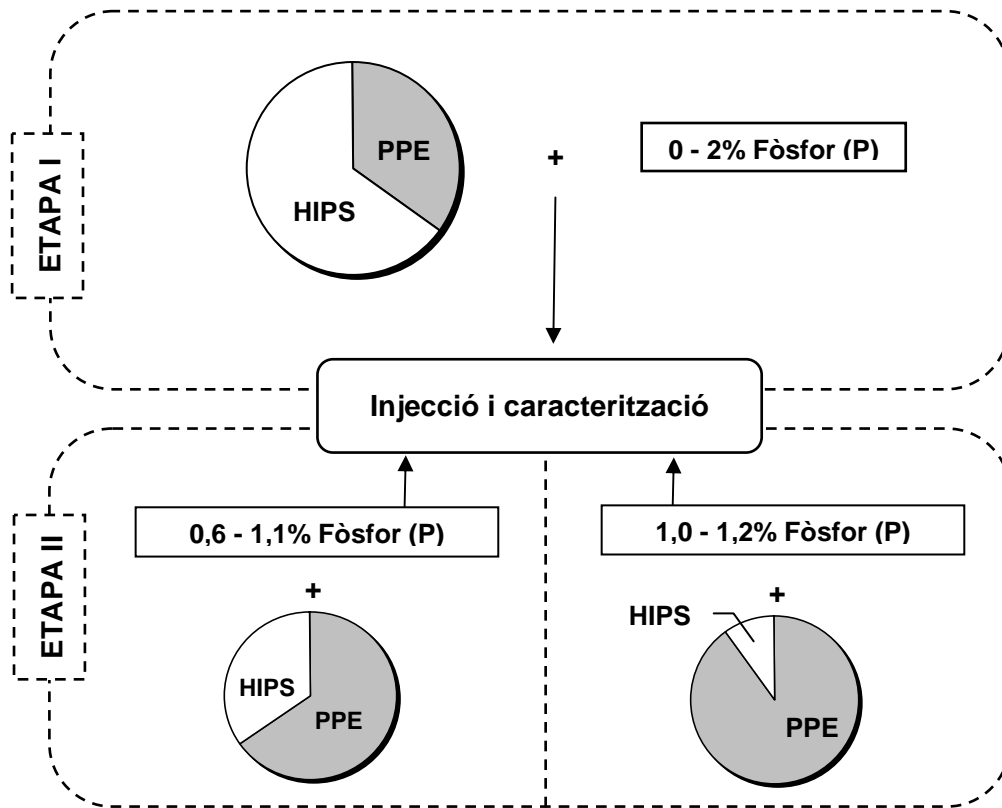


Figura 4.1-46: Esquema de les etapes de l'estudi de substitució del PPE/HIPS verge per formulacions PPE/HIPS reciclats amb ignífugant.

Totes les mescles desenvolupades es presenten a la taula 4.1-05, on s'indica la proporció de fòsfor determinat per la tècnica IR, descrita a l'apartat 2.4.1.2.

El codi del material està format per sis caràcters. Els dos primers indiquen el percentatge de PPE respecte del total (PPE+HIPS) i els dos següents el percentatge d'HIPS respecte del total (PPE+HIPS). El codi conté, després del guió, el caràcter "0" si es tracta d'una mescla sense ignífugant i el caràcter "P", de fòsfor, quan conté ignífugant. El darrer caràcter és un número correlatiu i serveix per diferenciar les mescles.

Taula 4.1-05: Formulacions de l'estudi PPE/HIPS/P amb les proporcions en pes de cada material.

CODI	% PPE	% HIPS	% IGNIFUGANT	% P
3565-01	35,0	65,0	00,0	0,00
3565-02	35,0	65,0	00,0	0,00
3565-P1	31,2	60,5	08,3	0,91
3565-P2	30,6	58,1	11,3	1,24
3565-P3	30,2	57,3	12,5	1,38
3565-P4	29,7	57,4	13,0	1,43
3565-P5	28,1	58,3	13,6	1,50
3565-P6	28,1	57,2	14,7	1,62
3565-P7	28,8	53,7	17,6	1,94
6535-01	65,0	35,0	00,0	0,00
6535-P1	62,7	33,8	05,6	0,62
6535-P2	59,0	31,7	09,7	1,07
9010-01	90,0	10,0	00,0	0,00
9010-P1	84,8	09,4	08,7	0,96
9010-P2	82,3	09,1	11,2	1,23

A les figures que es mostren a continuació, per indicar cadascuna de les sèries de material amb la proporció PPE/HIPS, es representa la llegenda:

◆	3565
■	6535
▲	9010

4.1.4.2 Influència del procés d'extrusió

En aquesta part, es busca determinar si el procés d'extrusió influeix de manera significativa sobre les propietats. S'han comparat les mescles 3565-01 i 3565-02, que tenen la mateixa composició i que únicament es diferencien en el nombre de processos d'extrusió que han experimentat (1 o 2 processos, respectivament). La figura 4.1-47 mostra, a través de la variació percentual de les propietats, la influència del procés d'extrusió en el material 3565-02 respecte del 3565-01. En aquesta figura, s'ha mostrat també la mitjana de les desviacions estàndard percentuals dels valors de cada propietat, per comparar-ho amb la variació deguda al procés d'extrusió.

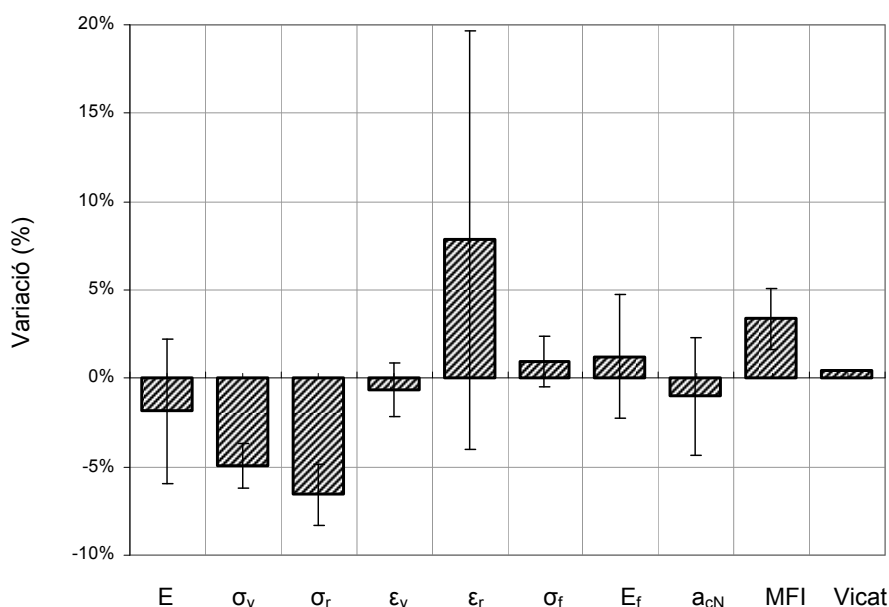


Figura 4.1-47: Variació percentual de les propietats del material 3565-02 respecte del 3565-01.

A la figura 4.1-47, els resultats que s'observen són els següents:

- La variació percentual de les propietats entre la mescla que ha passat només per un procés d'extrusió i la que ha estat extrudida dos cops no excedeix del 5 %, excepte en la tensió i deformació a la ruptura del material.
- La deformació a la ruptura mostra una desviació estàndard molt superior a la variació deguda al procés d'extrusió; per tant, aquesta no és significativa.
- Dues propietats mostren una tendència superior a la desviació estàndard, la tensió a la fluència i la tensió a la ruptura, que disminueixen un 5 % i 7 %, respectivament, amb un procés d'extrusió.

En resum, es pot afirmar que el segon procés de transformació per extrusió no afecta significativament les propietats del material.

A continuació es representen els resultats de la caracterització dels materials, començant per l'assaig de flama. El principal objectiu d'aquest apartat és l'obtenció d'una mescla PPE/HIPS/P que compleixi la categoria V0 de la normal UL-94 amb la mínima quantitat de PPE i P.

4.1.4.3 Comportament a la flama

L'assaig de flama es va dur a terme amb totes les formulacions, excepte aquelles que no contenen ignífugant.

A les figures 4.1-48 i 4.1-49 es representen els temps obtinguts durant l'assaig de flama UL94 per a les sèries estudiades.

- A la figura 4.1-48 s'observa el temps màxim de les 10 aplicacions de flama (t_{\max}). La recta horitzontal representa el temps per sota del qual es pot considerar que el material presenta la categoria V0 ($t_{\max} \leq 10$ s).
- A la figura 4.1-49 s'observa la suma dels temps de les 10 aplicacions de flama (t_{total}). La recta horitzontal representa el temps per sota del qual es pot considerar que el material presenta la categoria V0 ($t_{\text{total}} \leq 50$ s).

Cap de les formulacions amb ignífugant no crema completament ni presenta degoteig.

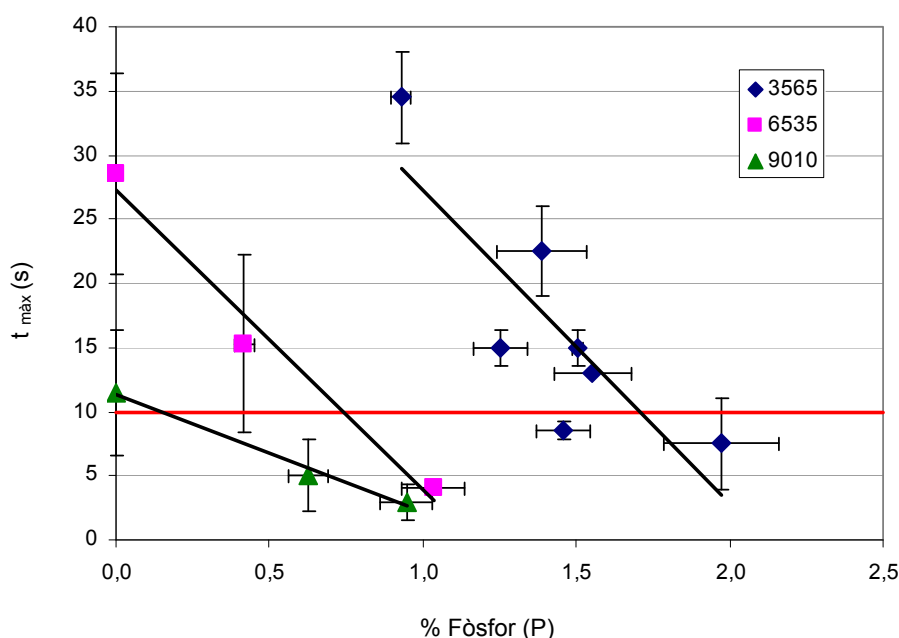


Figura 4.1-48: Temps màxim de flama (t_{\max}) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor. Es representa el límit V0 ($t_{\max} \leq 10$ s).

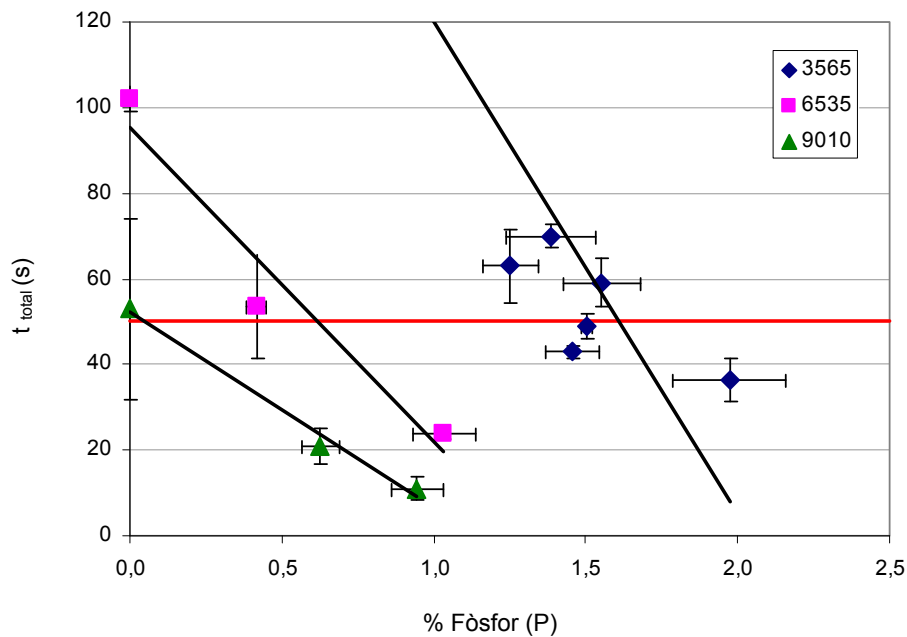


Figura 4.1-49: Temps total de flama (t_{total}) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50$ s).

De les figures anteriors, se'n poden extreure les observacions següents:

- Per a la sèrie de formulacions 3565: s'observen tres categories principals de comportament a la flama:
 - Els valors obtinguts per a la mescla 3565-P1, amb un contingut del 0,9 % en fòsfor, són molt elevats, tant pel temps màxim de flama com pel temps total de flama, i presenten un comportament a la flama clarament de categoria V.
 - Els valors obtinguts per a les mescles 3565-P2, -P3, P4, -P5 i -P6, amb uns continguts en fòsfor compresos entre l'1,2 % i l'1,6 % en fòsfor, presenten un comportament a la flama principalment de categoria V1. En alguns casos, com ara la mescla 3565-P4, el comportament és V0, però aquest comportament torna a ser V1 per a les mescles amb continguts en fòsfor superiors, com les mescles 3565-P5 i -P6.
 - Els valors obtinguts per a la mescla 3565-P7, amb un contingut de l'1,9 % en fòsfor, són clarament inferiors als valors obtinguts amb les altres mescles, i presenten un comportament a la flama clarament de categoria V0.
- Per a les sèries de formulacions 6535 i 9010: s'observa clarament que en augmentar la proporció de PPE a la matriu polimèrica disminueixen significativament els temps $t_{m\grave{a}x}$ i t_{total} .

De l'anàlisi dels resultats obtinguts es desprenen unes contradiccions, com que un augment del contingut en ignífugant no comporta en tots els casos una millora del comportament a la flama. El cas més extrem es troba en la mescla 3565-P3, de l'1,2 %

en fòsfor, que és millor que la mescla 3565-P6, de l'1,6 %. Les explicacions d'aquest comportament poden ser les següents:

- L'assaig UL94 es limita a classificar els materials en quatre categories. Existeix un interval de contingut en ignífugant que fa que les mescles es trobin en el llindar entre les categories V0 i V1.
- Les mescles estudiades s'han elaborat seguint dos mètodes diferents: el mètode de dosificació i el mètode de dilució en mescla mestre (*masterbatch*), tal com es descriu a la taula 2.4-03. Els resultats obtinguts mostren que les mescles obtingudes per dilució mostren un comportament pitjor a la flama que les mescles obtingudes per dosificació. Aquest darrer mètode sembla conduir a una mescla més homogènia, amb una millor distribució de l'ignífugant dins la matriu polimèrica i, per tant, un millor comportament a la flama.

Totes les formulacions amb un contingut en pes de fòsfor inferior a l'1,4 % no es poden englobar dintre de la categoria V0 de la norma UL94. A partir de l'1,4 % i fins a l'1,7 %, s'observa un comportament a cavall entre un comportament V0 i un V1. Continguts superiors a l'1,7 % de fòsfor tenen clarament un comportament V0.

Mitjançant una regressió lineal dels valors obtinguts a la figura 4.1-49, s'estima que:

- Amb una matriu polimèrica de composició PPE/HIPS 90/10, s'assoleix la categoria V0 amb una proporció de 0,05 % de fòsfor. L'equació de la regressió lineal és la següent:

$$t_{\text{total}} = -45,32 \cdot P + 52,096 \quad (R^2 = 0,9884) \quad (\text{Eq. 4.1-05})$$

- Amb una matriu polimèrica de composició PPE/HIPS 65/35, s'assoleix la categoria V0 amb una proporció de 0,6 % de fòsfor. L'equació de la regressió lineal és la següent:

$$t_{\text{total}} = -73,366 \cdot P + 95,342 \quad (R^2 = 0,9389) \quad (\text{Eq. 4.1-06})$$

- Amb una matriu polimèrica de composició PPE/HIPS 3565, s'assoleix la categoria V0 amb una proporció de l'1,6 % de fòsfor. L'equació de la regressió lineal és la següent:

$$t_{\text{total}} = -114,65 \cdot P + 234,29 \quad (R^2 = 0,6711) \quad (\text{Eq. 4.1-07})$$

La presència d'HIPS en les mescles PPE/HIPS empitjora el comportament a la flama dels materials resultants. Per posar-ho en evidència s'ha determinat la relació entre el contingut en HIPS i el contingut en fòsfor per obtenir la categoria V0 de la norma UL94, segons el criteri $t_{\text{total}} \leq 50$ s.

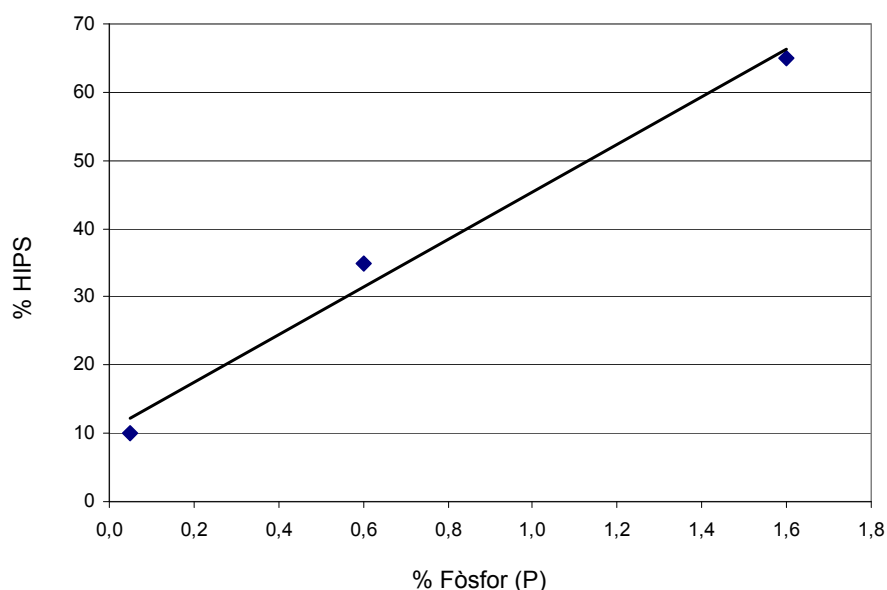


Figura 4.1-50: Relació entre el contingut en HIPS i el contingut en fòsfor en les formulacions per obtenir la categoria V0 de la norma UL94, segons el criteri $t_{total} \leq 50$ s.

La figura 4.1-50 mostra que existeix una relació lineal entre el contingut en HIPS a les formulacions i el contingut en fòsfor necessari perquè les formulacions presentin la categoria V0 de la norma UL94. L'equació d'aquesta relació lineal es presenta a continuació:

$$\text{HIPS} = 34,818 \cdot P + 10,553 \quad (R^2 = 0,9871) \quad (\text{Eq. 4.1-08})$$

Un estudi sobre la morfologia del polímer PPE/HIPS durant el procés de degradació tèrmica per combustió va posar en evidència que el procés té lloc amb la formació simultània d'un material carbonitzat i l'alliberament de productes gasosos que inflen la massa viscosa [Boscoletto, 1994]. El residu tèrmicament estable resultant és una capa carbonitzada escumada multicel·lular que protegeix el material interior de l'acció de la calor i les flames. Un altre estudi va emprar el PPE com a coaditiu d'un ignifugant a base de fòsfor, ja que es produeixen estructures fenòliques durant la piròlisi. Aquestes estructures reaccionen amb els enllaços P-O-C, cosa que permet una acció ignifugant en fase condensada [Balabanovich, 2003]. Com que l'HIPS no presenta aquestes propietats ignífugues, el PPE és, per tant, un dels components de la mescla que contribueixen a millorar les seves propietats ignífugues.

Com a mètode complementari a la norma UL94, es realitzen els assaigs d'índex d'oxigen límit, coneguts com a LOI (*limited oxygen index*). L'assaig de LOI permet estudiar, de manera progressiva, l'evolució del comportament a la flama en funció del contingut en fòsfor. L'assaig UL94, en canvi, només permet determinar categories predefinides (V0, V1, V2 i V), tal com s'ha exposat a l'apartat anterior.

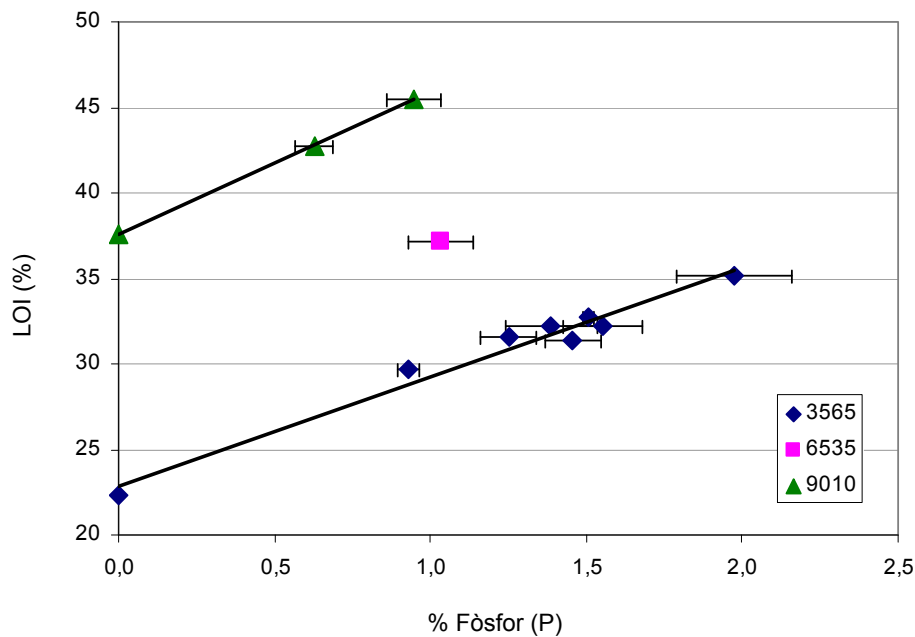


Figura 4.1-51: Variació de l'índex d'oxigen (LOI) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor.

A la figura 4.1-51 s'observa que:

- Per a la sèrie 3565, l'índex d'oxigen mostra un comportament lineal amb el contingut en fòsfor. L'equació d'aquesta relació lineal es presenta a continuació:

$$\text{LOI} = 6,3907 \cdot P + 22,879 \quad (R^2 = 0,9709) \quad (\text{Eq. 4.1-09})$$

- Per a la sèrie 9010, l'índex d'oxigen mostra un comportament lineal amb el contingut en fòsfor. L'equació d'aquesta relació lineal es presenta a continuació:

$$\text{LOI} = 8,3208 \cdot P + 37,57 \quad (R^2 = 0,9996) \quad (\text{Eq. 4.1-10})$$

- En augmentar la proporció de PPE a la matriu polimèrica augmenta l'índex d'oxigen de manera proporcional al contingut en fòsfor. Aquest comportament es posa en evidència pel valor de LOI del material 6535-P3 que es troba a mig camí entre les dues rectes, tal com era previsible per la llei de mesclades.

- **Velocitat de combustió**

Durant l'assaig de LOI es mesura també el temps i la distància de combustió de la proveta, que permeten calcular la velocitat de combustió. S'han emprat només els materials de la sèrie 3565, perquè és la sèrie amb més valors experimentals.

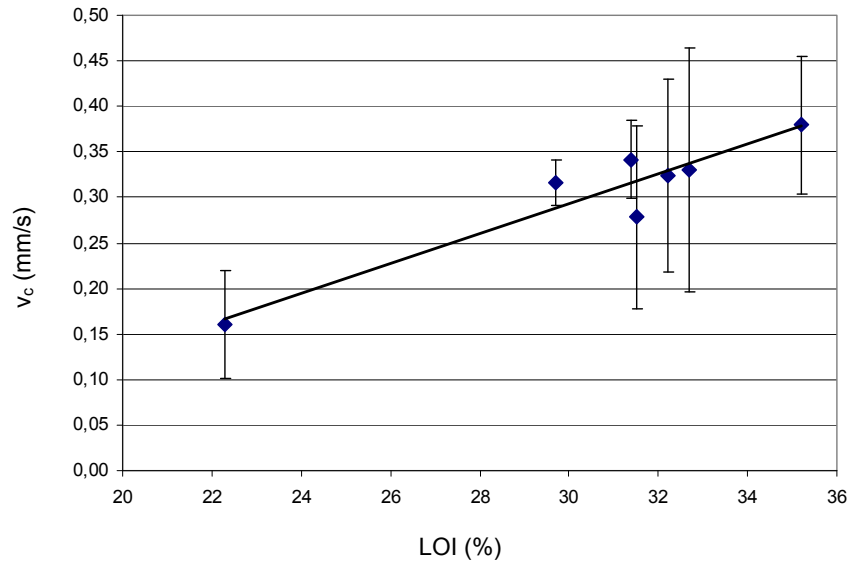


Figura 4.1-52: Variació de la velocitat de combustió (v_c) en funció de l'índex d'oxigen (LOI) per a la sèrie 3565.

A la figura 4.1-52 es presenta la variació de la velocitat de combustió (v_c) de la sèrie de provetes 3565 en funció del LOI. Tot i haver-hi una desviació estàndard força pronunciada, s'observa un creixement lineal de la velocitat de combustió de les provetes analitzades en funció del LOI. Mitjançant una regressió lineal s'obté l'equació següent:

$$v_c = 0,0163 \cdot \text{LOI} - 0,1974 \quad (R^2 = 0,8949) \quad (\text{Eq. 4.1-11})$$

On v_c s'expressa en mm/s i LOI en %.

4.1.4.4 Caracterització mecànica

La caracterització mecànica ha consistit en l'estudi de les propietats de tracció, flexió i impacte dels materials amb diferents proporcions de PPE i HIPS a la matriu polimèrica, així com diferents continguts en fòsfor.

En primer lloc, s'han caracteritzat les formulacions de tracció.

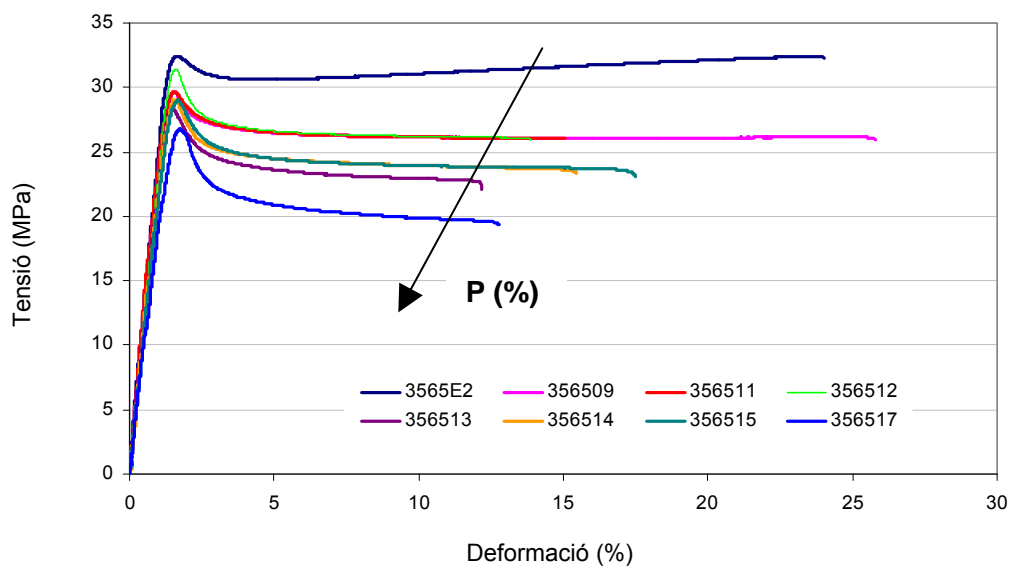


Figura 4.1-53: Corbes tensió-deformació de l'assaig de tracció de la sèrie 3565 per a diferents proporcions de fòsfor. La fletxa indica la proporció creixent de fòsfor (P).

A la figura 4.1-53 es poden observar les corbes tensió-deformació representatives de les mesclades estudiades. Es pot observar la influència del fòsfor en la forma de les corbes. Un contingut creixent en fòsfor comporta clarament una disminució de la deformació a la ruptura i de la tensió a la fluència.

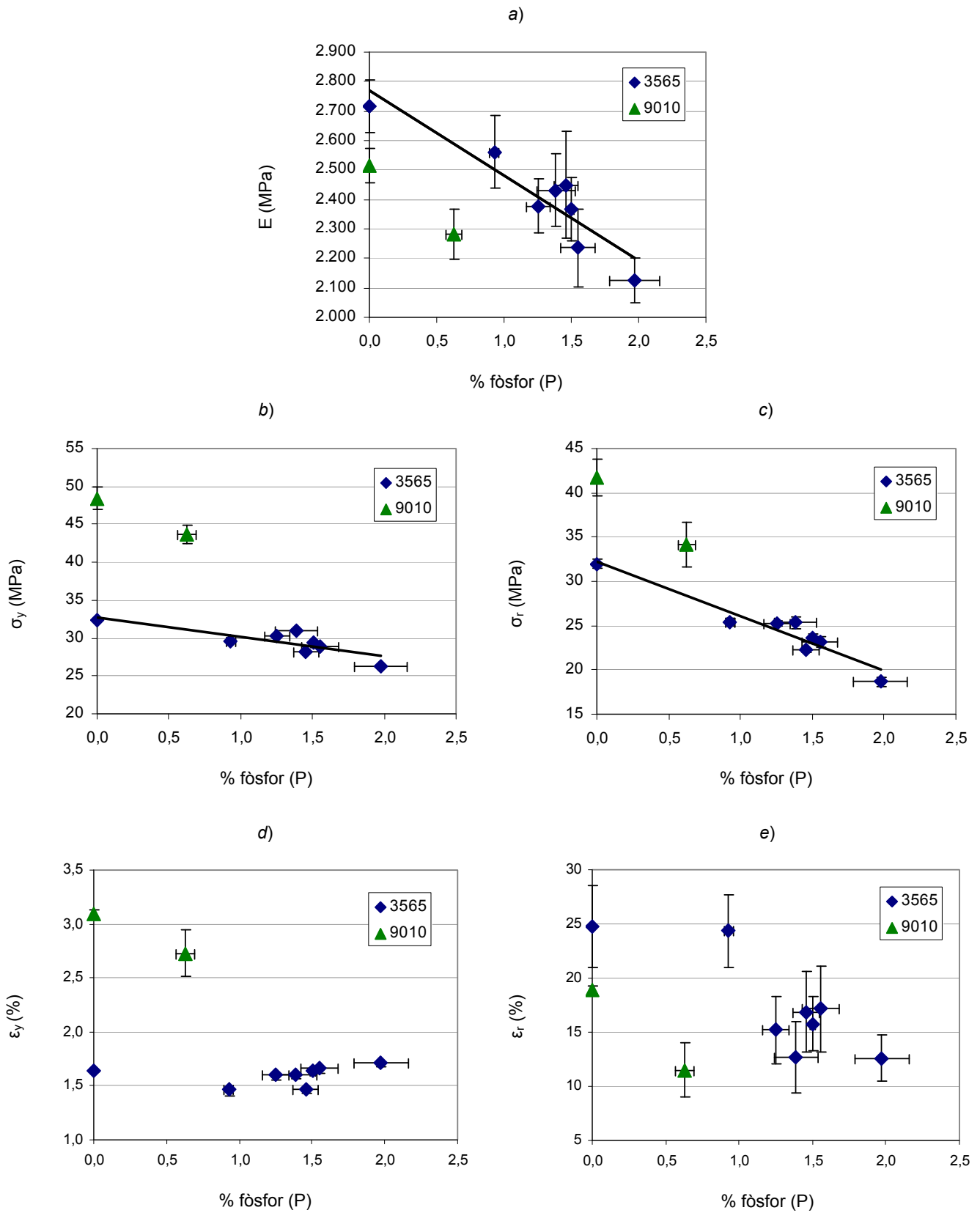


Figura 4.1-54: Variació de les propietats de tracció de les sèries 3565 i 9010 en funció del contingut en fòsfor.

- a) Mòdul de Young (E), b) Tensió a la fluència (σ_y),
- c) Tensió a la ruptura (σ_r), d) Deformació a la fluència (ϵ_y),
- e) Deformació a la ruptura (ϵ_r).

Les gràfiques de la figura 4.1-54 revelen que:

- Totes les propietats, llevat de la deformació a la fluència, disminueixen en augmentar la proporció de fòsfor en la formulació.
- El mòdul de Young, com la tensió a la ruptura, segueix una tendència més o menys lineal.

$$E = -287,09 \cdot P + 2769,1 \quad (R^2 = 0,8519) \quad (\text{Eq. 4.1-12})$$

$$\sigma_r = -6,1615 \cdot P + 32,193 \quad (R^2 = 0,9177) \quad (\text{Eq. 4.1-13})$$

- La deformació a la fluència es manté aproximadament constant en el rang de proporcions de fòsfor estudiats, mentre que la deformació a la ruptura es manté constant fins a valors de fòsfor propers a l'1 %, per caure fortament un cop sobrepassat aquest valor.
- En augmentar la proporció de PPE en la matriu polimèrica augmenta la tensió a la fluència i disminueix el mòdul de Young.

La disminució del mòdul de Young s'explica per la facilitat de lliscament suplementària que proporciona al polímer l'agent ignifugant. Aquest permet que les cadenes de la matriu polimèrica s'acomodin i s'orientin de nou més fàcilment en reacció a una sol·licitació externa. Aquesta caiguda lineal de la rigidesa ja es va posar en evidència en un altre estudis realitzats amb ignifugants a base de fòsfor en el material PA66 [Jou, 2001].

La disminució de la deformació a la ruptura s'explica per la mala adhesió entre l'ignifugant i la matriu polimèrica, que comporta la presència de defectes en la interfície i porta a un trencament prematur del material [Laoutid, 2003].

A continuació es mostren i es discuteixen els resultats de l'assaig de flexió.

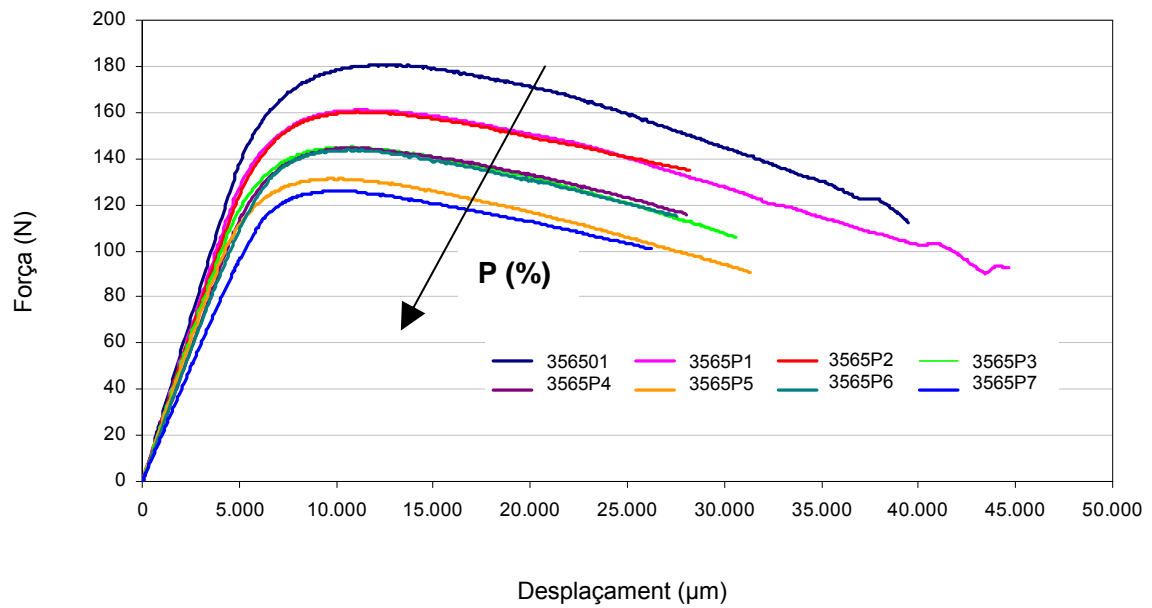


Figura 4.1-55: Corbes força-desplaçament de l'assaig de flexió de la sèrie 3565. La fletxa indica la proporció creixent de fòsfor (P).

A la figura 4.1-55, es mostren les corbes característiques dels assaigs de flexió realitzats per a les diferents formulacions de la sèrie 3565. Es pot observar que, en augmentar el contingut en ignífugant, disminueix el valor de la càrrega màxima i es redueix el pendent de la zona lineal inicial.

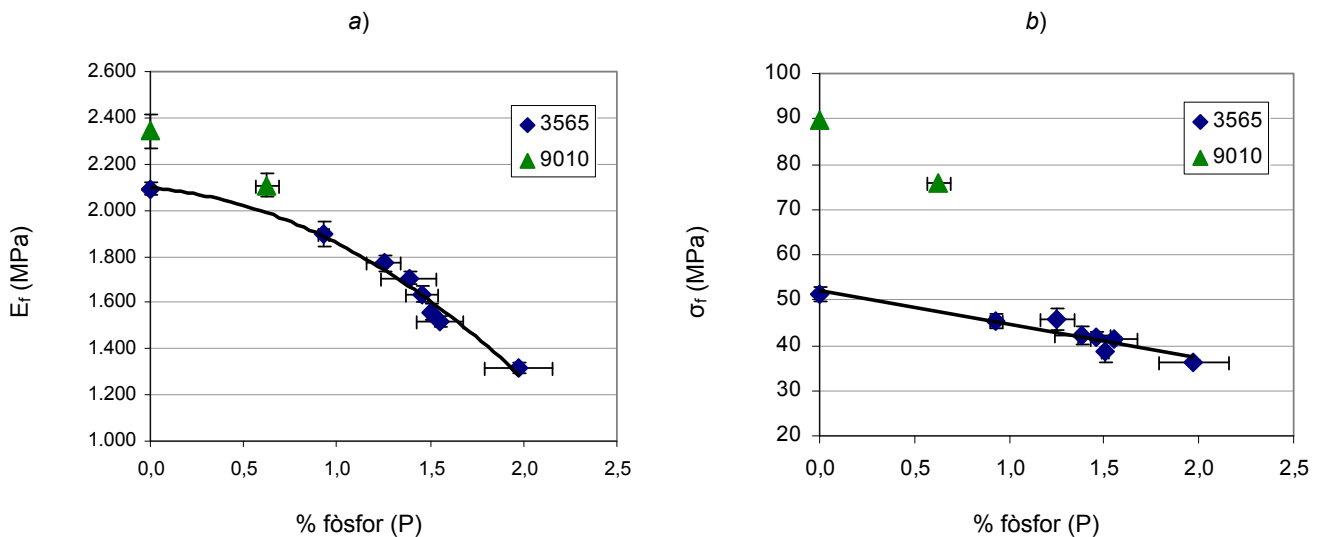


Figura 4.1-56: Variació de les propietats de flexió de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor.
 a) Mòdul de flexió (E_r),
 b) Tensió de flexió (σ_r).

Les gràfiques de la figura 4.1-56 indiquen que:

- El mòdul de flexió mostra un comportament decreixent de tendència quadràtica que es pot aproximar per l'equació següent:

$$\sigma_f = -174,53 \cdot P^2 - 65,675 \cdot P + 2097,5 \quad (R^2 = 0,979) \quad (\text{Eq. 4.1-14})$$

- La tensió de flexió mostra un comportament decreixent de tendència lineal, fet que confirma la regressió lineal, l'equació de la qual es presenta a continuació:

$$E_f = -7,5153 \cdot P + 52,238 \quad (R^2 = 0,8916) \quad (\text{Eq. 4.1-15})$$

- En augmentar la proporció de PPE a la matriu polimèrica augmenten el mòdul de flexió i la tensió màxima.

El mateix comportament descrit en els assaigs de tracció s'observa en els assaigs de flexió: les cadenes de la matriu polimèrica llisquen entre si per acció de l'ignífugant i comporten una millora en la flexibilitat del material.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte.

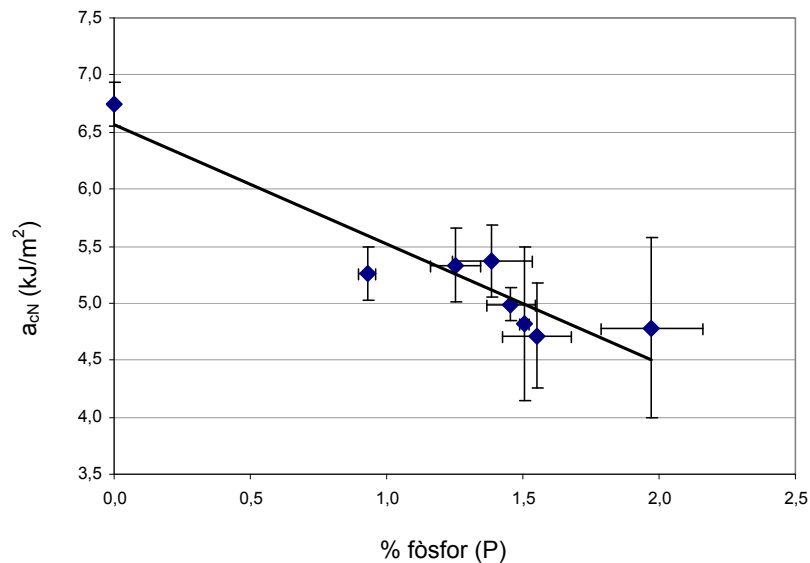


Figura 4.1-57: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) de la formulació 3565 en funció del contingut en fòsfor.

A la figura 4.1-57 s'observa que els valors obtinguts per a la resistència a l'impacte disminueixen en augmentar el percentatge d'ignifugant seguint una tendència lineal.

$$a_{cN} = -1,4825 \cdot P + 9,3273 \quad (R^2 = 0,8724) \quad (\text{Eq. 4.1-16})$$

S'observa també un augment de l'error experimental amb el contingut en fòsfor.

Novament es posa en evidència que l'addició d'ignifugant a la matriu polimèrica provoca una baixada generalitzada de les propietats mecàniques, en aquest cas la resistència a l'impacte.

Quan l'adhesió entre un additiu i la matriu polimèrica és feble, l'esquerda provocada per un impacte té facilitat per propagar-se en la interfície polímer / additiu. Per aquest motiu, com més gran és la quantitat d'ignifugant, més facilitats troba l'esquerda per propagar-se i, per tant, disminueix la resistència a l'impacte.

4.1.4.5 Caracterització tèrmica

La caracterització tèrmica ha consistit en l'estudi de l'índex de fluïdesa, la temperatura de flexió sota càrrega HDT i la temperatura de reblaniment Vicat dels materials amb diferents proporcions de PPE i HIPS en la matriu polimèrica, així com diferents proporcions de contingut en fòsfor.

A continuació es mostren els resultats de l'assaig de fluïdesa.

Adicionalment a totes les formulacions estudiades, es va obtenir també el valor de l'índex de fluïdesa de dues mescules més. La primera va ser el *masterbatch* usat per obtenir algunes formulacions (2,6 % de fòsfor) i la segona, la mescla de l'extrusió intermèdia per a l'obtenció del *masterbatch* (1,0 % de fòsfor).

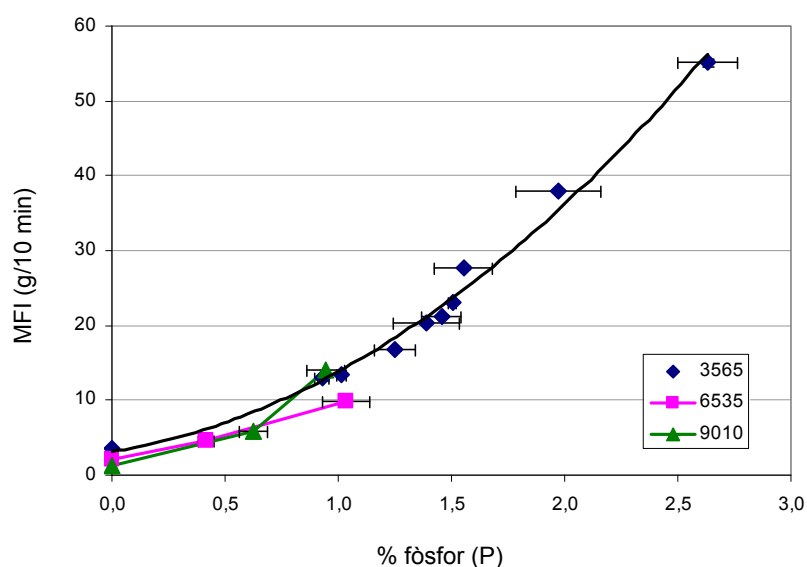


Figura 4.1-58: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor.

A la figura 4.1-58 es pot observar que:

- Per a les tres sèries estudiades, l'índex de fluïdesa augmenta en funció del contingut en fòsfor de les mescules.
- Per a la sèrie 3565, la relació entre l'índex de fluïdesa i el contingut en fòsfor es pot aproximar per una relació quadràtica representada per l'equació següent:

$$\text{MFI} = 5,8204 \cdot P^2 + 4,9193 \cdot P + 3,1072 \quad (R^2 = 0,9881) \quad (\text{Eq. 4.1-17})$$

La presència de l'ignífugant té una influència important en la fluïdesa de les formulacions estudiades.

A la figura 4.1-59 s'hi representa la variació de l'índex de fluïdesa de les formulacions PPE/HIPS sense ignífugant en funció del contingut en PPE.

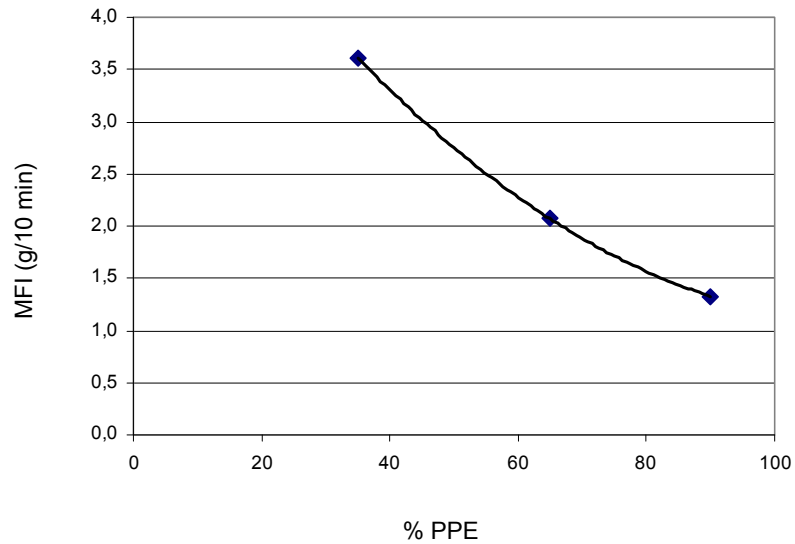


Figura 4.1-59: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de PPE/HIPS sense ignífugant en funció del contingut en PPE.

A la figura 4.1-59 es pot observar que:

- En augmentar la proporció de PPE en la matriu polimèrica disminueix la fluïdesa de la mescla. La mescla 9010 té un índex de fluïdesa un 63 % inferior a la mescla 3565.

A continuació es mostren els resultats dels assaigs de temperatura HDT i de temperatura Vicat de les diferents formulacions de l'estudi.

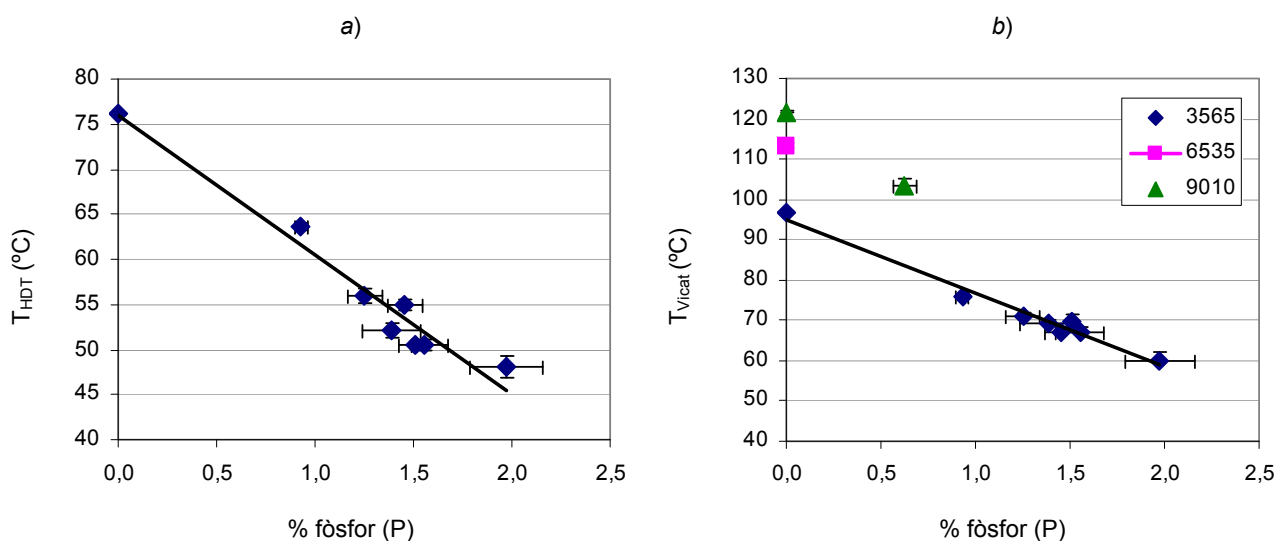


Figura 4.1-60: Variació de la temperatura de flexió sota càrrega (T_{HDT}) (a) i de la temperatura de reblaniment Vicat (T_{Vicat}) (b) de les mescles de la formulació 3565 en funció del contingut en fòsfor.

La figura 4.1-60 mostra que:

- La temperatura HDT és inversament proporcional al contingut en fòsfor de les formulacions. Es pot observar una clara tendència decreixent de tipus lineal, tal com mostra la regressió lineal en l'equació següent:

$$T_{HDT} = -15,459 \cdot P + 75,92 \quad (R^2 = 0,9565) \quad (\text{Eq. 4.1-18})$$

- La sèrie 3565 mostra una clara tendència decreixent de tipus lineal de la temperatura de reblaniment Vicat en funció del contingut en fòsfor, tal com mostra la regressió lineal en l'equació següent:

$$T_{Vicat} = -18,35 \cdot P + 95,191 \quad (R^2 = 0,9787) \quad (\text{Eq. 4.1-19})$$

- La temperatura de reblaniment Vicat augmenta en funció del contingut en PPE de les formulacions.

La disminució en el valor de la temperatura HDT es pot explicar per la relació que manté aquest paràmetre amb la temperatura de transició vítria (T_g). La temperatura T_g dels polímers amorfs correspon a la temperatura a la qual es transforma un sòlid rígid en un sòlid gomós. La T_g depèn de l'estructura del material, la qual influeix en la capacitat de les cadenes moleculars per vibrar i rotar a mesura que la temperatura augmenta. La major influència sobre aquesta temperatura la té la flexibilitat de les cadenes. Com més rígida és una cadena, la probabilitat que experimenti un moviment de rotació quan la temperatura augmenta és menor, i per tant la T_g és major [Mathot, 1993]. L'addició de l'ignífugant produeix un efecte que actua seguint dos mecanismes d'actuació: debilita els enllaços intermoleculars, cosa que facilita el lliscament de les cadenes polimèriques, i augmenta la capacitat de rotació de les cadenes. Gràcies a

aquest increment en la facilitat de rotar de les cadenes, es pot explicar la disminució de la T_g , i per tant, de la temperatura HDT, quan s'augmenta el contingut en ignífugant.

4.1.4.6 Resum

En aquest apartat, s'ha estudiat la influència de l'ignífugant a base de fòsfor sobre les propietats de les mescles PPE/HIPS. En una primera etapa, s'ha mantingut constant la proporció PPE/HIPS (35 % i 65 % en pes, respectivament). Les conclusions més destacades són:

- La mescla obté la categoria V0 en l'interval de l'1,4 % a l'1,7 % de fòsfor.
- La presència d'ignífugant provoca la disminució de les propietats mecàniques i les temperatures HDT i Vicat seguint una tendència lineal.
- La fluïdesa augmenta seguint una tendència quadràtica en augmentar el contingut en ignífugant.

En una segona etapa, s'han optimitzat les formulacions, variant la proporció de PPE i HIPS en la matriu polimèrica. Com que el PPE té millors propietats ignífugues que l'HIPS, una major proporció de PPE permet reduir el contingut en ignífugant i així reduir costos, ja que el seu preu és aproximadament 5 vegades superior al PPE.

Les conclusions més destacades són les següents:

- Augmentant la proporció de PPE a la mescla, disminueix la quantitat d'ignífugant necessària per assolir la categoria V0. S'estima que amb una matriu polimèrica de composició PPE/HIPS 90/10 s'assoleix la categoria V0 amb una proporció de 0,05 % de fòsfor. De la mateixa manera, s'estima que amb una matriu polimèrica de composició PPE/HIPS 65/35 s'assoleix la categoria V0 amb una proporció de 0,6 % de fòsfor.
- En les tres sèries de materials amb proporcions diferents de PPE/HIPS, s'observa que la proporció d'ignífugant afecta fortament les propietats mecàniques i tèrmiques. En augmentar la proporció de fòsfor empitjoren la rigidesa i la resistència, tant de tracció com de flexió; disminueixen la deformació a la ruptura, la resistència a l'impacte i les temperatures Vicat i HDT, mentre que la fluïdesa augmenta.
- L'ignífugant a base de fòsfor actua com una segona fase en el material polimèric, amb poca exsudació, fet que permet aconseguir millorar notablement el comportament a la flama de les formulacions.
- L'empitjorament de la resistència a l'impacte mostra la baixa compatibilitat existent entre l'ignífugant i la matriu polimèrica. Donat que els requeriments mecànics de l'aplicació industrial dels materials estudiats no eren elevats, no s'ha aprofundit en la física de la dispersió de l'ignífugant en la matriu polimèrica.

4.1.5 Discussió general sobre l'estudi de l'HIPS i del PPE/HIPS

De l'estudi de substitució de l'HIPS verge per HIPS reciclat es poden fer les afirmacions següents:

- La qualitat i les propietats d'un material reciclat poden variar notablement d'un proveïdor a un altre. Un estudi comparatiu de les propietats mecàniques i reològiques permet escollir el més adequat per a cada aplicació. La diferència en les propietats pot ser deguda a nombrosos factors: la presència d'impureses, la morfologia de les partícules elastomèriques i l'historial tèrmic del material reciclat.
- L'estudi de mescles de material verge i reciclat mostra en general desviacions respecte de la llei de mescles, a causa principalment d'una certa incompatibilitat entre els materials verge i reciclat. S'observen mínims a les corbes de les propietats en funció de la composició.
- La fluïdesa de l'HIPS augmenta amb el nombre de processos de transformació. Aquest comportament es pot associar a un fenomen de degradació termomecànica per trencament de les cadenes.
- Finalment, es pot afirmar que el material reciclat HIPS-RB podria substituir totalment l'HIPS verge en la producció de components d'electrònica de consum i ser reciclat fins a tres vegades en processos successius de transformació.

De l'estudi de substitució del PPE/HIPS verge per PPE/HIPS reciclat es poden fer les afirmacions següents:

- El paràmetre més sensible a la presència de material reciclat en les mescles de PPE/HIPS verge és la resistència a l'impacte.
- La presència total o parcial de material reciclat en el PPE/HIPS influeix de manera no negligible en les propietats de fluïdesa i impacte del material.
- La mescla amb un 75 % de material reciclat és la que mostra les pitjors propietats.
- Les propietats més sensibles als processos successius de transformació sobre el material PPE/HIPS reciclat són l'índex de fluïdesa i la resistència a l'impacte.

De l'estudi de substitució del PPE/HIPS verge per formulacions PPE/HIPS reciclats amb diferents proporcions d'HIPS i d'ignífugant, es poden fer les afirmacions següents:

- Els processos d'extrusió realitzats amb el perfil de temperatures presentat en aquesta tesi no afecten apreciablement el comportament mecànic, tèrmic i reològic dels materials estudiats.

-
- Mitjançant l'addició d'un ignífugant a base de fòsfor es pot aconseguir que les mescles HIPS+PPE tinguin un comportament V0 segons la norma UL94. S'ha determinat el percentatge mínim d'ignífugant per arribar a aquest comportament.
 - Augmentar el contingut d'ignífugant a la formulació provoca que l'índex de fluïdesa augmenti seguint una tendència quadràtica. Malgrat que l'augment de la fluïdesa és considerable d'una mescla a una altra, no ha estat necessari modificar substancialment els paràmetres del procés d'injecció.
 - La temperatura de flexió sota càrrega (HDT) i la de reblaniment Vicat disminueixen linealment amb el percentatge d'ignífugant, i assoleixen per a les formulacions d'alt contingut en ignífugant valors per sota dels 60 °C, que comprometen l'ús del material per a components d'electrònica de consum.
 - Les propietats mecàniques (tracció, flexió i impacte) disminueixen de manera lineal amb el contingut d'ignífugant.
 - Les propietats de tracció, flexió i les temperatures HDT i Vicat de la formulació escollida són inferiors a les del material verge que pretén substituir. No obstant això, s'ha comprovat que la mescla compleix els requisits tècnics de l'aplicació.

4.2 Estudi del PET

4.2.1 Introducció

En aquesta part de la tesi s'ha estudiat la viabilitat de la substitució del material PPE/HIPS verge pel material PET reciclat, procedent de la recollida selectiva d'envasos de begudes postconsum. Concretament:

- S'han determinat els factors que incideixen sobre la qualitat dels materials reciclats de partida.
- S'ha estudiat l'efecte d'incorporació de càrregues minerals i ignífugants sobre les propietats mecàniques i ignífugues de les mescles, per obtenir la categoria V0 de la norma UL94.
- S'ha estudiat la influència de processos successius de transformació sobre les propietats d'un PET comercial carregat amb fibres de vidre.

4.2.2 Caracterització dels materials reciclats de partida

Els materials reciclats d'aquest estudi són una mescla de flocs de PET de diferents colors procedents de la recollida selectiva d'ampolles de begudes postconsum. Els factors que previsiblement han de tenir més influència sobre les propietats del PET reciclat són el grau de puresa, el pes molecular i la cristal·linitat [Laoutid, 2003].

A la taula 4.2-01 es descriuen les mostres estudiades en l'estudi del PET.

Taula 4.2-01: Descripció de les mostres estudiades en l'estudi del PET.

CODI	ORIGEN	OBSERVACIÓ
PET-R1	Material reciclat	Ampolles de begudes postconsum
PET-R2	Material reciclat	Ampolles de begudes postconsum
PET-A	Material verge	DUPONT, RYNITE 30%FV

Els materials PET-R1 i PET-R2 provenen d'ampolles de begudes postconsum. Es diferencien pel procés de separació i rentatge a què han estat sotmesos. Es pot veure a simple vista a la figura 4.2-01 que el material PET-R2 és més brillant i, per tant, el procés de separació i rentatge ha estat més exhaustiu.

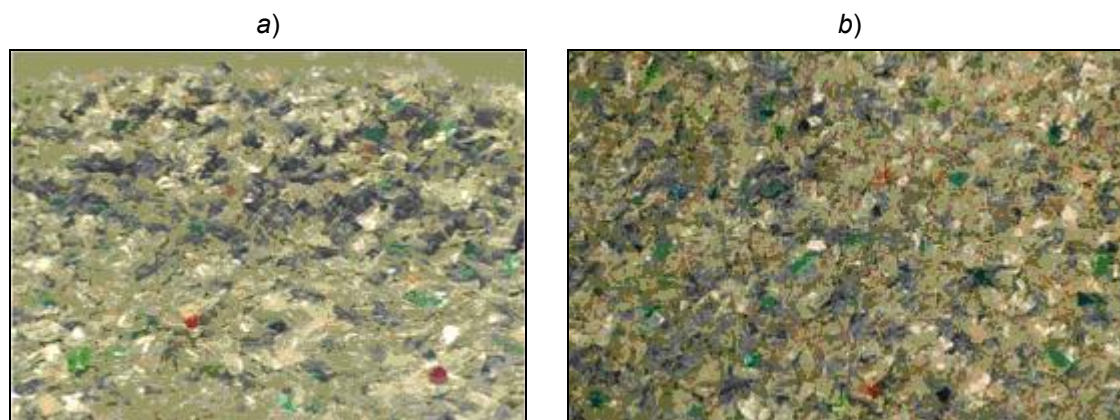


Figura 4.2-01: Fotografies dels materials PET-R1 (a) i PET-R2 (b).

El material PET-A s'ha emprat al capítol 4.2.5 per estudiar la influència de processos successius de transformació.

A la figura 4.2-02 s'observen les proporcions en pes dels diferents colors de PET, separats per colors dominants, que conformen el PET reciclat utilitzat. Tot i que el color verd hi és present només en un 12 %, és el color característic de les peces obtingudes amb aquest material reciclat.

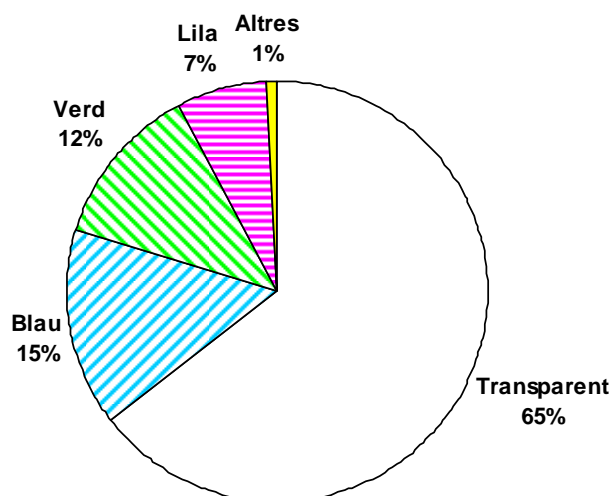


Figura 4.2-02: Distribució de la proporció en pes per colors del PET reciclat PET-R2.

En aquesta primera part s'estudien les propietats del PET reciclat sense additius afegits, i concretament: la caracterització mecànica i tèrmica, la cristal·linitat i el comportament a la flama.

Els materials estudiats són dos PET reciclats: PET-R1 i PET-R2.

A continuació, s'ha estudiat la caracterització mecànica d'aquests materials.

Es tracta de poder trobar en el mercat de materials reciclats un material PET amb propietats mecàniques adequades per a l'aplicació buscada en aquesta tesi. El material escollit es considera com a referència per estudiar l'evolució de les propietats en funció dels additius que s'incorporen en els apartats posteriors a aquest capítol dedicat a l'estudi del PET.

4.2.2.1 Caracterització mecànica

Els resultats de la caracterització mecànica realitzada per als dos materials reciclats, PET-R1 i PET-R2, es mostren a la taula 4.2-02.

Taula 4.2-02: Resultats de la caracterització mecànica dels dos PET reciclats.

PROPIETAT	PET-R1	PET-R2
TRACCIÓ 10 mm/min		
E_t (MPa)	2.444 ± 90	2.329 ± 55
$\sigma_{m\grave{a}x}$ (MPa)	$51,2 \pm 2,1$	$53,9 \pm 0,1$
$\epsilon\%$ a $\sigma_{m\grave{a}x}$	$3,9 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$
% de ruptures fràgils	0	0
TRACCIÓ 300 mm/min		
E_t (MPa)	2.662 ± 131	2.460 ± 121
$\sigma_{m\grave{a}x}$ (MPa)	$62,8 \pm 0,5$	$60 \pm 0,3$
$\epsilon\%$ a $\sigma_{m\grave{a}x}$	$4,4 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,1$
% de ruptures fràgils	27	0
FLEXIÓ		
E_f (MPa)	2.585 ± 70	2.287 ± 20
σ_f (MPa)	$85 \pm 2,2$	$82 \pm 2,0$
IMPACTE		
a_{cN} (kJ/m ²)	$6,5 \pm 1,1$	$6,5 \pm 0,6$

Les diferències entre els dos materials no són significatives. Tanmateix, hi ha alguns resultats que són importants i s'han de tenir en compte:

- En tots els valors, la desviació estàndard que presenta el PET-R1 és més gran que la que presenta el PET-R2. Aquest punt és molt important per a l'aplicació industrial, ja que tenir una baixa dispersió implica tenir un procés de producció més estable i amb menys probabilitats de generar peces defectuoses.
- El PET-R2 no presenta ruptures fràgils en cap dels assaigs de tracció realitzats; en canvi el PET-R1 presenta un 27 % de ruptures fràgils en els assaigs a la velocitat de 300 mm/min. Aquestes ruptures fràgils són degudes a la presència d'impureses que actuen com a iniciadores d'esquerdes.

Tal com s'explica a l'apartat 2.1.3.3, les impureses són especialment contraproductives per al PET. Les conseqüències negatives de les impureses poden produir-se de dues formes diferents. Per una banda, en cas que es tracti de partícules de PVC, el que succeeix és que amb la temperatura de procés es desprèn àcid clorhídric (HCl), que degrada intensament el PET de manera catalítica [Paci, 1999; Pawlak, 2000]. Per altra banda, les altes temperatures de procés provoquen que les impureses es cremin i surtin amb les peces com a material carbonitzat. En el cas del PET-R1 s'han pogut veure taques negres disperses en la matriu de PET. La figura 4.2-03 mostra la presència d'impureses carbonitzades en una proveta halter del PET-R1 (fotografia a). Es pot apreciar també la diferència de color i transparència dels dos materials, sent el PET-R2 el més transparent (fotografia b).

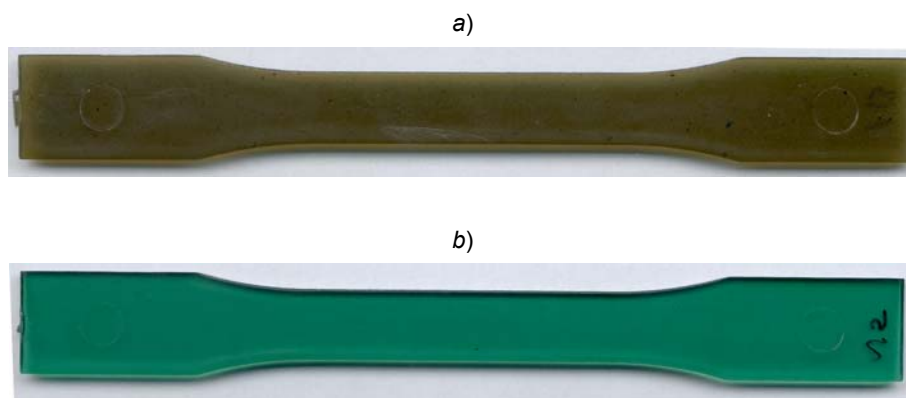


Figura 4.2-03: Provetes halter dels materials PET reciclats.

- a) PET-R1,
- b) PET-R2.

A continuació, la comparació dels dos materials es fa mitjançant l'estudi de la caracterització tèrmica.

4.2.2.2 Caracterització tèrmica

A la taula 4.2-03 es presenten els resultats de l'assaig de temperatura de reblaniment Vicat.

Taula 4.2-03: Resultats de l'assaig de temperatura de reblaniment Vicat dels dos PET reciclats.

PROPIETAT	PET-R1	PET-R2
$T_{\text{Vicat}} (^{\circ}\text{C})$	$72,5 \pm 0,8$	$78,4 \pm 0,6$

S'observa una temperatura Vicat per al PET-R1 un 7,5% inferior a la del PET-R2. Aquest és un dels paràmetres que s'han de tenir especialment en compte per al disseny de components interns d'aparells d'electrònica de consum, on es poden produir temperatures de fins a 60 °C.

A continuació s'ha estudiat la cristal·linitat dels PET reciclats de partida per calorimetria diferencial de rastreig (DSC).

A les figures 4.2-04 i 4.2-05 es representen els termogrames obtinguts per als materials PET-R1 i PET-R2, respectivament. Com es pot observar, les dues corbes d'escalfament són molt semblants; en cap de les dues no es detecten impureses atribuïbles a materials polimèrics altres que el PET, o almenys no es troben en quantitats prou significatives per ser detectades per mitjà del DSC.

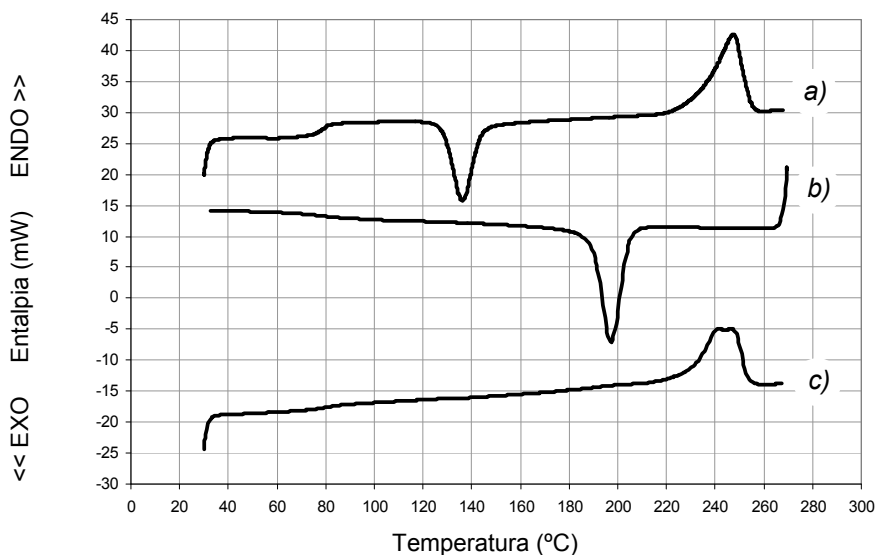


Figura 4.2-04: Termograma del PET-R1 durant un cicle d'escalfament-refredament. Velocitat: 10 °C/min. a) 1r escalfament, b) refredament, c) 2n escalfament.

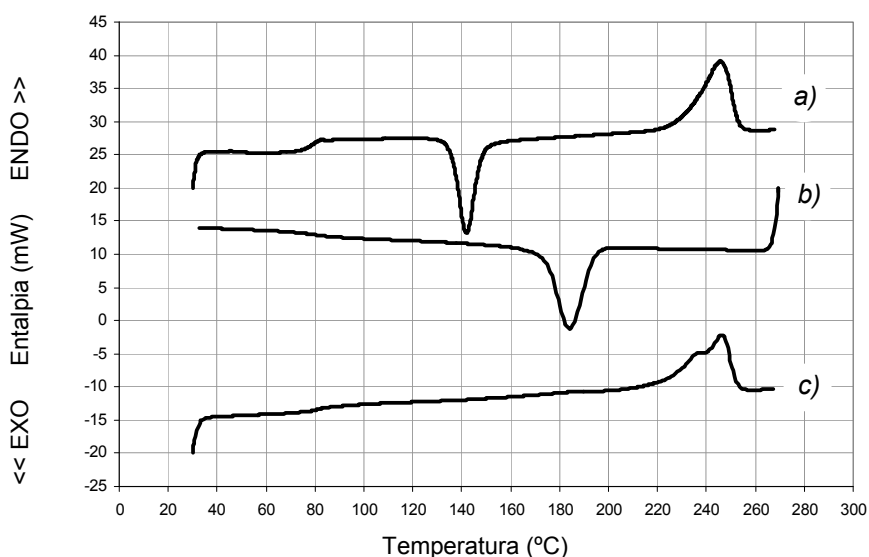


Figura 4.2-05: Termograma del PET-R2 durant un cicle d'escalfament-refredament. Velocitat: 10 °C/min.
a) 1r escalfament, b) refredament, c) 2n escalfament.

Durant el 1r escalfament (corbes a), es pot observar en els termogrames dels dos materials un esglaó a la temperatura de 80 °C associat a la temperatura de transició vítria (T_g) del PET.

S'observen també dues transicions físiques en forma de pic considerades de primer ordre des del punt de vista termodinàmic. Al voltant dels 140 °C apareix un primer pic exotèrmic conegut com a *pic de recristal·lització*. Aquest fenomen és degut a la cristal·lització de la fase amorfa durant l'escalfament. Per sobre de la T_g , les cadenes guanyen la suficient mobilitat molecular per permetre una reorganització microestructural del polímer que en provoca la cristal·lització. La cristal·lització del PET no és instantània; la cinètica depèn, entre altres coses, del pes molecular del polímer i del catalitzador utilitzat en el procés de policondensació [Laoutid, 2003]. En arribar als 250 °C s'observa un segon pic, en aquest cas un pic endotèrmic, associat a la fusió de la part cristal·lina del PET.

Durant el refredament lent des de l'estat fos (corbes b), la cristal·lització té lloc al voltant dels 185 °C. El polímer té temps de cristal·litzar, de manera que en tornar a escalfar en el 2n escalfament (corbes c) es redueix o elimina la recristal·lització.

Aquests resultats concorden amb els estudis que han realitzat diversos autors sobre la cinètica de cristal·lització del PET [Müller, 1987; Karger-Kocsis, 2005].

S'aconsegueix una baixa cristal·linitat dels materials durant el procés de transformació, gràcies al ràpid refredament del motlle, a temperatura ambient. Efectivament, dos fenòmens donen informació sobre la cristal·linitat dels materials:

- La presència de la temperatura de transició vítria
- El pic de recristal·lització

Aquests dos elements demostren l'existència d'una fase amorfa molt important.

A la figura 4.2-06, s'ha ampliat les zones de transició físiques de primer ordre per als dos material estudiats.

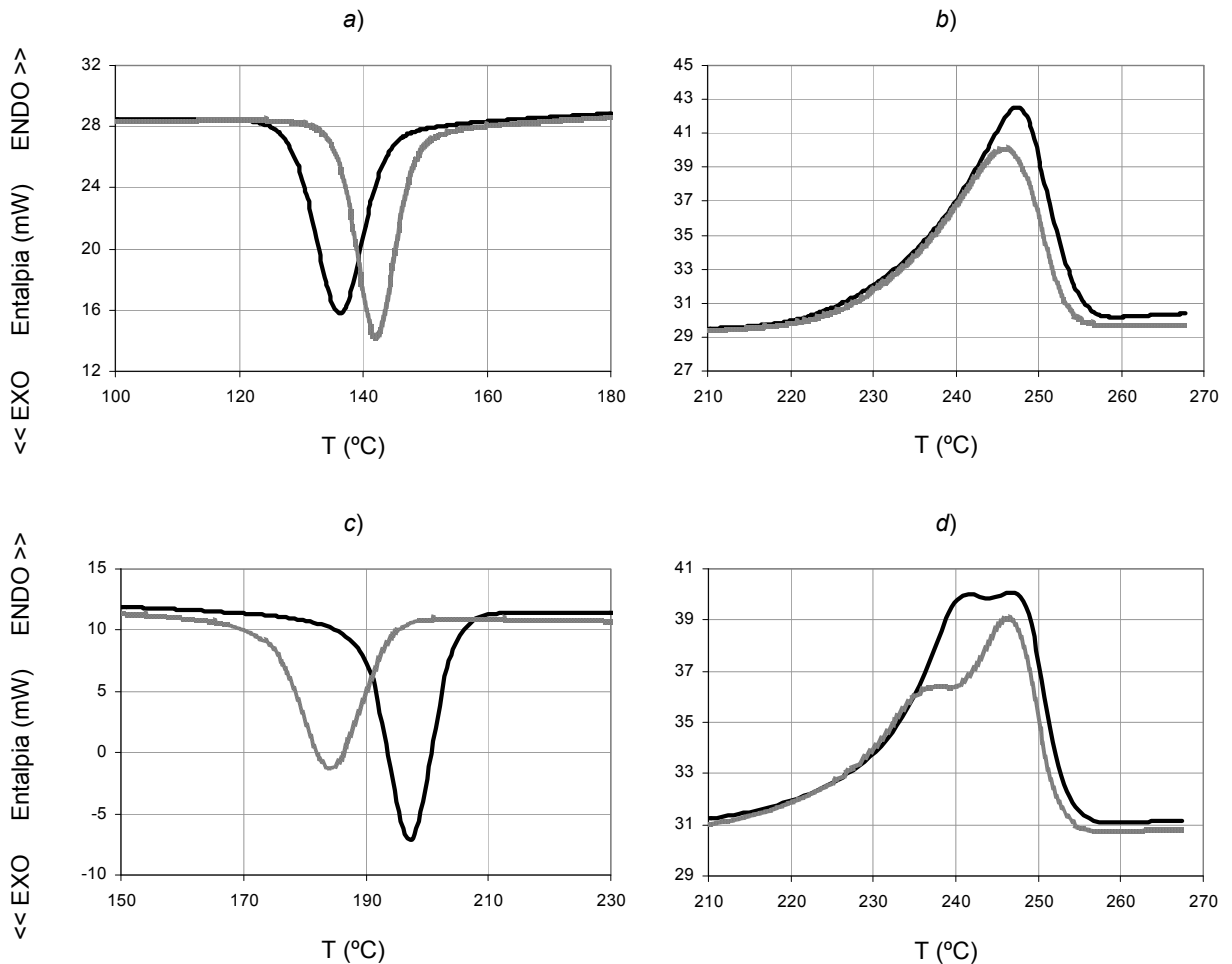


Figura 4.2-06: Termogrames dels materials PET reciclats ampliat a les zones de transició físiques de primer ordre.

Corba negra: PET-R1; corba grisa: PET-R2.

a) Temperatura de recristal·lització (1r escalfament a 10 °C/min),

b) Temperatura de fusió (1r escalfament a 10 °C/min),

c) Temperatura de cristal·lització (refredament a 10 °C/min),

d) Temperatura de fusió (2n escalfament a 10 °C/min).

La cristal·linitat s'ha calculat a partir de l'equació descrita a l'apartat 3.1.4. Els valors de cristal·linitat i temperatures característiques es presenten a la taula 4.2-04. La definició de les propietats estudiades s'explica a l'apartat 3.1.4.

Taula 4.2-04: Propietats calorimètriques determinades a partir dels termogrames dels dos PET reciclats.

PROPIETAT	PET-R1	PET-R2
T_g (°C)	$77 \pm 1,4$	$75 \pm 0,2$
T_r (°C)	$136 \pm 1,8$	$142 \pm 0,4$
T_c (°C)	$197 \pm 2,8$	$184 \pm 0,5$
T_f (°C)	$247 \pm 4,2$	$246 \pm 0,3$
χ_r (%)	$7,4 \pm 1,1$	$6,5 \pm 0,9$
χ_f (%)	$32,3 \pm 2,1$	$31,5 \pm 1,3$

Tal com s'observa en aquesta taula, les dues mostres es diferencien principalment per la temperatura de recristal·lització T_r i la temperatura de cristal·lització T_c . La pèrdua d'intensitat i eixamplament del pic de recristal·lització en el cas del material PET-R1 (gràfica a) i el contrari, en el cas del pic de cristal·lització durant el refredament lent (gràfica c), evidencien la major presència d'impureses en el PET-R1, ja que les impureses tenen un efecte nucleant en el polímer.

Pel que fa a la cristal·linitat, es pot veure que les diferències, són molt petites tot i que el PET-R2 presenta un grau de cristal·linitat lleugerament inferior.

4.2.2.3 Comportament a la flama

En aquest apartat s'estudia el comportament a la flama dels materials PET reciclats. A aquest efecte, s'utilitza l'assaig segons la norma UL94.

Taula 4.2-05: Resultats de l'assaig de flama dels dos PET reciclats.

CONDICIONS UL94	PET-R1	PET-R2
La proveta crema completament?	No	No
Cauen gotes?	Sí	Sí
Les gotes encenen el cotó?	Sí	Sí
Temps de flama màxim ($t_{m\grave{a}x}$)	11,0	10,1
Suma dels temps de flama després de 10 aplicacions (t_{total})	40,5	29,1

Com es pot veure a la taula 4.2-05, els dos materials PET reciclats presenten un comportament a la flama de categoria V2, a causa del degoteig intensiu que presenta el PET, com a conseqüència de la seva elevada fluïdesa.

4.2.2.4 Resum

Un assecatge intensiu a 140 °C durant 4 hores dels flocs de PET reciclat permet reduir el fenomen d'hidròlisi en calent de les cadenes de PET i obtenir unes provetes transparents amb una baixa cristal·linitat.

Els dos materials PET reciclats estudiats tenen propietats mecàniques i tèrmiques molt semblants, tot i que les desviacions estàndard del PET-R1 són en tots els casos superiors a les del material PET-R2. La presència d'impureses en el material PET-R1 posa en relleu la importància del procés de triatge i neteja del PET durant el seu reciclatge, ja que provoquen una fragilització del material.

En els apartats següents d'aquest capítol, s'empra el material PET-R2 per elaborar les formulacions. D'ara endavant, s'anomena PETR.

El comportament a la flama del PET es considera no satisfactori, ja que té una categoria V2 de la norma UL94 i mostra un degoteig abundant a causa de la seva fluïdesa. L'estratègia d'ignifugació que s'utilitza a continuació consisteix a introduir una combinació de càrregues minerals per donar més cohesió al material i evitar el degoteig, així com l'acció d'ignífugants que permetin la creació d'una capa carbonitzada que ofereixi una barrera protectora contra la difusió química i física de l'acció de la flama.

L'acció d'un agent antidegoteig per possibilitar l'obtenció de la categoria V0 de la norma UL94 ha estat estudiada en altres polímers com el policarbonat [Morgan, 1999]. En aquest cas, es van utilitzar fibres de politetrafluoroetilè. Per a l'aplicació buscada en aquesta tesi, s'ha optat per utilitzar càrregues minerals d'ús comú en aplicacions industrials: fibres de vidre i microesferes de vidre.

Al capítol següent s'estudia la incorporació de càrregues minerals i ignífugants a base de fòsfor en el PET reciclat per estudiar el comportament a la flama i les propietats de les formulacions obtingudes.

4.2.3 Efecte de la incorporació de càrregues minerals i ignifugants al PET reciclat

En aquest apartat s'estudien diferents formulacions de PET reciclat amb càrregues inorgàniques i diferents ignifugants per trobar una formulació que compleixi la categoria V0 de la norma UL94. L'estudi es complementa amb la caracterització tèrmica i mecànica de les formulacions.

4.2.3.1 Influència de les fibres de vidre

Les característiques de la superfície de les fibres de vidre no només afecten les propietats mecàniques, sinó que també afecten l'estabilitat tèrmica i termooxidativa del polímer. L'ús de tractaments superficials específics és un element més que cal tenir en compte per obtenir les propietats ignífugues desitjades [Aseeva, 1985].

En una primera etapa s'ha estudiat la influència de les fibres de vidre sobre la cohesió del material durant l'assaig de flama. A aquest efecte s'han comparat tres materials:

- PET-A: un PET comercial, carregat amb un 30 % de fibres de vidre.
- PET-B: un material PET reciclat (PETR) carregat amb fibres de vidre no tractades.
- PET-C: material PET reciclat (PETR) carregat amb fibres de vidre tractades amb un agent d'acoblament.

L'intent d'incorporar fibres de vidre al PET (PET-B) no va millorar les propietats a la flama, ja que el degoteig continuava sent important. L'estudi del material comercial PET-A va permetre observar la influència de les fibres de vidre en les propietats a la flama. Un cop cremada una proveta obtinguda a partir d'aquest material, l'estructura de les fibres de vidre queda inalterada després de l'extracció de la part orgànica a 600 °C. Aquest resultat no es va obtenir en el cas del material amb fibres de vidre (figura 4.2-07). Per tant, es mostra del tot necessària l'addició d'un agent d'acoblament a les fibres, per obtenir una millora en el comportament a la flama del material.



Figura 4.2-07: D'esquerra a dreta, fragment de proveta PET-A, cendres de proveta PET-A, cendres de proveta PET-B i fragment de proveta PET-B.

A la figura 4.2-08, es pot observar en el material PET-A que l'adhesió interfacial entre la matriu de PET i les fibres de vidre és molt efectiva. La fibra de vidre de la fotografia es troba totalment envoltada per restes de la matriu polimèrica.

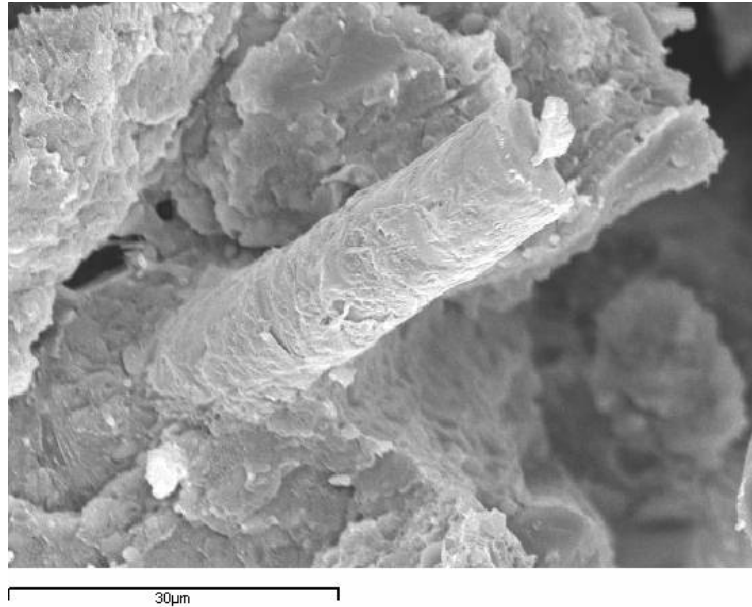


Figura 4.2-08: Fotografia per MER de la superfície de fractura del PET-A: bona adhesió interfacial entre la matriu i les fibres de vidre. Escala: 30 µm.

A la figura 4.2-09, es pot observar en el material PET-B que l'adhesió interfacial entre la matriu de PET i les fibres de vidre no és gens efectiva. Les fibres de vidre de la fotografia presenten una superfície llisa i es veuen cavitats deixades per fibres de vidre que han estat expulsades de la matriu.

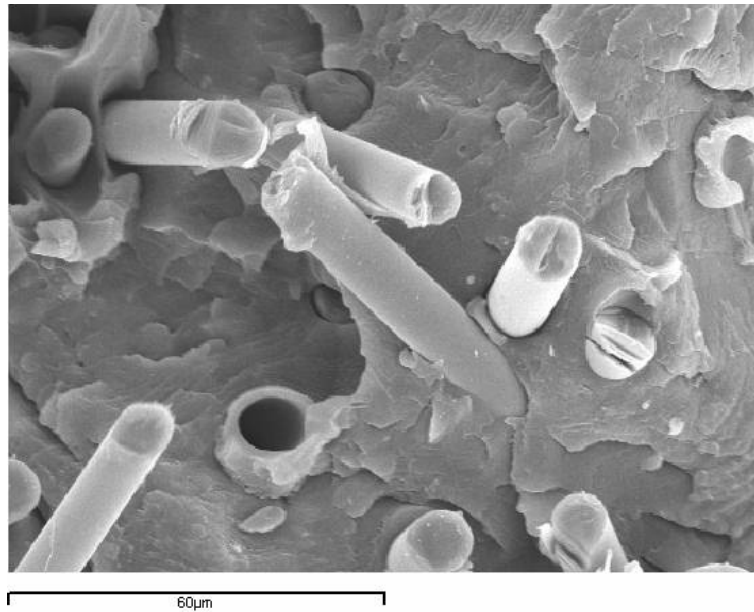


Figura 4.2-09: Fotografia per MER de la superfície de fractura del PET-B: no hi ha adhesió interfacial entre la matriu i les fibres de vidre. Escala: 60 μm.

A la figura 4.2-10, es pot observar en el material PET-C una bona adhesió entre la matriu polimèrica i les fibres de vidre tractades amb un agent d'acoblament especial per a PET. Tot i que l'adhesió no és tan bona com a la figura 4.2-08, es pot observar clarament com la matriu envolta les dues fibres de vidre de la fotografia.

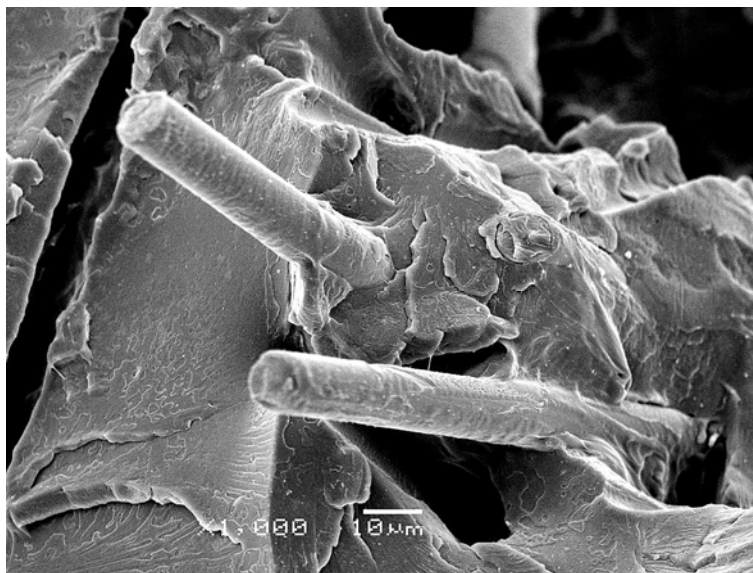


Figura 4.2-10: Fotografia per MER de la superfície de fractura del PET-C: bona adhesió interfacial entre la matriu i les fibres de vidre. Escala: 10 μm.

Les formulacions de l'estudi del PET d'aquest capítol s'han elaborat amb aquesta fibra de vidre.

4.2.3.2 Descripció dels materials

A la taula 4.2-06 es descriuen les formulacions de l'estudi del PET.

La nomenclatura utilitzada és la següent:

- CM: càrregues minerals (ME o FV)
- ME: microesferes de vidre
- FV: fibres de vidre
- P: ignifugant a base de fòsfor (W, X o Y)
- W: ignifugant W
- X: ignifugant X
- Y: ignifugant Y

Taula 4.2-06: Descripció de les formulacions de l'estudi PET + càrregues minerals (CM) + ignifugant (P).

MATERIAL	SISTEMA	CONTINGUT EN FÒSFOR (P) (%)	CONTINGUT EN FV / ME (%)
PETR	PET	0,0	0
PETR ME12	PET+ME	0,0	12
PETR ME18		0,0	18
PETR ME21		0,0	21
PETR ME27		0,0	27
PETR FV15	PET+FV	0,0	15
PETR FV20		0,0	20
PETR FV20 W11	PET+FV+IG	1,1	20
PETR FV22 W17		1,7	22
PETR FV18 X19		1,9	18
PETR FV19 Y06		0,6	19
PETR FV13 Y15		1,5	13
PETR FV24 Y15		1,5	24

4.2.3.3 Sistema PET + càrregues minerals

A continuació es determina el comportament a la flama de les formulacions segons la norma UL94.

A les figures 4.2-11 i 4.2-12 es presenten els valors de $t_{\text{màx}}$ i t_{total} , respectivament, obtinguts en l'assaig de flama segons la norma UL94 per a les formulacions del sistema PET + càrregues minerals (CM): microesferes (ME) i fibres de vidre (FV).

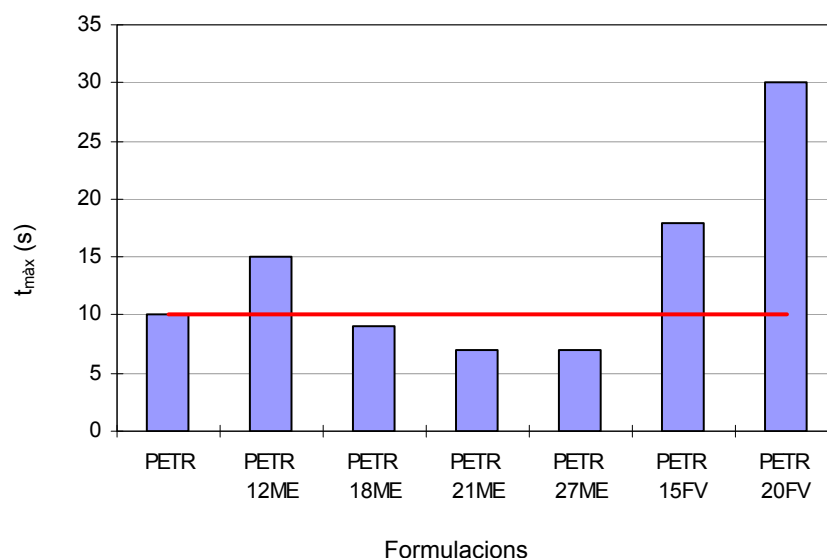


Figura 4.2-11: Temps màxim de flama ($t_{m\grave{a}x}$) de les diferents formulacions del sistema PET+CM. Es representa el límit V0 ($t_{m\grave{a}x} \leq 10s$).

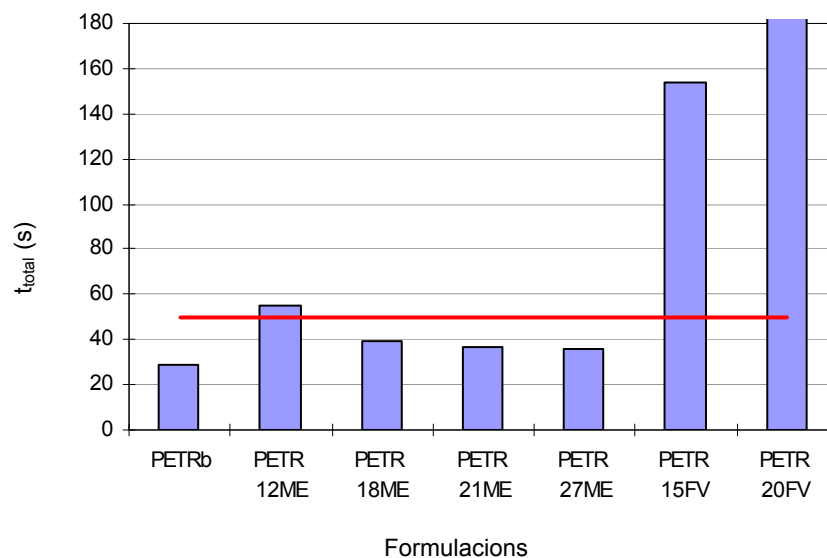


Figura 4.2-12: Temps total de flama (t_{total}) de les diferents formulacions del sistema PET+CM. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50s$).

Durant l'assaig de flama es va observar un degoteig abundant per a tots els materials. Un dels primers requeriments per a l'obtenció de la categoria V0 de la norma UL94 és que el material no presenti degoteig. La primera de les proves que es va fer va ser addicionar microesferes de vidre.

No s'aconsegueix evitar el degoteig, però sí que s'aconsegueix que sigui més lent i amb gotes més grans, però encara cauen enceses i cremen el cotó flux. Per tant, es conclou que les microesferes de vidre no són una bona càrrega mineral per evitar el degoteig.

La segona prova que es fa és afegir fibres de vidre tractades. Les dues mostres estudiades presenten un degoteig, però aquest és menys important que en el cas dels materials carregats amb microesferes de vidre. Les fibres de vidre contribueixen a mantenir la cohesió del material i incrementen al mateix temps els temps de flama. L'empitjorament de les propietats a la flama dels materials amb l'augment de la proporció de fibres de vidre és degut a "l'efecte metxa" que ha estat descrit per altres autors com Casu *et al.* per al material PBT amb FV [Casu, 1998]. Efectivament, les fibres de vidre tenen una conductivitat tèrmica de 1,0 W/(m.K) [Quimidroga, 2002], més elevada que la del PET (0,24 W/(m.K) [Brydson, 2000]), amb el resultat d'una millor propagació de la calor cap a les capes de material per sota de la zona de combustió.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de tracció.

A les figures 4.2-13 i 4.2-14 es presenten els valors del mòdul de Young (E) i de la tensió màxima de tracció (σ_{\max}), respectivament, obtinguts en l'assaig de tracció per al sistema PET + càrregues minerals.

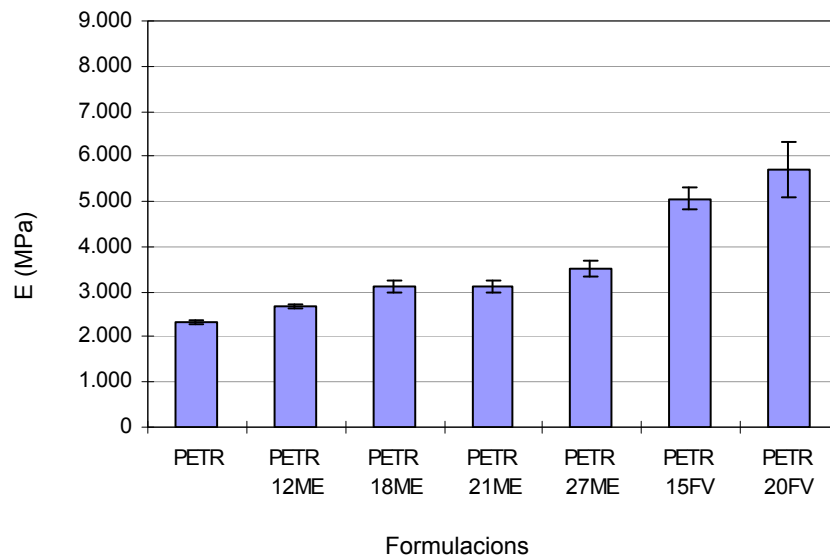


Figura 4.2-13: Mòdul de Young (E) de les diferents formulacions del sistema PET+CM.

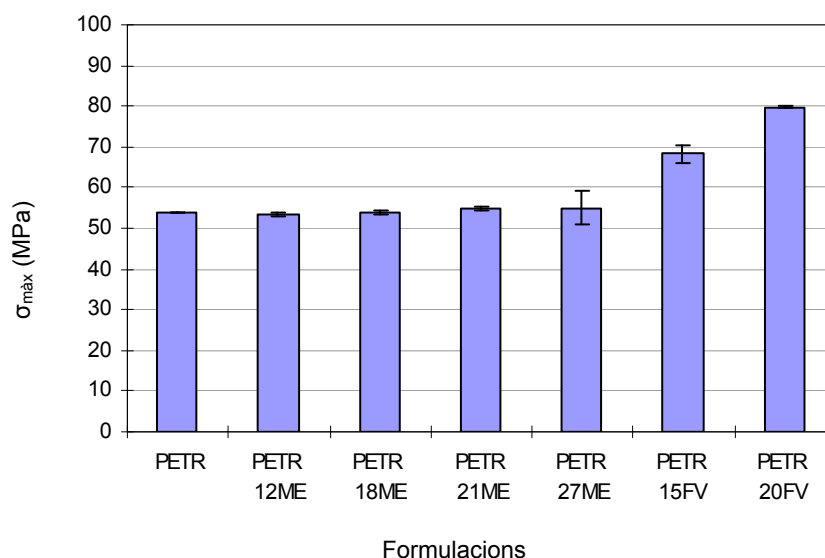


Figura 4.2-14: Tensió màxima de tracció ($\sigma_{m\grave{a}x}$) de les diferents formulacions del sistema PET+CM.

Tal com es pot observar a les figures 4.2-13 i 4.2-14:

- Els valors del mòdul de Young (E) augmenten amb l'addició de càrregues minerals (figura 4.2-13). Aquest creixement és molt més accentuat en el cas de la fibra de vidre que no pas en el cas de les microesferes.
- La tensió màxima ($\sigma_{m\grave{a}x}$) del PETR no és modificada per la presència de microesferes de vidre; en canvi, sí que augmenta quan es carrega el PETR amb fibres de vidre (figura 4.2-14).

A continuació es mostren els resultats de l'estudi de la cristal·linitat dels materials amb microesferes de vidre per calorimetria diferencial de rastreig (DSC). Els valors es recullen a la taula 4.2-07. La definició de les propietats estudiades s'explica a l'apartat 3.1.4.

Taula 4.2-07: Propietats calorimètriques determinades a partir dels termogrames de les formulacions PET+ME.

PROPIETAT	PETR ME12	PETR ME18	PETR ME21	PETR ME27
T _g (°C)	73,6	73,5	74,2	74,0
T _r (°C)	129,2	126,5	126,5	125,2
T _c (°C)	197,8	199,8	199,8	200,5
T _f (°C)	245,9	245,2	245,2	244,6
χ _r (%)	8,0	8,1	10,7	9,4

A la taula 4.2-07 es pot veure que les microesferes de vidre incideixen lleugerament en la cinètica de cristal·lització fent que aquesta comenci abans, ja que, per a un increment de la proporció en microesferes de vidre, la temperatura de recristal·lització T_r disminueix (escalfament lent) i la temperatura de cristal·lització T_c augmenta

(refredament lent). L'augment de la cristal·linitat de la matriu pot explicar en part l'increment de la rigidesa del material.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte per als sistemes PET + càrregues minerals.

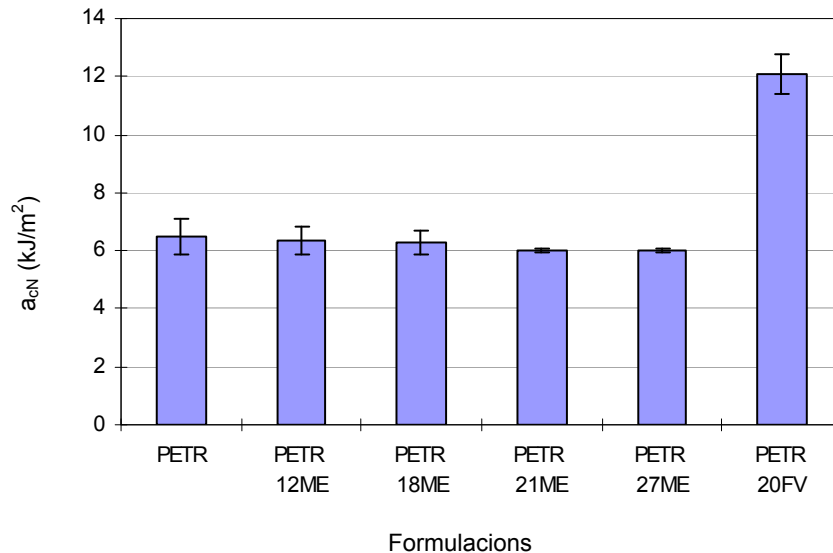


Figura 4.2-15: Resistència a l'impacte (a_{cN}) de les formulacions del sistema PET+CM.

A la figura 4.2-15 s'observa que la incorporació de microesferes de vidre no modifica significativament el comportament d'impacte respecte al PET reciclat sense càrregues (PETR). S'aprecia una lleugera disminució de la resistència a l'impacte amb la incorporació de microesferes de vidre.

En el cas de les fibres de vidre, s'ha representat una formulació amb un 20 % de fibres de vidre, a efecte comparatiu, en què es pot apreciar un fort augment de la resistència a l'impacte, que és el doble que els valors obtinguts per al material PETR i les formulacions amb microesferes de vidre. Les fibres de vidre dificulten la propagació de l'esquerda i es tradueix en una major absorció d'energia d'impacte.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de la caracterització per al sistema PET + càrregues minerals + ignífugants.

4.2.3.4 Sistema PET + càrregues minerals + ignífugants

A les figures 4.2-16 i 4.2-17 es presenten els valors de $t_{m\grave{a}x}$ i t_{total} , respectivament, obtinguts en l'assaig de flama segons la norma UL94 per a les formulacions del sistema PET + càrregues minerals + ignífugants (PET+FV+P).

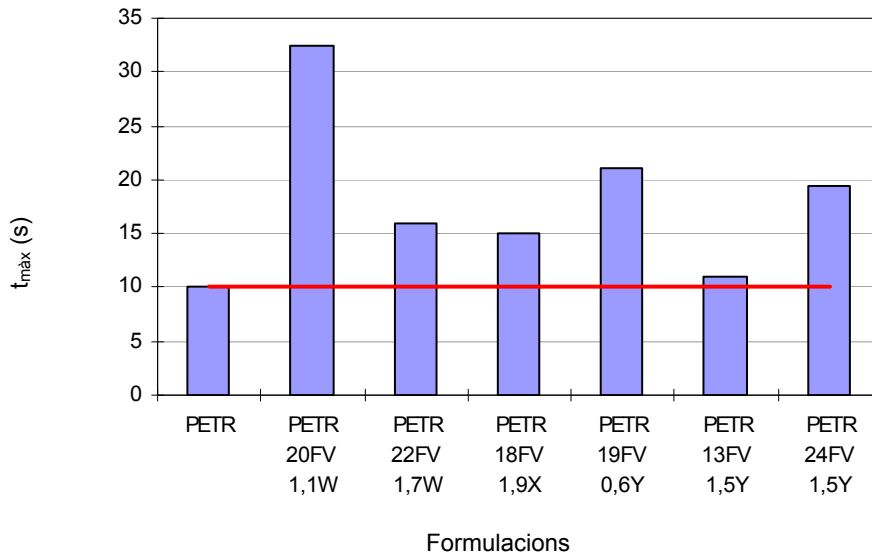


Figura 4.2-16: Temps màxim de flama ($t_{m\grave{a}x}$) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P. Es representa el límit V0 ($t_{m\grave{a}x} \leq 10$ s).

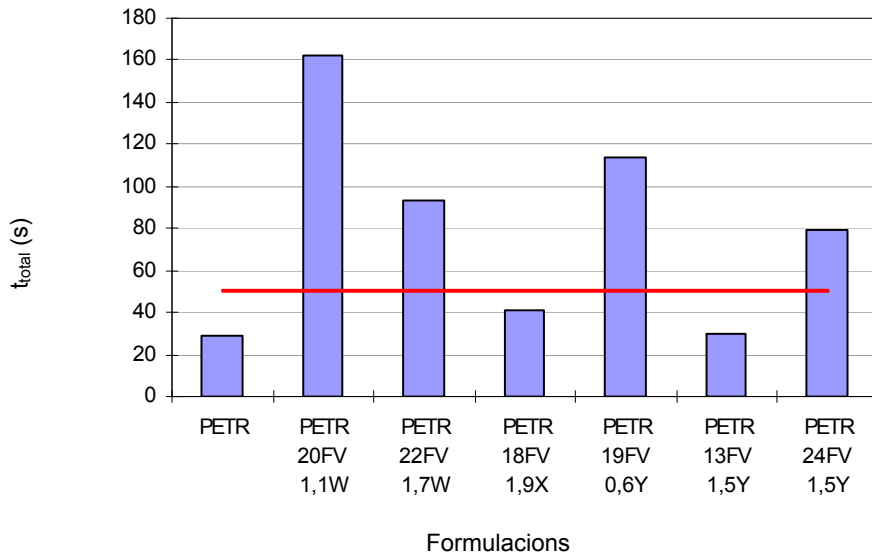


Figura 4.2-17: Temps total de flama (t_{total}) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50$ s).

A les figures 4.2-16 i 4.2-17 s'observa que:

- Tots els materials estudiats presenten un degoteig abundant, amb gotes que encenen la mostra de cotó. Per tant, cap dels materials mostra un comportament V0 segons la norma UL94.
- Un increment del contingut en fòsfor per a l'ignífugant W del 56 % comporta una disminució del temps màxim de flama del 51 % i del temps total de flama del 42 %.
- Un increment del contingut en fòsfor per a l'ignífugant Y del 133 % comporta una disminució del temps màxim de flama del 48 % i del temps total de flama del 74 %.

Un cop estudiats els efectes de les càrregues minerals i els ignífugants sobre el comportament a la flama, es continua l'estudi amb la caracterització mecànica i reològica de les formulacions.

A les figures 4.2-18 i 4.2-19 es presenten els valors del mòdul de Young (E) i de la tensió màxima de tracció (σ_{\max}), respectivament, obtinguts en l'assaig de tracció per al sistema PET + càrregues minerals + ignífugants.

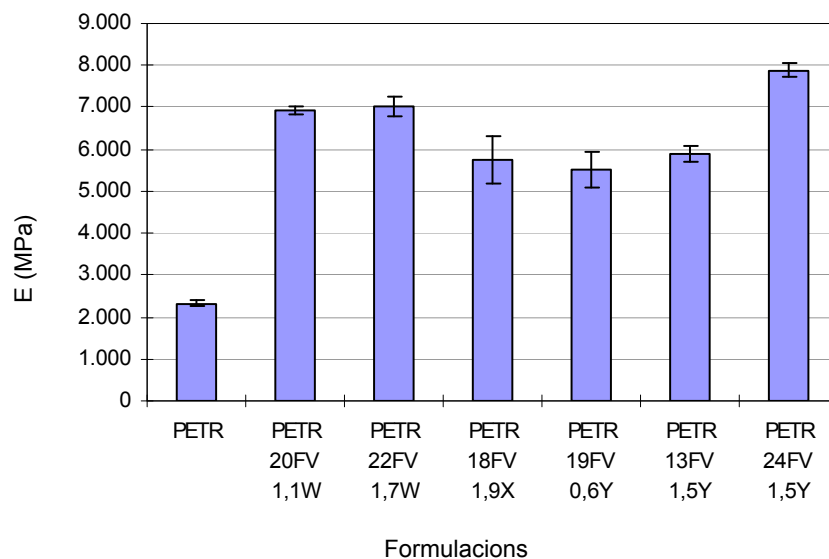


Figura 4.2-18: Mòdul de Young (E) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P.

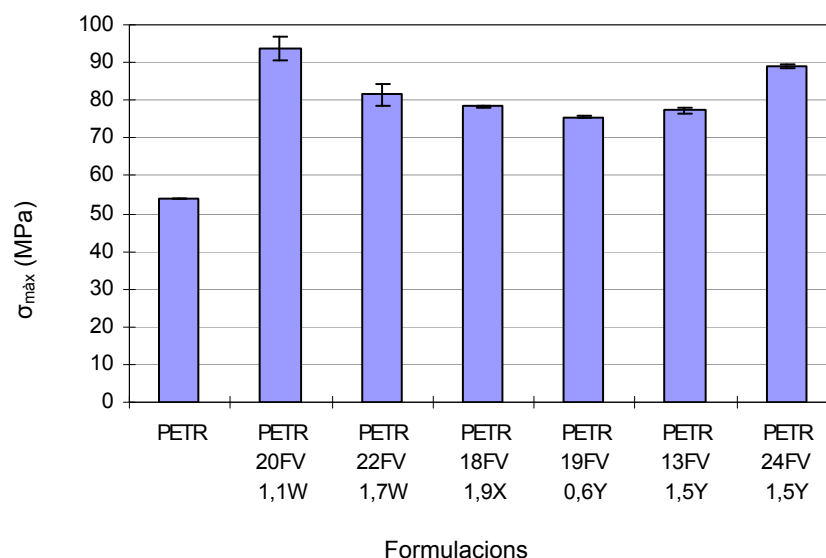


Figura 4.2-19: Tensió màxima de tracció (σ_{\max}) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P.

Dels resultats descrits a les figures anteriors es desprèn que l'addició dels tres ignífugants a base de fòsfor estudiats no comporta modificacions significatives del mòdul de Young i de la tensió màxima de tracció, per als sistemes de PET carregats amb una proporció aprox. del 20 % de FV. Només s'aprecia un lleuger increment per a les proporcions més baixes de fòsfor en el cas de l'ignífugant W.

4.2.3.5 Resum

Les propietats a la flama del PET no milloren amb l'addició de microesferes de vidre.

Un increment de les fibres de vidre millora la cohesió del material i per tant disminueix el fenomen de degoteig. En contrapartida, augmenta el temps de la flama i la propagació de la calor en el material, ja que les fibres de vidre són millor conductores de la calor que la matriu polimèrica.

La incorporació d'un ignífugant a base de fòsfor millora el comportament a la flama del PET reciclat, tot i que cap dels tres ignífugants provats en combinació amb les fibres de vidre no ha resultat efectiu. No s'aconsegueix evitar el degoteig ni que el cotó s'encengui, amb la impossibilitat d'assolir la categoria V0 o V1 de la norma UL94. Totes les formulacions tenen categoria V2.

Els tres ignífugants a base de fòsfor presenten comportaments semblants en les formulacions estudiades. Dels tres ignífugants, s'escull el W per fer l'estudi d'optimització de les formulacions, ja que és el que presenta més facilitat en el procés de transformació i més avantatges econòmics per a l'aplicació industrial buscada.

4.2.4 Optimització de les formulacions

A l'apartat anterior s'ha constatat que l'ignifugant a base de fòsfor, combinat amb les fibres de vidre, millora les propietats a la flama del PET reciclat. En aquest apartat, s'ha fet un estudi d'optimització per determinar la concentració òptima de fibres de vidre i ignifugant que permeti assolir la categoria V0 de comportament a la flama.

L'ignifugant escollit en aquest apartat és el W, perquè és el que mostra millors propietats amb el PET reciclat i les fibres de vidre.

4.2.4.1 Descripció dels materials

Es descriuen a la taula 4.2-08 les formulacions estudiades:

Taula 4.2-08: Descripció dels materials de l'estudi d'optimització de les formulacions de PET+FV+P.

MATERIAL	CONTINGUT EN FÒSFOR (%)	CONTINGUT EN FV (%)	DESCRIPCIÓ
PET-A	0,00	29,9	PET verge comercial
PET-R	0,00	00,0	PET reciclat
PET-C1	1,06	14,7	PET reciclat amb fibres de vidre i ignifugant
PET-C2	1,09	19,9	
PET-C3	1,50	08,5	
PET-C4	1,71	21,6	
PET-C5	2,00	08,5	
PET-C6	2,18	20,2	
PET-C7	2,52	07,0	

S'han determinat les proporcions reals de FV de les mostres per calcinació, tal com es descriu a l'apartat 3.1.1. Les proporcions reals de fòsfor provenen de la dosificació del *masterbatch* durant el procés d'extrusió. No s'han obtingut pel mètode IR com al capítol 4.1, per manca de resultats satisfactoris.

4.2.4.2 Comportament a la flama

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de flama de les formulacions de l'estudi d'optimització.

A les figures següents es presenten els resultats de l'assaig de flama segons la norma UL94.

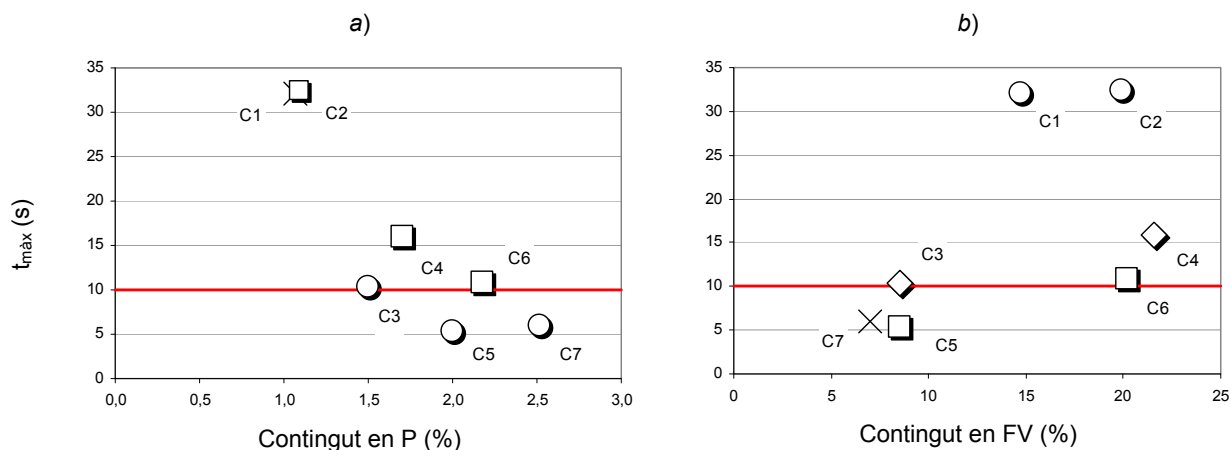


Figura 4.2-20: Temps màxim de flama (t_{\max}) de les formulacions de l'estudi d'optimització. Es representa el límit V0 ($t_{\max} \leq 10$ s).

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)
 b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

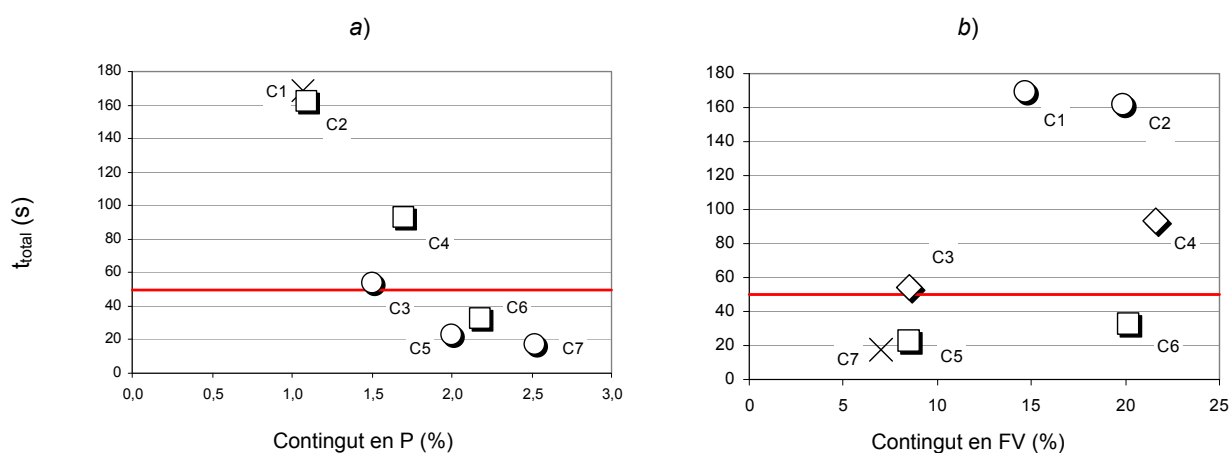


Figura 4.2-21: Temps total de flama (t_{total}) de les formulacions de l'estudi d'optimització. Es representa el límit V0 ($t_{\text{total}} \leq 50$ s).

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)
 b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

Els resultats més significatius de les gràfiques de la figura 4.2-21 i 4.2-22 són els següents:

- Els materials que presenten un comportament a la flama de categoria V0 són: PET-C5 (2,00 % P, 8,5 % FV) i PET-C7 (2,52 % P, 7 % FV).
- El material PET-C6 (2,18 % P, 20,20 % FV) té un comportament molt proper al V0, ja que no presenta degoteig, i el temps total es troba per sota dels 50 s, però el temps màxim es situa lleugerament per sobre dels 10 s.
- La resta de materials presenten un degoteig important; els materials PET-C3 i PET-C4 són de categoria V2 i els materials PET-C1 i PET-C2 de categoria V.

- Per a un contingut en fibres de vidre constant (gràfica *a*), una comparació dels materials PET-(C2/C4/C6 i C3/C5/C7) mostra una disminució del temps de flama (màxim i total) en funció del contingut en fòsfor.
- Per a un contingut en fòsfor constant (gràfica *b*), la comparació de les mostres PET-(C3/C4 i C5/C6) posa en relleu que un increment de les fibres de vidre (d'un contingut en pes del 10 % al 20 %) es tradueix en un lleuger empitjorament de les propietats a la flama. Aquest és degut a l'efecte metxa que ha estat explicat a l'apartat 4.2.3.3.

4.2.4.3 Caracterització mecànica

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de tracció de les formulacions estudiades en l'estudi d'optimització.

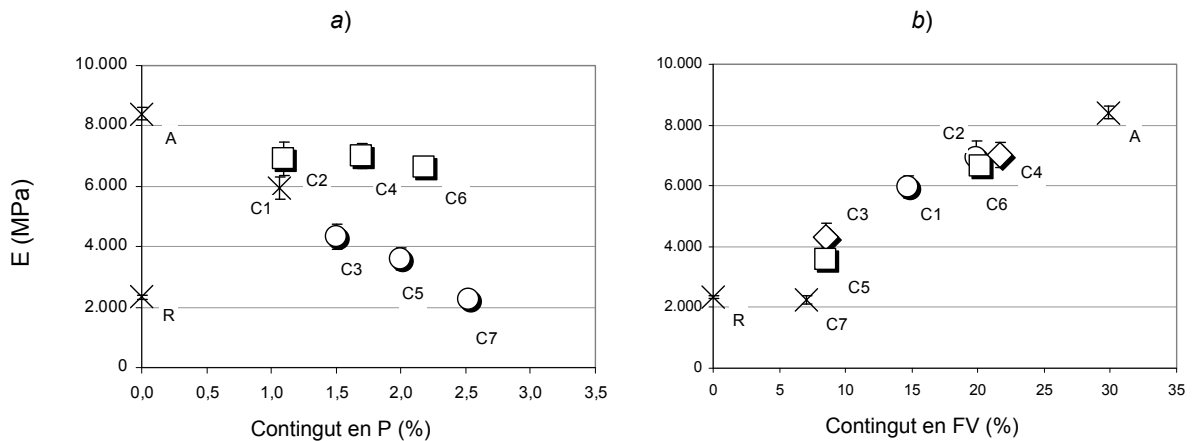


Figura 4.2-22: Mòdul de Young (E) de les formulacions de l'estudi d'optimització.

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)

b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

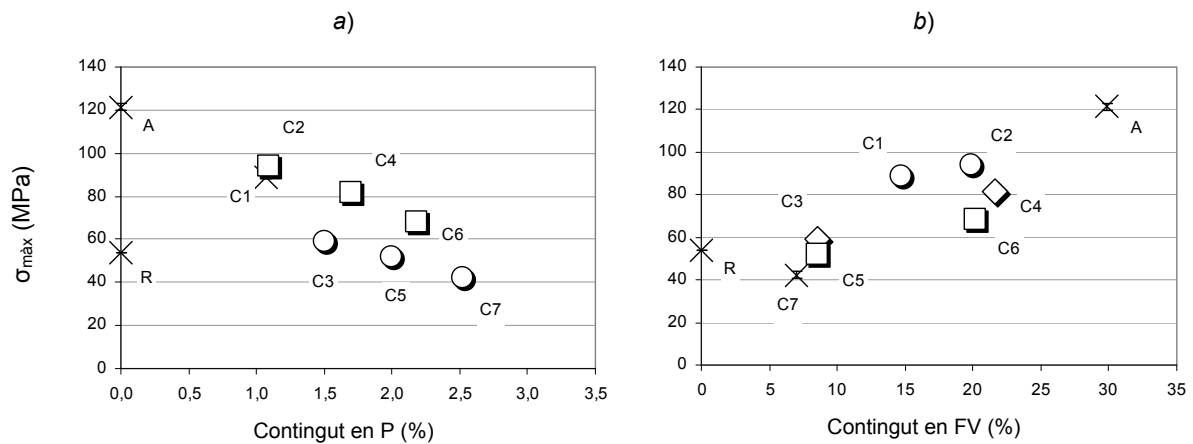


Figura 4.2-23: Tensió màxima de tracció (σ_{\max}) de les formulacions de l'estudi d'optimització.
 a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$)
 b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$)

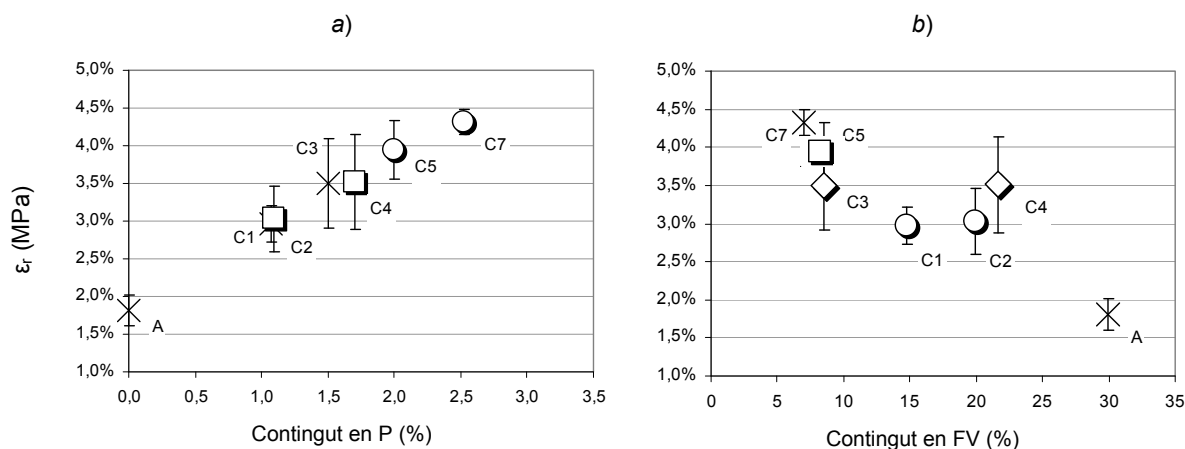


Figura 4.2-24: Deformació a la ruptura (ϵ_r) de les formulacions de l'estudi d'optimització.
 La formulació C6 no s'ha pogut presentar per errors en els valors obtinguts.
 a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$)
 b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$)

A les figures 4.2-23, -24 i -25 s'observa que:

- El material PET-A mostra unes millors propietats mecàniques que els materials PET-C(1-7) a causa del seu alt contingut en FV ($\approx 30\%$) amb una bona adhesió, així com el fet que es tracta d'un material verge.
- Per a un contingut en fòsfor constant, la comparació dels materials PET-(C1/C2, C3/C4 i C5/C6) mostra que un increment de les fibres de vidre comporta un increment del mòdul de Young (figura 4.2-23 b) i de la tensió màxima (figura 4.2-24 b). La deformació a la ruptura es manté constant (figura 4.2-25 b).
- Per a un contingut en fibres de vidre constant, una comparació dels materials PET-(C2/C4/C6 i C3/C5/C7), mostra que un increment del fòsfor comporta una disminució lineal de la tensió màxima (figura 4.2-24 a) i un augment lineal de la deformació a la ruptura (figura 4.2-25 a).

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte de les formulacions estudiades en l'estudi d'optimització.

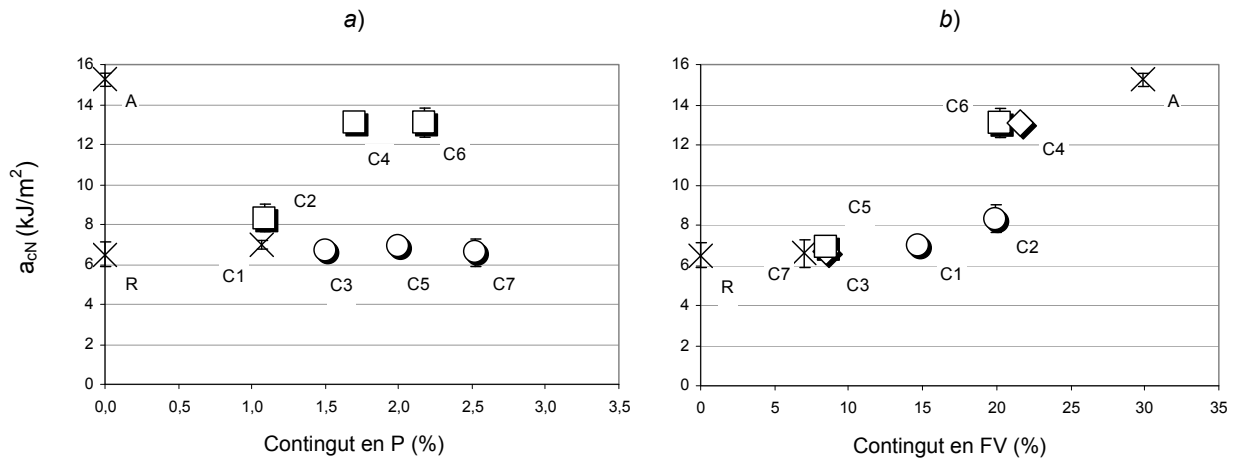


Figura 4.2-25: Resistència a l'impacte (a_{cN}) de les formulacions de l'estudi d'optimització.

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)

b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

Les propietats d'impacte que es presenten a la figura 4.2-26 mostren les tendències següents:

- Per a un contingut en fibres de vidre constant (gràfica a), una comparació dels materials PET-(C4/C6 i C3/C5/C7) mostra que la resistència a l'impacte no varia amb el contingut en fòsfor. Només en el cas del material PET-C2 s'observa un valor més baix.
- Per a un contingut en fòsfor constant (gràfica b), una comparació dels materials PET-(C1/C2, C3/C4 i C5/C6) mostra que un increment de les fibres de vidre comporta un increment de la resistència a l'impacte.

La resistència a l'impacte és una de les propietats més importants per a l'aplicació final dels materials que són els components de l'electrònica de consum.

4.2.4.4 Caracterització tèrmica

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de fluïdesa de les formulacions estudiades en l'estudi d'optimització.

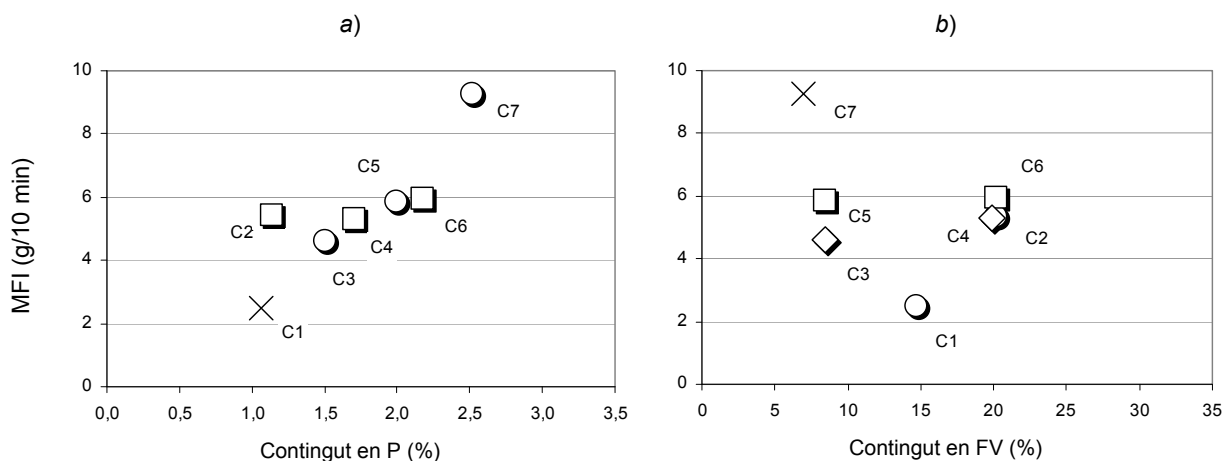


Figura 4.2-26: Índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de l'estudi d'optimització.
a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)
b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

Les propietats de fluïdesa que es presenten a la figura 4.2-27 mostren les tendències següents:

- Per a un contingut en fibres de vidre constant (gràfica a), una comparació dels materials PET-(C2/C4/C6 i C3/C5/C7) mostra un comportament diferent segons que els materials continguin altes o baixes proporcions de FV. Els materials carregats amb un 20 % de FV mostren només un lleuger increment del MFI. La influència de la FV predomina sobre la de l'ignífugant en el cas dels materials carregats amb un 8 % de FV. L'addició de fòsfor té per efecte un augment significatiu del MFI: un increment d'un punt percentual en la proporció d'ignífugant es tradueix en un augment del doble del valor de MFI.
- Per a un contingut en fòsfor constant (gràfica b), la comparació dels materials PET-(C3/C4 i C5/C6) mostra que un increment de les fibres de vidre no sembla tenir influència, dins el rang estudiat, sobre el valor de MFI. Només en el cas dels materials PET-(C1/C2), amb un contingut en P de l'1 %, s'aprecia un increment de la fluïdesa amb un increment del contingut en FV.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de temperatura HDT de les formulacions estudiades en l'estudi d'optimització.

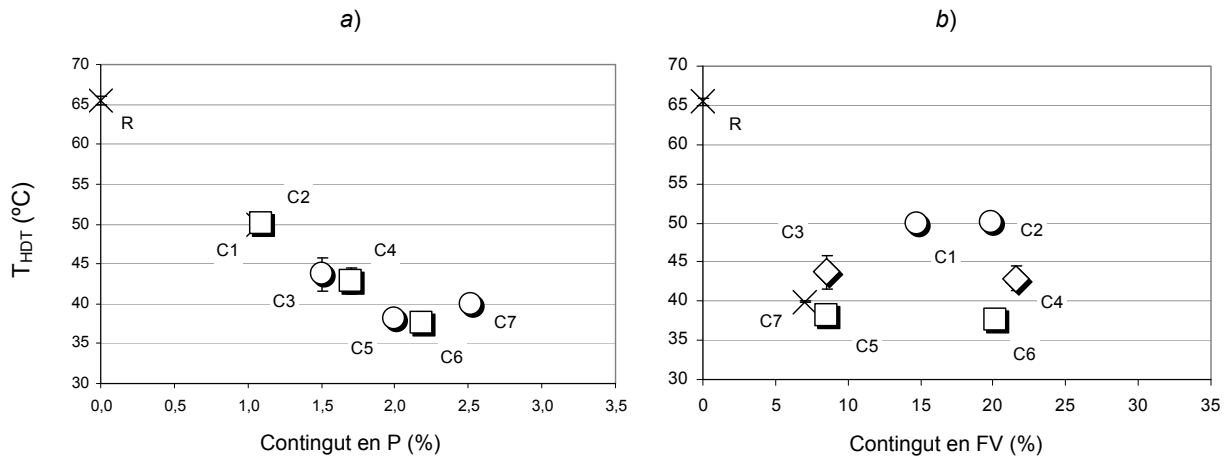


Figura 4.2-27: Temperatura de flexió sota càrrega (T_{HDT}) de les formulacions de l'estudi d'optimització.

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)

b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

Els valors de temperatura HDT que es presenten a la figura 4.2-28 mostren les tendències següents:

- Per a un contingut en fibres de vidre constant (gràfica a), una comparació dels materials PET-(C2/C4/C6 i C3/C5/C7) mostra una disminució de la temperatura HDT en funció del contingut en fòsfor. Aquesta disminució és més pronunciada per a altes proporcions de FV (20 % en pes).
- Per a un contingut en fòsfor constant (gràfica b), la comparació dels materials PET-(C1/C2, C3/C4 i C5/C6) mostra que un increment de la FV no influeix sobre el valor de T_{HDT} .

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de calorimetria diferencial de rastreig (DSC) de les formulacions estudiades en l'estudi d'optimització.

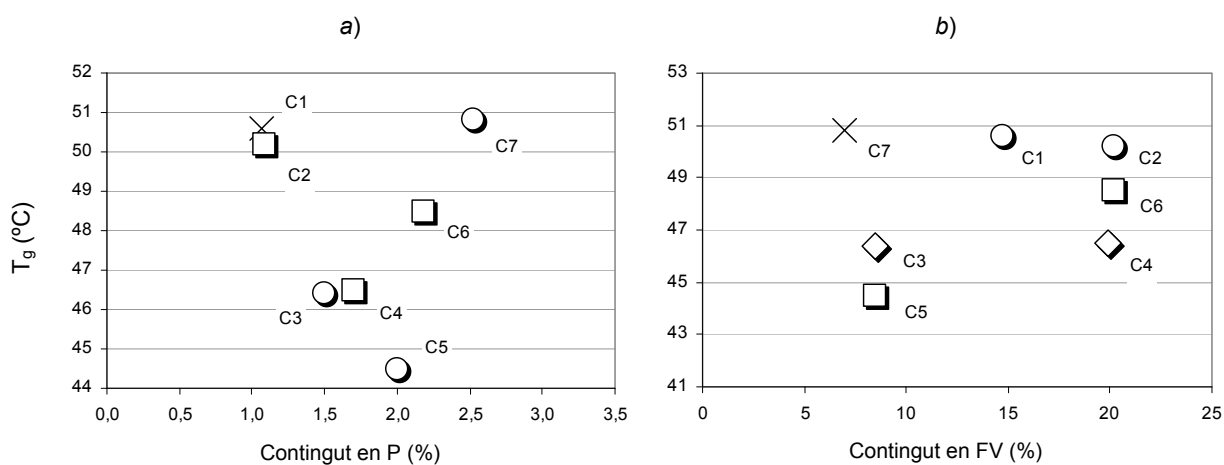


Figura 4.2-28: Temperatura de transició vítria (T_g) determinada a partir dels termogrames de les formulacions de l'estudi d'optimització.

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)
 b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

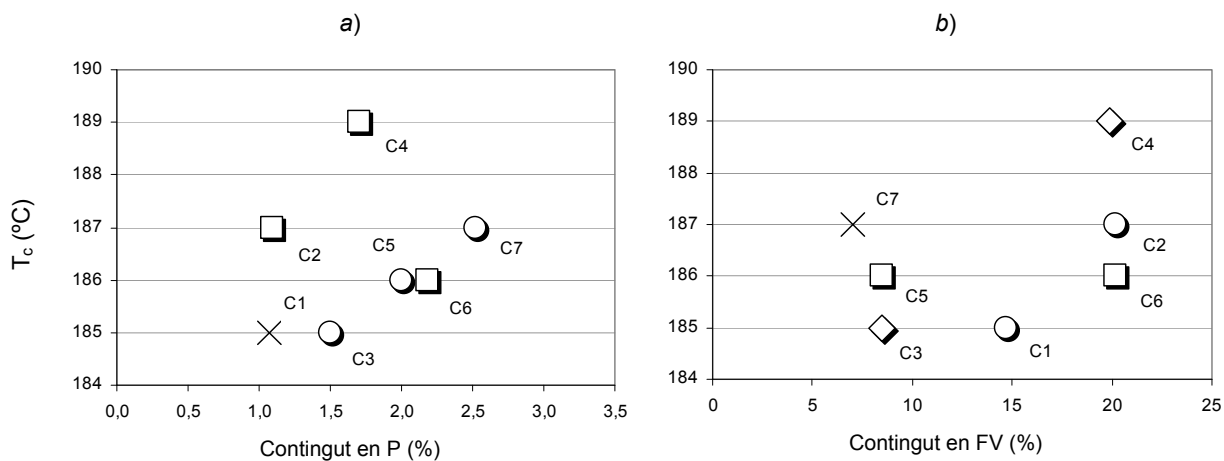


Figura 4.2-29: Temperatura de cristallització (T_c) determinada a partir dels termogrames de les formulacions de l'estudi d'optimització.

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)
 b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

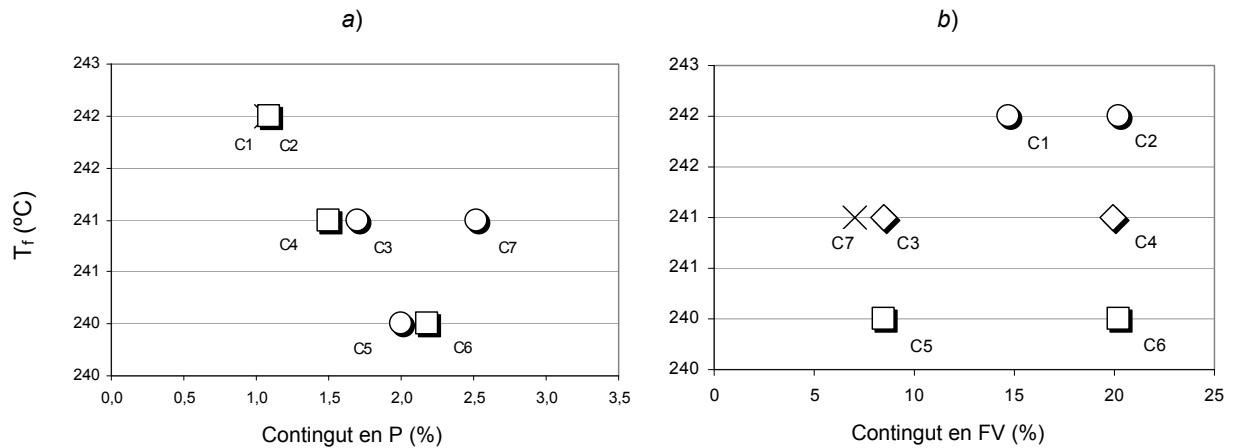


Figura 4.2-30: Temperatura de fusió (T_f) determinada a partir dels termogrames de les formulacions de l'estudi d'optimització.

a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%)

b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%)

Les temperatures característiques que es presenten a les gràfiques de les figures 4.2-29, 4.2-30 i 4.2-31 mostren les tendències següents:

- La T_g no mostra tendències clares de variació en funció dels continguts en FV i fòsfor (figures 4.2-29).
- En el cas de la T_c , per a un contingut en fibres de vidre constant (figura 4.2-30 a), una comparació dels materials PET-(C3/C5/C7) mostra un lleuger increment de la temperatura T_c en funció del contingut en fòsfor. Per a un contingut en fòsfor constant (figura 4.2-30 b), s'observa un lleuger increment de la T_c en funció del contingut en FV.
- En el cas de la T_f , per a un contingut en fibres de vidre constant (figura 4.2-31 a), una comparació dels materials PET-(C2/C4/C6) mostra una lleugera disminució de la temperatura T_f en funció del contingut en fòsfor. Per a un contingut en fòsfor constant (figura 4.2-31 b), es manté constant la T_f en funció del contingut en FV.

4.2.4.5 **Resum**

L'estudi d'optimització de les formulacions ha permès complir l'objectiu d'obtenir una formulació amb la categoria V0 de la norma UL94. S'obté la categoria de resistència a la flama V0 de la norma UL94 per a les mostres amb un contingut en fòsfor superior a un 2 % i un contingut de FV inferior al 10 %.

El contingut en ignífugant fa augmentar la fluïdesa del material.

La temperatura HDT disminueix amb el contingut en ignífugant i es troba per sota de 60 °C (temperatura màxima de treball dels components electrònics que són l'aplicació industrial dels materials estudiats en aquesta tesi).

La resistència a l'impacte augmenta amb la proporció creixent de fibres de vidre i disminueix amb la proporció d'ignífugant.

4.2.5 Influència de processos successius de transformació

En aquest apartat s'estudia la variació de propietats d'un material PET carregat amb un 30 % de fibres de vidre, material PET-A, en funció de processos successius de transformació. Hi ha actualment relativament pocs estudis que tractin el reciclatge de materials plàstics carregats [La Mantia, 2003]. Els resultats permeten estimar la degradació que experimenta el material durant els processos de transformació. L'objectiu principal és estudiar la degradació i la seva conseqüència en les propietats del material. S'han realitzat fins a cinc processos successius de transformació, en aquest cas injecció, seguida de trituració.

4.2.5.1 Descripció dels materials

El material ha estat processat fins a cinc vegades. El número de la codificació correspon al nombre de processos successius de transformació a què ha estat sotmès el material, tal com queda reflectit a la taula 4.2-09.

Taula 4.2-09: Descripció dels materials estudiats en l'estudi de la influència dels processos successius de transformació.

CODIFICACIÓ	NOMBRE DE PROCESSOS DE TRANSFORMACIÓ (Np)
PET-A0	0
PET-A1	1
PET-A2	2
PET-A3	3
PET-A4	4
PET-A5	5

El material PET-A de l'apartat anterior és el mateix que el material PET-A1.

4.2.5.2 Efectes en l'estructura

Després de cinc processos successius de transformació, les provetes mostren un lleuger enfosquiment del seu color. Les reaccions responsables de la degradació que succeeix en el material polimèric estudiat tenen quatre possibles conseqüències [Aróstegui, 1998; Pedroso, 1999]:

- Un canvi en l'estructura química de la matriu polimèrica.
- Un canvi en el pes molecular.
- Un canvi en l'estructura cristal·lina.
- Una disminució de la longitud de les fibres de vidre.

• Efectes en la matriu polimèrica

La possibilitat de modificacions en l'estructura química del material estudiat com a conseqüència d'una exposició a altes temperatures en un ambient oxidatiu s'ha analitzat per la tècnica d'infraroigs.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'anàlisi d'espectroscòpia infraroja (IR) en funció del nombre de processos successius de transformació.

Els espectres IR dels materials, que han estat sotmesos a 1 i 5 processos, es mostren a la figura 4.2-32.

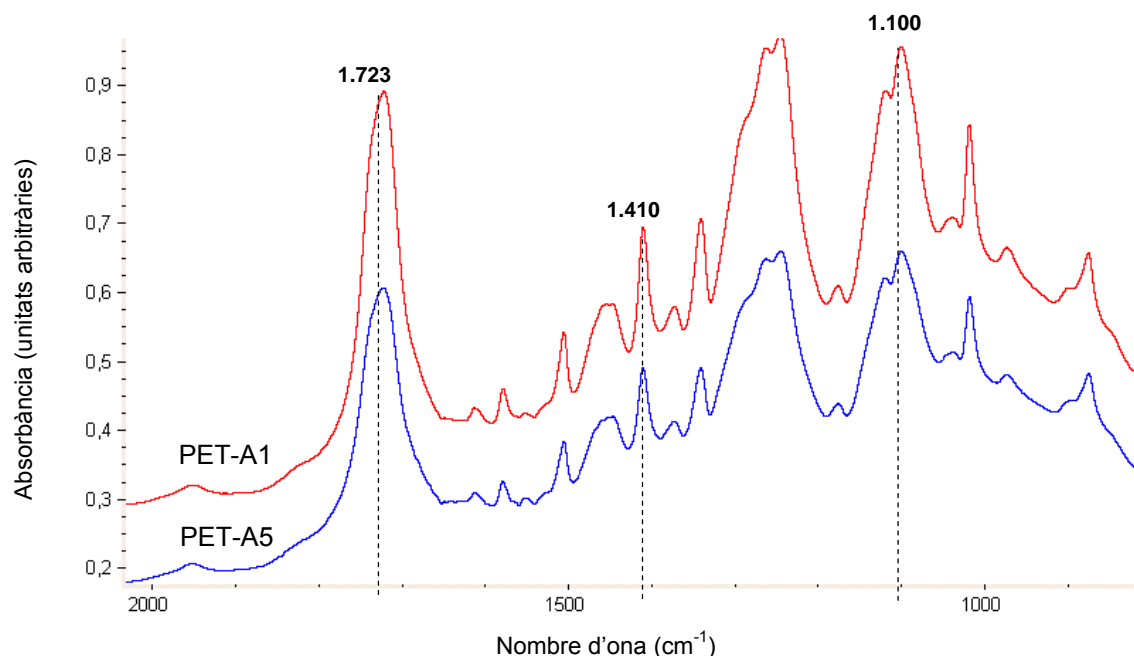


Figura 4.2-31: Espectres IR dels materials PET-A1 i PET-A5, sotmesos a 1 i 5 processos successius de transformació respectivament.

En una primera aproximació, no s'observen diferències significatives entre els dos espectres, ja que les bandes característiques del PET 1.723 cm^{-1} (enllaços carbonils C=O) i 1.100 cm^{-1} (enllaços hidroxils C-OH) [Awaja, 2005; Wang, 2000] no mostren variacions destacades després de cinc processos. Tampoc no s'aprecia l'aparició de noves bandes d'absorció. Aquesta constatació posa en evidència que l'estructura química del PET estudiat no ha variat significativament com a conseqüència dels cicles successius de transformació. En un estudi realitzat per Aróstegui *et al.* amb el material poli(tereftalat de butilè) (PBT) [Aróstegui, 1998], es va obtenir el mateix resultat.

Un dels principals mecanismes de degradació tèrmica dels polièsters és l'escissió alquil-oxigen de la cadena polimèrica, que en el cas del PET es tradueix en la formació de grups terminals carboxils [Grassie, 1985]. S'ha fet un estudi més acurat dels espectres IR, ja que, en un treball de Mancini *et al.* [Mancini, 1997] sobre la degradació del PET durant processos successius de transformació (processos d'injecció, com el cas d'aquesta tesi), s'ha posat en relleu la formació de grups funcionals carboxils per efecte de la degradació termooxidativa i la hidròlisi.

S'ha fet un estudi qualitatiu per determinar de manera relativa la variació de la presència d'un tipus d'enllaç en el material que és afectat pels processos de degradació. A aquest efecte, s'ha efectuat una relació entre les absorbàncies de les bandes estudiades. S'ha escollit una banda que es manté invariable amb els processos successius de transformació i que correspon als enllaços C=C dels anells aromàtics (longitud d'ona de 1.410 cm^{-1}) [Mancini, 1997] i una altra que és variable i que correspon als enllaços carbonils (longitud d'ona de 1.723 cm^{-1}), mencionats anteriorment. La comparació dels quocients de les absorbàncies d'ambdues bandes permet avaluar els possibles canvis en l'estructura química.

Taula 4.2-10: Resultats de l'assaig d'espectroscòpia IR sobre els materials PET-A0, PET-A1, PET-A2, PET-A3, PET-A4 i PET-A5.

MATERIAL	BANDA INVARIABLE (1.410 cm^{-1})	BANDA VARIABLE (1.723 cm^{-1})	QUOCIENT $Abs_{1.723}/Abs_{1.410}$
PET-A0	0,080	0,213	2,65
PET-A1	0,170	0,519	3,05
PET-A2	0,191	0,589	3,08
PET-A3	0,238	0,763	3,21
PET-A4	0,153	0,483	3,16
PET-A5	0,112	0,344	3,07

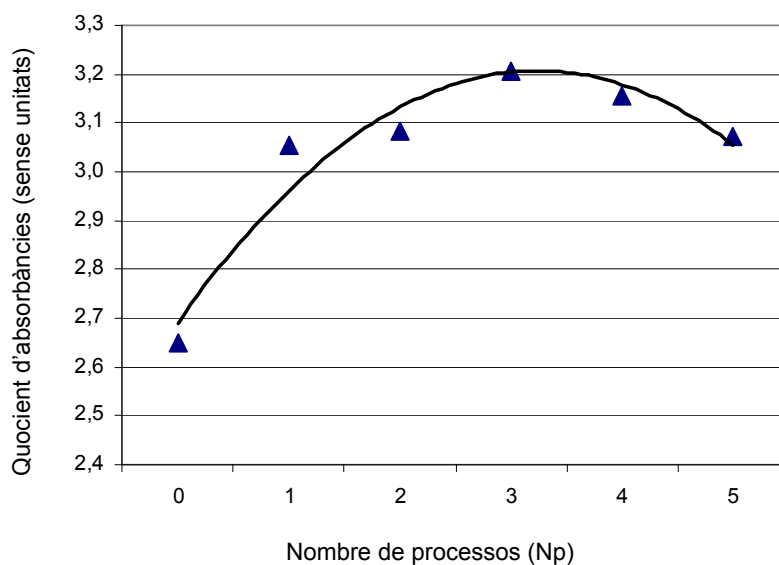


Figura 4.2-32: Quocient de les absorbàncies de les bandes amb els pics 1.723 i 1.410 cm⁻¹.

Els resultats de la taula 4.2-10 mostren que es pot apreciar un lleuger increment del quocient Abs_{1723}/Abs_{1410} , principalment fins al 3r procés de transformació. Aquest increment dels grups carbonils pot ser indicatiu d'un increment de la degradació oxidativa, en els primers processos de transformació. El lleu decrement que s'observa a partir del 4t procés de transformació (figura 4.2-33) pot ser indicatiu d'una pèrdua del protagonisme de la degradació oxidativa davant d'altres mecanismes que actuen en els nivells de degradació més alts (PET-A4 i PET-A5).

Pel que fa a la possible disminució del pes molecular del PET deguda a la degradació produïda pels processos successius de transformació, s'han realitzat els assaigs de GPC i MFI.

A continuació es presenten i discuteixen els resultats de l'assaig de cromatografia de permeació per gel (GPC) per determinar la influència del nombre de processos successius de transformació en les variacions del pes molecular de la matriu de PET.

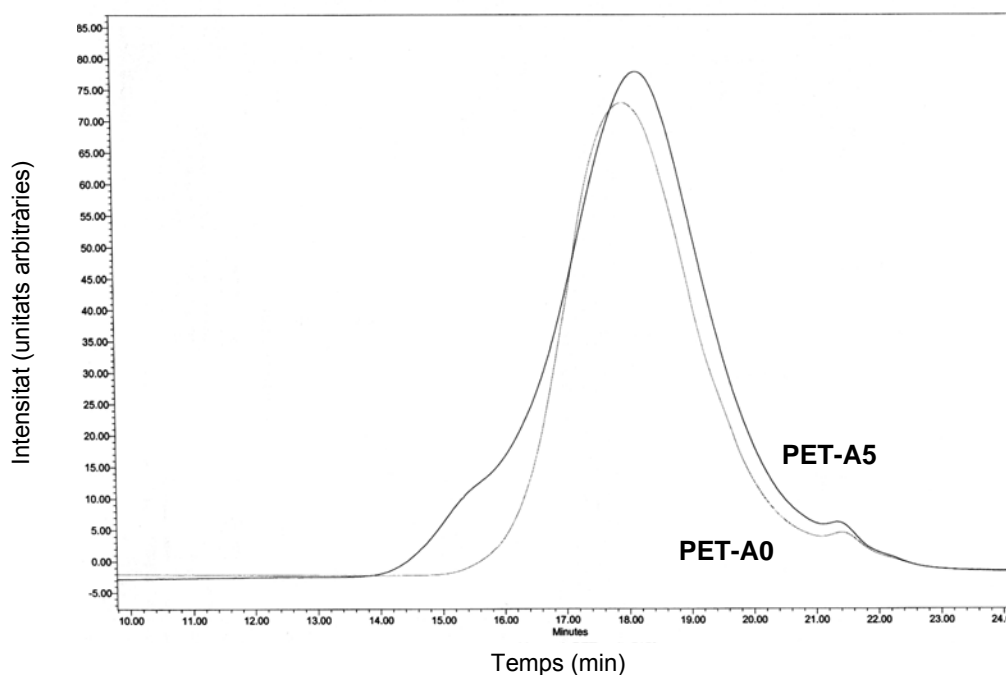


Figura 4.2-33: Corba de la cromatografia GPC. Comparació del material verge i el material processat cinc vegades. La línia fina representa el material PET-A0 i la línia gruixuda el material PET-A5.

A la figura 4.2-34 es pot observar una variació en la distribució de pesos moleculars dels dos materials. La diferència en les alçades de les corbes és deguda a les concentracions de les dissolucions injectades en la columna cromatogràfica que no eren iguals. El pic de la corba de distribució del material PET-A5 es troba lleugerament desplaçat cap a la dreta (major temps de retenció a la columna de cromatografia), fet que posa en evidència que les cadenes polimèriques són més curtes que les del material PET-A1. El material PET-A5 presenta un major índex de polidispersitat que el material PET-A1 i unes intensitats a la part esquerra de la corba, que podria ser degut a la presència d'algunes cadenes llargues formades per entrecreuament de cadenes durant els processos de transformació.

Després de cinc processos successius de transformació, el material presenta una més gran dispersió de pesos moleculars, que es tradueix en un nombre més elevat de mides de cadenes polimèriques, així com una reducció generalitzada de la llargària de les cadenes polimèriques. Aquesta és probablement conseqüència dels mecanismes d'escissió termomecànica que ocorren durant els processos de transformació.

S'han observat, en altres estudis sobre el PET, disminucions semblants del pes molecular en processos de transformació successius [Eguiazábal, 1989; Eguiazábal, 1990].

- **Efectes en les fibres de vidre**

Els processos de transformació redueixen la longitud de les fibres de vidre, tal com recullen diversos estudis [La Mantia, 2003; Pedroso, 1999].

Per determinar la influència dels processos successius de transformació sobre la longitud de les fibres de vidre s'ha determinat la distribució de longituds, tal com es descriu a l'apartat 3.1.10, per als materials PET-A0 (gransa verge), PET-A1 i PET-A5.

A les figures 4.2-35 es mostren les fotografies de les fibres de vidre dels materials PET-A1 i PET-A5.

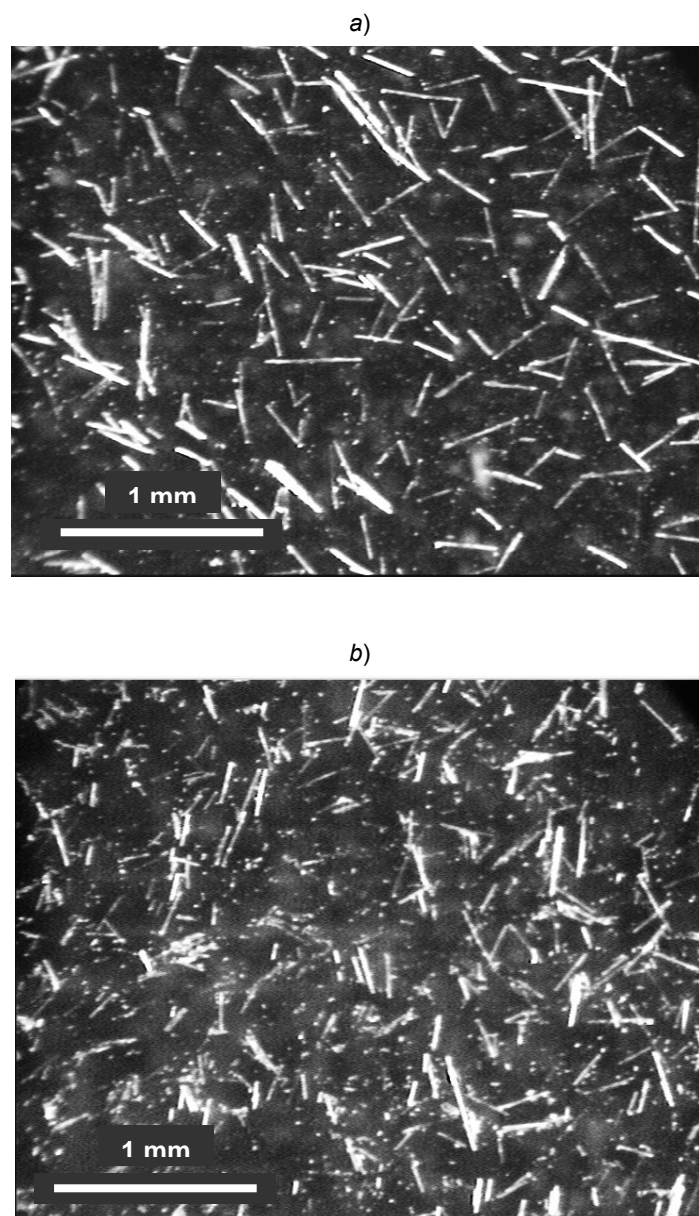


Figura 4.2-34: Comparació del material processat una vegada (PET-A1) (a) i el material processat cinc vegades (PET-A5) (b). Escala: 1 mm.

Es pot veure que el material PET-A5 presenta una més gran proporció de fibres curtes i partícules que ja no tenen la característica de fibra.

A les figures 4.2-36 es mostren les corbes de distribució de longituds de fibres de vidre.

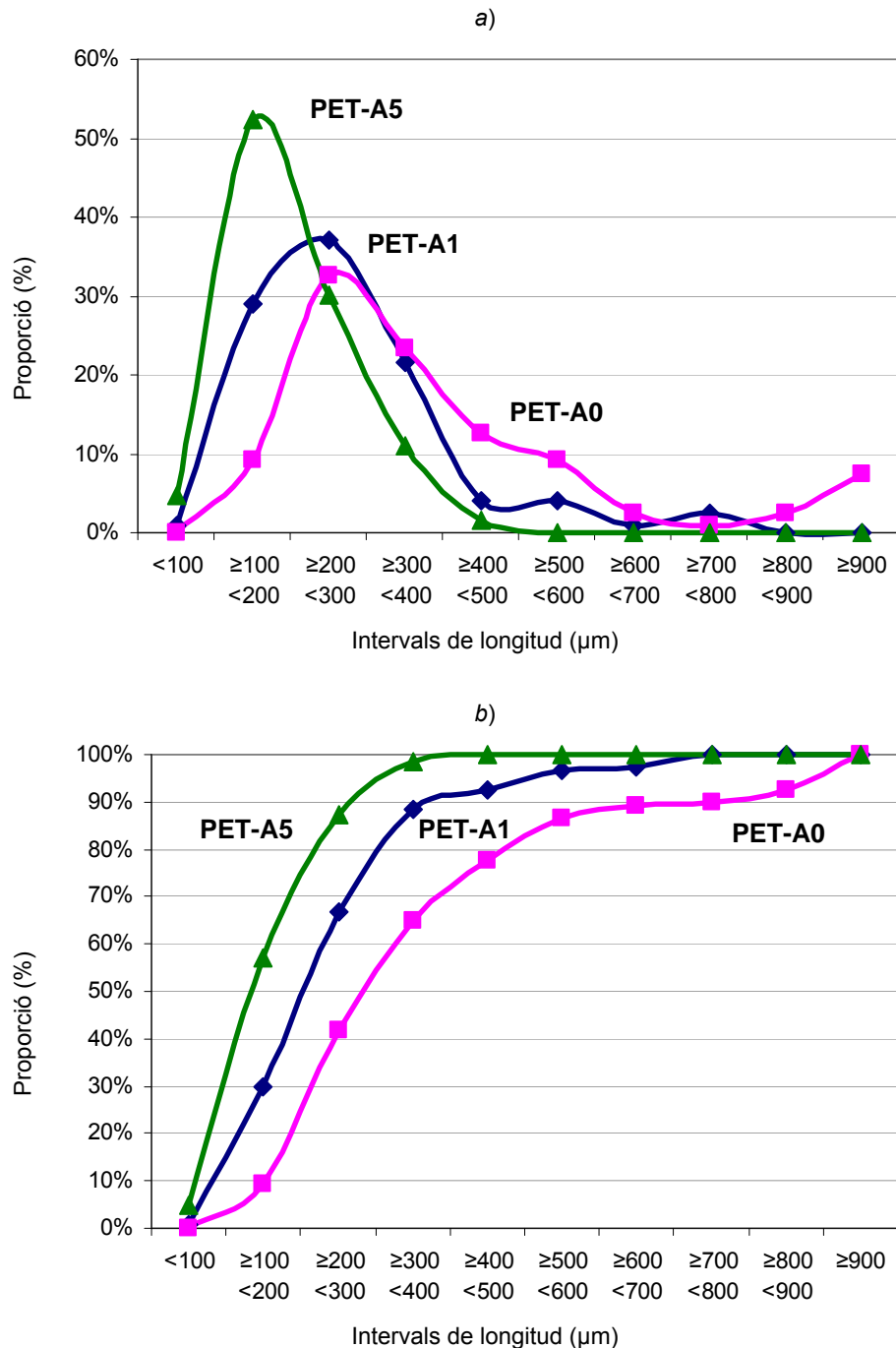


Figura 4.2-35: Corbes de distribució de les fibres de vidre per a intervals de 100 μm. Comparació del material verge (PET-A0), el material processat una vegada (PET-A1) i el material processat cinc vegades (PET-A5).

- a) Proporcions de cada interval,
- b) Proporcions acumulades.

A les gràfiques de la figura 4.2-36 s'observa que:

- La distribució de les longituds de les fibres de vidre varia de manera important entre el material PET-A1 i PET-A5. En el cas del material PET-A1, el màxim de la distribució es troba en l'interval de 200 a 300 μm , amb un valor del 37 %, mentre que per al material PET-A5, aquest es troba en l'interval de 100 a 200 μm , amb un valor del 52 % i una distribució més estreta.
- El material PET-A0 presenta un 35 % de fibres de longitud superior als 400 μm , el material PET-A1 en presenta un 11 % i el material PET-A5 en presenta un 2 %.

Aquests resultats posen en evidència la degradació de les fibres de vidre, que es va accentuant a cada procés de transformació i que es tradueix en una disminució de la longitud de fibra. Resultats semblants han estat obtinguts per Pegoretti *et al.*, passant de longituds de FV de 4,5 mm a 0,55 mm en el primer procés de transformació [Pegoretti, 2004].

4.2.5.3 Efectes en les propietats

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de fluïdesa (MFI) en funció del nombre de processos successius de transformació.

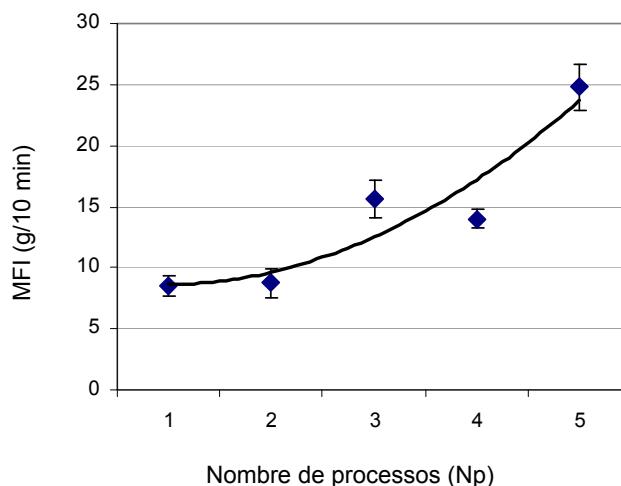


Figura 4.2-36: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) del PET-A en funció del nombre de processos successius de transformació.

A la figura 4.2-37 s'observa que els valors de MFI augmenten en funció del nombre de processos successius de transformació. Després de cinc processos, el valor de MFI de PET-A5 triplica el valor de PET-A1. La tendència de l'augment de la fluïdesa es pot aproximar amb una regressió quadràtica, l'equació de la qual és:

$$\text{MFI} = 0,0906 \cdot \text{Np}^2 - 0,166 \cdot \text{Np} + 0,9344 \quad (R^2 = 0,876) \quad (\text{Eq. 4.2-01})$$

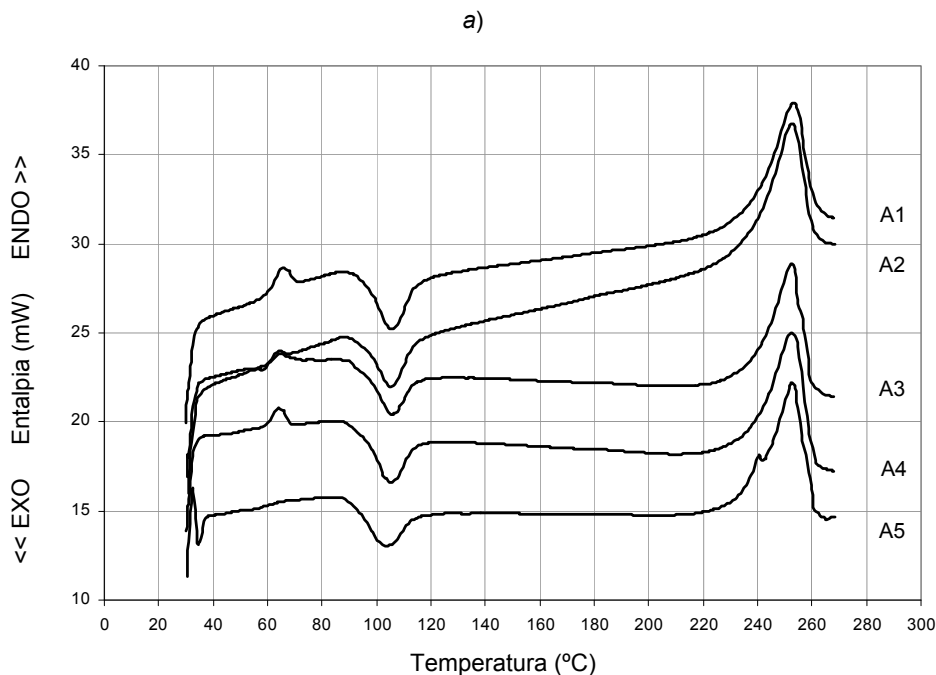
L'increment de la fluïdesa pot ser degut a la degradació del material a mesura que s'acumulen els processos de transformació. Es produeix probablement una escissió en les cadenes de la matriu polimèrica, amb la consegüent disminució del pes molecular, així com una disminució de la longitud de les fibres de vidre.

En un estudi realitzat amb un material PP carregat amb 20% de fibra de vidre [Bernardo, 1996b], es va observar un increment de la fluïdesa més pronunciat que el material sense càrregues. Per tant, es pot pensar que l'acció de les fibres de vidre accentua el trencament de les cadenes polimèriques, ja que fan augmentar la viscositat de la mescla i per tant l'escalfament del material.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'anàlisi de calorimetria diferencial de rastreig (DSC) en funció del nombre de processos successius de transformació, per analitzar els canvis en l'estructura cristal·lina.

Les mostres de material analitzades per DSC provenen de les provetes obtingudes per injecció, que han estat sotmeses a un ràpid refredament en el motlle d'injecció a temperatura ambient i submergides en aigua a 0 °C.

Les gràfiques de la figura 4.2-38 mostren els termogrames del primer cicle d'escalfament i el cicle de refredament, respectivament, tots dos a 10 °C/min, dels materials PET-A1, -A2, -A3, -A4 i -A5.



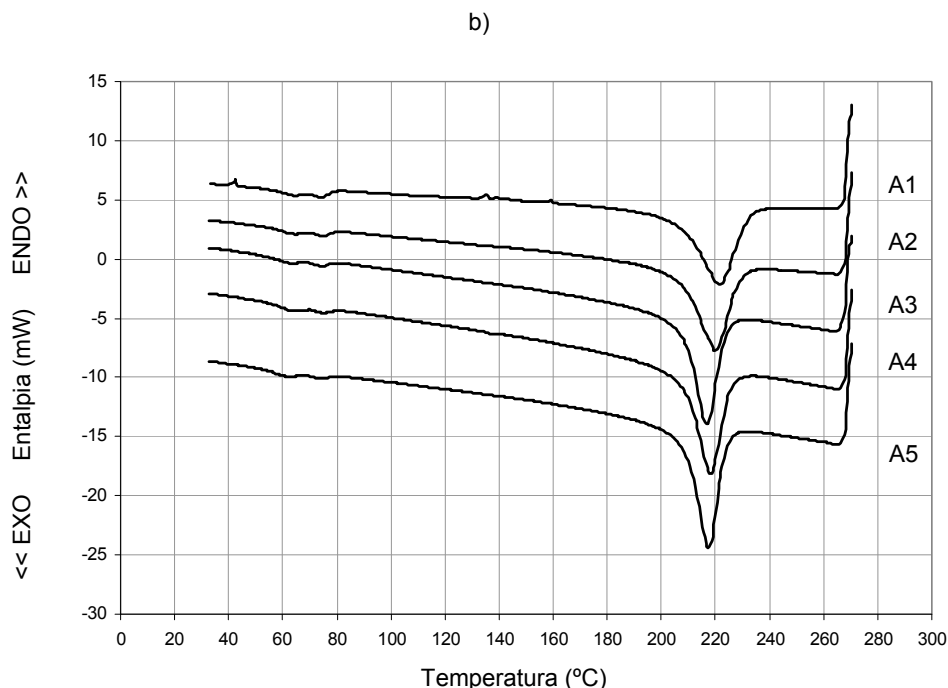


Figura 4.2-37: Termogrames dels materials PET-A1, PET-A2, PET-A3, PET-A4 i PET-A5.
 a) Cicle d'escalfament lent. Velocitat: 10 °C/min,
 b) Cicle de refredament lent. Velocitat: 10 °C/min.

A les gràfiques de la figura 4.2-38 s'observa el següent:

- Presència d'un segon pic per al material PET-A5, que podria indicar una variació en la mida dels cristalls (gràfica a).
- Pèrdua d'intensitat i eixamplament del pic de recristal·lització en funció del nombre de processos, en el cas de l'escalfament lent (gràfica a) i el contrari, en el cas del refredament lent (gràfica b). Aquest comportament suggereix que s'accentua un efecte nucleant amb el nombre de processos successius de transformació [Sánchez, 2003].

Els valors obtinguts de l'anàlisi dels termogrames anteriors es presenten a la taula 4.2-11.

Taula 4.2-11: Propietats calorimètriques determinades a partir dels termogrames dels materials PET-A1, PET-A2, PET-A3, PET-A4 i PET-A5.

MATERIAL	T_g (°C)	T_r (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	χ_f (%)
PET-A1	60,0 ± 1,0	106,0 ± 0,6	252,6 ± 0,4	221,2 ± 0,1	17,2 ± 0,5
PET-A2	58,6 ± 2,4	105,6 ± 0,1	252,6 ± 0,3	219,3 ± 0,8	18,5 ± 0,3
PET-A3	58,7 ± 0,8	105,3 ± 0,5	252,8 ± 0,0	216,9 ± 0,5	18,1 ± 0,0
PET-A4	58,7 ± 0,1	105,1 ± 0,2	253,1 ± 0,5	218,2 ± 0,5	19,7 ± 0,4
PET-A5	58,1 ± 0,1	103,7 ± 0,0	252,9 ± 0,0	217,3 ± 0,0	19,4 ± 0,5

A la taula 4.2-11, s'observa el següent:

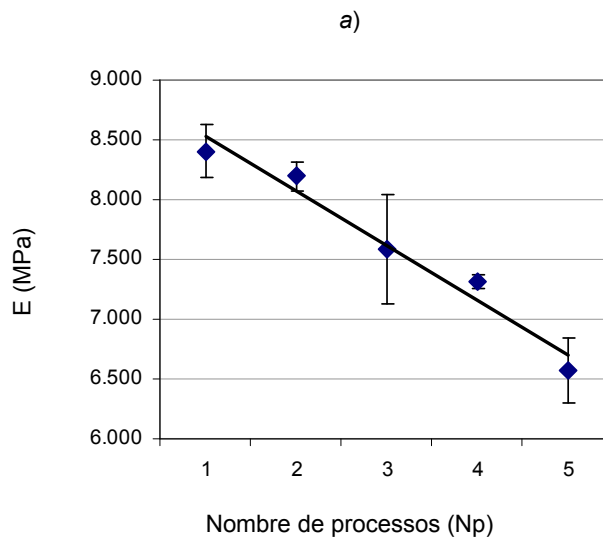
- La temperatura de transició vítria (T_g) i la temperatura de recristal·lització (T_r) disminueixen lleugerament amb el nombre de processos de transformació.
- La temperatura de fusió (T_f) no varia en funció dels processos
- La cristal·linitat (χ_m) augmenta lleugerament.

La disminució de la T_g indica que la degradació produïda fa disminuir la viscositat del polímer.

La ruptura de les cadenes polimèriques amb el nombre de processos successius millora la mobilitat de les cadenes i el seu empaquetament, cosa que fa augmentar la mida dels cristàl·lits [Silva Spinacé, 2001].

Altres autors [Tzankova, 2001] han atribuït l'augment de la cristal·linitat principalment a l'acció de les fibres de vidre, que, en trencar-se per les forces de cisallament durant els processos successius, augmenten les terminacions de fibres de vidre que actuen com a punts de nucleació de cristàl·lits.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de tracció en funció del nombre de processos successius de transformació.



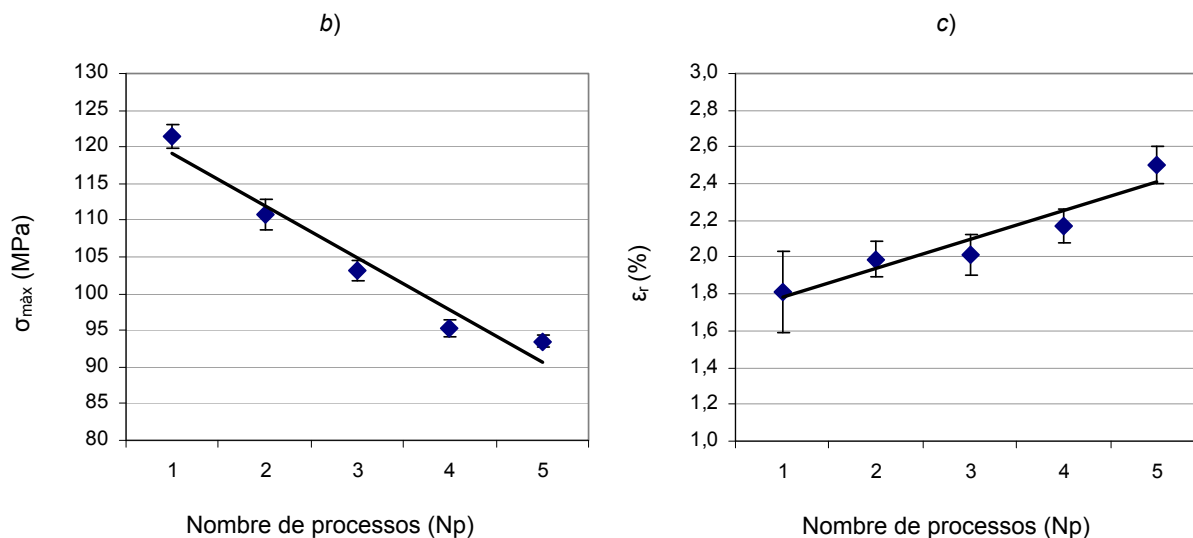


Figura 4.2-38: Variació de les propietats de tracció del PET-A en funció del nombre de processos successius de transformació.

- a) Mòdul de Young (E),
 b) Tensió màxima ($\sigma_{m\grave{a}x}$),
 c) Deformació a la ruptura (ϵ_r).

A les gràfiques de la figura 4.2-39 s'observa que:

- Les propietats E i $\sigma_{m\grave{a}x}$ disminueixen linealment, del 1r al 5è procés, un 28 % i un 30 %, respectivament, mentre que ϵ_r augmenta linealment un 28 %. Les equacions de les regressions lineals es mostren a continuació:

$$E = -455,2 \cdot Np + 8979,8 \quad (R^2 = 0,9676) \quad (\text{Eq. 4.2-02})$$

$$\sigma_{m\grave{a}x} = -7,14 \cdot Np + 126,26 \quad (R^2 = 0,9543) \quad (\text{Eq. 4.2-03})$$

$$\epsilon_r = 0,156 \cdot Np + 1,628 \quad (R^2 = 0,9043) \quad (\text{Eq. 4.2-04})$$

El mòdul de Young disminueix en funció dels processos successius de transformació a causa de la disminució del pes molecular de la matriu polimèrica i el trencament de les fibres de vidre, amb la conseqüència que els materials obtinguts són menys rígids. La reducció del quocient longitud-diàmetre de la FV millora la mobilitat molecular de les cadenes i, per tant, la seva ductilitat, que es posa de manifest per l'augment lineal de la tensió a la ruptura. Amb el trencament de les fibres de vidre augmenta la superfície específica de la càrrega inorgànica, amb una disminució de l'adhesió amb la matriu, cosa que comporta una disminució de la tensió màxima.

En un estudi recent realitzat sobre PP es va observar un augment de la rigidesa del material amb processos successius de transformació, atribuït a l'augment de la cristal·linitat del material [Aurrekoetxea, 2003]. En aquest cas, tot i l'augment de la cristal·linitat, posat en evidència en l'anàlisi de calorimetria diferencial de rastreig, predomina l'efecte del trencament de les fibres de vidre, amb el resultat d'una disminució de la rigidesa del material.

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig d'impacte en funció del nombre de processos successius de transformació.

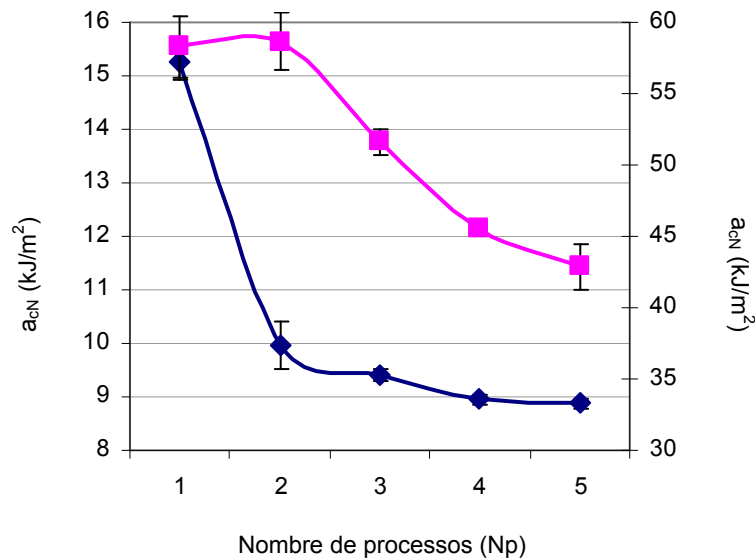


Figura 4.2-39: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) del PET-A en funció del nombre de processos successius de transformació.

- ◆ Eix de l'esquerra: provetes entallades 1,25 mm.
- Eix de la dreta: provetes no entallades.

L'eix esquerre de la figura 4.2-40 mostra l'energia necessària per propagar l'esquerda com a conseqüència de l'impacte aplicat sobre les provetes entallades. Aquesta energia mostra una pronunciada disminució (35 %) entre el 1r i el 2n procés de transformació, que s'estabilitza en els processos successius (11 % de disminució entre el 2n i el 5è procés). L'eix dret de la figura mostra l'energia necessària per iniciar una esquerda com a conseqüència de l'impacte aplicat sobre provetes no entallades. En aquest cas, l'energia es manté invariànt fins al 2n procés i disminueix progressivament fins a assolir una disminució del 27 % en el 5è procés de transformació. Aquesta disminució es pot explicar per la ruptura de les fibres de vidre i la introducció d'heterogeneïtats a partir de la FV que poden actuar com a iniciador d'esquerda.

Aquests comportaments indiquen que les energies necessàries per iniciar i propagar l'esquerda són afectades per la degradació del material, tot i que de manera diferent. Resultats semblants es van obtenir amb el material PBT [Aróstegui, 1998].

Com s'ha pogut comprovar en altres estudis sobre el reciclatge de materials plàstics carregats amb fibres de vidre, la resistència a l'impacte és una de les propietats més sensibles quan s'apliquen processos successius de transformació. Tanmateix, els resultats obtinguts es contradiuen aparentment amb l'augment de la deformació observat en els assaigs de tracció. En un estudi realitzat amb un material poliamida 6 carregat amb fibres de vidre, s'observava un augment de la resistència a l'impacte atribuït a la millor mobilitat de les cadenes, afavorida per la reducció de la longitud de les fibres [Pedroso, 1999].

A continuació es presenten i es discuteixen els resultats de l'assaig de temperatura de flexió sota càrrega HDT en funció del nombre de processos successius de transformació.

Es determina la temperatura HDT dels dos materials extrems (PET-A1 i PET-A5) per observar la influència dels processos en la resistència a flexió a temperatura (esforç que podria experimentar la peça en la seva vida útil). A la taula 4.2-12 es presenten els resultats.

Taula 4.2-12: Temperatura de flexió sota càrrega (T_{HDT}) dels materials PET-A1 i PET-A5.

MATERIAL	PET-A1	PET-A5
T_{HDT} (°C)	213 ± 2	127 ± 1

A la taula 4.2-12 s'observa que la temperatura HDT disminueix un 40 % després de cinc processos de transformació successius.

4.2.5.4 Resum

Després de cinc processos successius de transformació, segons l'assaig d'IR, s'aprecia un procés de degradació oxidativa del PET carregat amb un 30 % de FV. L'anàlisi per DSC mostra un lleuger augment de la cristallinitat.

L'augment quadràtic de la fluïdesa i la proporció creixent de grups carboxils en funció del processos de transformació indiquen que el mecanisme predominant de degradació en la matriu polimèrica és la ruptura de cadenes per esforços termomecànics i termooxidatius.

Les propietats de tracció mostren una disminució lineal del mòdul de Young i de la tensió màxima. La temperatura HDT queda molt afectada pel trencament de les cadenes entre el primer i el cinquè procés d'injecció. Aquest comportament mostra la importància que té el trencament de les fibres de vidre en la pèrdua de rigidesa del material, ja que predomina sobre l'increment de la fase cristal·lina de la matriu polimèrica.

Tot i l'aparent augment de la ductilitat, representat per un augment lineal de la deformació a la ruptura, la resistència a l'impacte amb provetes entallades mostra una forta disminució a partir del 2n procés de transformació. La disminució d'aquesta propietat amb provetes no entallades es produeix a partir del 3r procés i ho fa de manera menys pronunciada, cosa que indica que la degradació del material afecta més intensament l'energia de nucleació de l'esquerda que l'energia necessària per propagar-la.

4.2.6 Discussió general sobre l'estudi del PET

La utilització del PET reciclat procedent de la recollida selectiva de residus d'ampolles postconsum per a aplicacions tecnològiques requereix un cert nivell de prestacions. Les exigències més importants són la fluïdesa i el comportament a la flama, principalment per a aplicacions en el sector de l'electrònica de consum. Per aconseguir-ho, s'ha fet l'estudi de millora de les propietats del PET reciclat.

En primer lloc, s'ha fet una recerca de proveïdors de material reciclat. La qualitat del PET reciclat varia molt d'un proveïdor a un altre. Cal fer una anàlisi dels materials de partida per determinar el material més adequat. El procés de rentatge i assecatge del material de partida es mostra clau.

En el procés de combustió del PET, el degoteig evita que la proveta es mantingui encesa, però es mostra com un dels principals impediments per assolir la categoria V0 de la norma UL94.

Afegint microesferes de vidre al PETR no s'aconsegueix evitar el degoteig. La millor manera d'evitar el degoteig durant l'assaig de flama és a través de l'addició de fibres de vidre llargues i tractades amb un agent d'acoblament. S'obté una estructura compacta després de l'assaig de cendres.

Els ignífugants comercials a base de fòsfor disminueixen la viscositat del PET, amb la qual cosa augmenta així l'efecte de degoteig. També fan disminuir la resistència a l'impacte, però no afecten de manera significativa les altres propietats mecàniques.

S'ha pogut aconseguir una formulació de PET amb un comportament a la flama V0 lliure d'halogen, mitjançant una combinació d'un ignífugant a base de fòsfor i fibres de vidre.

En la formulació obtinguda, la incorporació d'un ignífugant a base de fòsfor no mostra una influència important en les propietats mecàniques ni en el procés d'injecció. La temperatura HDT és la propietat limitant en la incorporació de l'ignífugant, però no és un impediment per aplicar-lo en components d'electrònica de consum.

La presència de fibres de vidre incrementa la viscositat de la mescla en estat fos. L'elevada viscositat comporta que durant el procés de transformació el material experimenti una més gran sol·licitació mecànica (cisalla), amb el consegüent augment de la degradació. D'altra banda, les fibres de vidre tendeixen a trencar-se durant el procés de transformació i condueixen a una davallada de les propietats mecàniques. Les propietats de tracció disminueixen linealment i les propietats que més queden afectades són la resistència a l'impacte i la temperatura de flexió sota càrrega. El trencament de les fibres de vidre és el factor que influeix més en la disminució de les propietats.

5 CONCLUSIONS

5.1 Conclusions

A continuació s'exposen les conclusions més rellevants d'aquesta tesi:

1. El sector del reciclatge de plàstics a Espanya es troba en ple desenvolupament i mostra un futur molt prometedor. La millora en la qualitat i la quantitat dels materials reciclats dependrà de les millores en les tècniques de recollida selectiva, del tractament dels residus, dels incentius legals a l'ús de materials reciclats i de la conscienciació social de la població.
2. L'objectiu principal d'aquest treball de recerca ha estat la millora de coneixements sobre les possibilitats d'utilització de plàstics reciclats per a aplicacions tecnològiques. Els casos d'aplicacions per a components d'electrònica de consum s'han mostrat viables i han tingut una aplicació pràctica en la indústria.
3. La utilització de plàstics reciclats per a aplicacions tecnològiques requereix uns criteris de qualitat molt elevats. Entre les exigències més importants es troben les propietats d'impacte, la fluïdesa i el comportament a la flama, especialment per a aplicacions en el sector de l'electrònica de consum. Per aquest motiu, s'han estudiat i millorat les propietats d'uns materials reciclats per substituir materials verges.

Les conclusions de l'estudi de la viabilitat de substitució dels materials verges HIPS i PPE/HIPS pels mateixos materials d'origen reciclat procedents de residus industrials són les següents:

4. La selecció d'un material HIPS reciclat per substituir el material verge no es pot fer seguint únicament l'estudi comparatiu de l'estructura i la morfologia. Cal fer un estudi comparatiu de les propietats mecàniques principals.
5. L'estudi de la variació de propietats de mescles amb diferents proporcions de material verge i reciclat mostra l'aparició de mínims en els valors de les propietats per a les formulacions amb proporcions més semblants de material verge i reciclat (50/50 %). Aquests podrien ser fruit d'una certa incompatibilitat.
6. L'estudi de la influència de processos successius de transformació sobre les propietats mostra que fins a quatre processos no s'aprecien davallades importants en les propietats dels materials estudiats. En el cas del PPE/HIPS, la resistència a l'impacte és la propietat que presenta la disminució més gran.
7. L'addició d'un ignífugant a base de fòsfor i lliure d'halògens permet aconseguir que les mescles HIPS+PPE tinguin un comportament a la flama de categoria V0. S'ha determinat el percentatge mínim d'ignífugant per arribar a aquest comportament.

8. L'addició d'un ignifugant a base de fòsfor provoca un elevat augment de la fluïdesa i una davallada generalitzada de les propietats mecàniques. Per sobre d'un determinat contingut en ignifugant, el material deixa de complir les especificacions necessàries per a l'ús del material en components d'electrònica de consum.

Les conclusions de l'estudi de la viabilitat de substitució dels materials verges HIPS i PPE/HIPS pel material reciclat PET procedent de la recollida selectiva d'envasos de begudes postconsum, són les següents:

9. La qualitat del PET reciclat varia molt d'un proveïdor a un altre. Cal fer una anàlisi dels materials de partida per determinar el material més adequat. El procés de tractament previ del material de partida (rentatge i assecatge) es mostra clau.
10. S'ha pogut aconseguir una formulació de PET amb un comportament a la flama de categoria V0 lliure d'halogen mitjançant una combinació d'un ignifugant a base de fòsfor i fibres de vidre. La incorporació d'un ignifugant a base de fòsfor no mostra una influència important en les propietats mecàniques ni en el procés d'injecció. La temperatura HDT és la propietat limitant en la incorporació de l'ignifugant, però no és un impediment per aplicar-lo en components d'electrònica de consum.
11. Respecte a l'estudi de la influència de processos successius de transformació, la presència de fibres de vidre incrementa la viscositat de la mescla en estat fos. L'elevada viscositat comporta que durant el procés de transformació el material experimenti una més gran sol·licitació mecànica, amb el consegüent augment de la degradació. D'altra banda, les fibres de vidre tendeixen a trencar-se durant el procés de transformació i condueixen a una davallada de les propietats mecàniques. Les propietats de tracció disminueixen linealment amb el nombre de processos successius i les propietats que més queden afectades són la resistència a l'impacte i la temperatura de flexió sota càrrega. El trencament de les fibres de vidre és el factor que influeix més en la disminució de les propietats.
12. Els resultats de l'estudi han permès la fabricació a nivell industrial de components d'electrònica a base de PET reciclat.

5.2 Línies de treball futures

A continuació es descriuen les línies de treball futures suggerides per tal de donar continuïtat als treballs realitzats en aquesta tesi:

- Estudiar la incorporació d'altres agents ignífugants, com ara l'hidròxid de magnesi, el nitrogen, etc., amb l'objectiu de reduir la proporció de fòsfor i fer més viable econòmicament les formulacions amb matriu de PET reciclat.
- Augmentar la viscositat del PET reciclat mitjançant un increment del pes molecular per tècniques d'extrusió reactiva amb l'ús d'additius específics, allargadors de cadenes, i estudiar-ne la influència sobre les propietats mecàniques i el comportament a la flama.
- Introduir les tècniques d'envelliment per estudiar la seva influència en la reciclabilitat dels materials. En l'historial tèrmic i de degradació d'un material intervenen, a més dels processos de transformació en la fase de producció, els processos de degradació deguts a l'envelliment en la vida útil del material.

6 REFERÈNCIES

Referències

- [Akzo Nobel, 2001a] Akzo Nobel, "RDP", Especificacions tècniques, 2001.
- [Akzo Nobel, 2001b] Akzo Nobel, "BDP", Especificacions tècniques, 2001.
- [Albano, 1998a] Albano C., Sánchez G., Ismayel A., "Recycling of polyolefins: PART 1: blends of two polymers", *Journal of Material Science – Pure Appl.Chem.*, A35, 7&8, 1349-1361, 1998.
- [Albano, 1998b] Albano C., La Rocca L., Aparicio C., "Recycling of polyolefins: PART 2: blends of several polymers", *Journal of Material Science – Pure Appl.Chem.*, A35, 7&8, 1363-1373, 1998.
- [Albright, 1998] Albright & Wilson, "Antiblaze® 1045 Flame retardant", Especificacions tècniques, 1998.
- [ANARPLA, 2001] Asociación Nacional de Recicladores de Plástico (ANARPLA), "Generación, reciclado y mercados de los residuos plásticos en España", 2001.
- [ANARPLA, 2005] Asociación Nacional de Recicladores de Plástico (ANARPLA), Boletín 04/2005.
- [Anna, 2002] Anna P., Marosi G., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., "Intumescent flame retardant systems of modified rheology", *Polymer Degradation and Stability*, 77, 2, 243-247, 2002.
- [APC, 2005] American Plastics Council (APC), www.plasticsresource.com/recycling, 2005.
- [APME, 2004] Association of Plastics Manufacturers (APME), "An analysis of plastics consumption and recovery in Europe", 2004.
- [Arencón, 2002] Arencón D., "Efectos de la incorporación de polietilentereftalato sobre la estructura y propiedades mecánicas de materiales compuestos polipropileno-vidrio", Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 2002.
- [Aroguz, 2000] Aroguz A. Z, Baysal B. M., "Thermal, Mechanical, and Morphological Characterization Studies of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Blends with Polystyrene and Brominated Polystyrene", *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 225-231, 2000.

- [Aróstegui, 1998] Aróstegui A., Gaztelumendi M., Nazábal J., "Reprocessing effects on the structure and mechanical properties of poly(butylene terephthalate)", *Plastics Recycling*, 3, 2, 85-91, 1998.
- [Aseeva, 1985] Aseeva, R. M., "Combustion of polymers materials", Hanser, 1985.
- [ASTM D-256] ASTM D256-93, "Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics", American Society for Testing and Materials, 1993.
- [ASTM D-638] ASTM D638M-91a, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metrics)", American Society for Testing and Materials, 1991.
- [ASTM D-647] ASTM D647, "Rec. Practice of Design of Molds for Test Specimens of Plastics Molding Materials", American Society for Testing and Materials, 1969.
- [ASTM D-790] ASTM D790M-93, "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials (Metrics)", American Society for Testing and Materials, 1993.
- [Aurrekoetxea, 2003] Aurrekoetxea J., "Efecto del reciclaje sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a fractura del polipropileno isotáctico", tesi doctoral, Universidad de Mondragón, 2003.
- [Awaja, 2005] Awaja F., Pavel D., "Recycling of PET", *European Polymer Journal*, 41, 1453-1477, 2005.
- [Balabanovich, 2003] Balabanovich A. I., Engelmann J., "Fire retardant and charring effect of poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) in poly(butylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, 79, 85-92, 2003.
- [Barrales, 1998] Barrales-Rienda J. M., "Aditivos retardantes de la llama (ignifugantes)", *Revista de Plásticos Modernos*, 75, 503-515, 1998.
- [Bellamy, 1975] Bellamy L. J., "Organo-phosphorus compounds", in "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Nova York, 347-359, 1975.
- [Bernardo, 1996a] Bernardo C. A., Cunha A. M., Oliveira M. J., "An algorithm for predicting the properties of products incorporating recycled polymers", *Advances in Polymer Technology*, 15, 3, 215-221, 1996.
- [Bernardo, 1996b] Bernardo C. A., Cunha A. M., Oliveira M. J., "The recycling of thermoplastics : Prediction of the properties of mixtures of virgin and reprocessed polyolefins", *Polymer Engineering & Science*, 34, 4, 511-519, 1996. Op. cit. [La Mantia, 2002].
- [Bisio, 1995] Bisio A., Xanthos M., "How to manage plastics waste: technology and market opportunities", Hanser, 1995.
- [Blumschein, 1992] Blumschein H.W., "Properties and applications of recycled polyethylene terephthalate", in Brandrup J., "Recycling and recovery of plastics", Hanser, 1992.

- [Boscoletto, 1994] Boscoletto A. B., Checchin M., Tavan M., Camino G., Costa L., Luda M. P., "Combustion and Fire Retardance of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) – High-Impact Polystyrene Blends. I. Morphological Aspects", *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 121-129, 1994.
- [Boscoletto, 1998] Boscoletto A. B., Checchin M., Milan L., Pannochia P., Tavan M., Camino G., Luda M. P., "Combustion and Fire Retardance of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) – High-Impact Polystyrene Blends. II. Chemical Aspects", *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 2231-2240, 1998.
- [Brandrup, 1995] Brandrup J., "Recycling and recovery of plastics", Hanser, Múnic, 1995.
- [Brennan, 2001] Brennan L. B., Isaac D. H., Arnold J. C., "Recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene and High-Impact Polystyrene from Waste Computer Equipment", *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 572-578, 2001.
- [Brown, 1986] Brown C. E., Smukalla J., Wilkie C. A., "Inhibition by Red Phosphorus of Unimolecular Thermal Chain-Scission in Poly(Methyl Methacrylate): Investigation by NMR, FT-IR and Laser Desorption/Fourier Transform Mass Spectroscopy", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 24, 1297-1311, 1986.
- [Brydson, 2000] Brydson J. A., "Plastics materials", 7a ed, ed. Butterworth-Heinemann, 2000.
- [Bürkle, 1995] Bürkle E., Karlinger P., "Problems specific to the injection moulding of reciclates", in [Brandrup, 1995].
- [Carpentier, 2001a] Carpentier F., Le Bras M., Delobel R., Bourbigot S., "Intumescence for flame retardancy (part I)", www.specialchem.com, 2001.
- [Carpentier, 2001b] Carpentier F., Le Bras M., Delobel R., Bourbigot S., "Halogen-free fire retardancy: Overview and new approaches (Part II)", www.specialchem.com, 2001.
- [Casu, 1998] Casu A., Camino G., Giorgi M. De, Flath D., Laudi A., Morone V., "Effect of Glass Fibres and Fire Retardant on the Combustion Behaviour of Composites, Glass Fibres-Poly(butylene terephthalate)", *Fire and Materials*, 22, 7-14, 1998.
- [CCR, 2005] Centre Català del Reciclatge (CCR), www.arc-cat.net/ca/ccr, 2005.
- [CEN, 2006] European Committee for Standardization, "prCEN/TR 15353 - Guidelines for the development of standards for recycled plastics", Pendent d'aprovació, 2006.
- [CEP, 2005] Centro Español de Plásticos, "El sector de los plásticos", 2005.
- [Chang, 1996] Chang S. J., "The thermal degradation of phosphorus-containing copolyesters", *Polymer Degradation and Stability*, 54, 365, 1996.

- [Chang, 1998] Chang S. J., Chang F. C., "Characterization for blends of phosphorus-containing copolyester with poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Engineering and Science*, 38, 1471-1481, 1998.
- [Cicloplast, 2003] Cicloplast, "Los plásticos en España, un sector comprometido con el desarrollo sostenible", Cicloplast, 2003.
- [Clariant, 2000] Clariant Additives, "Exolit® OP 910", Especificacions tècniques, 2000.
- [Daubeny, 1954] Daubeny R. P., Bunn C. W., Brown C. J., "The crystal structure of polyethylene terephthalate", *Proc. Roy. Soc., A* 226, 531, 1954.
- [Dominghaus, 1993] Dominghaus H., "Plastics for engineers", 3a ed., Hanser, 1993.
- [Eguiazábal, 1989] Eguiazábal J. I., Nazábal J., "Effect of reprocessing on the properties of bisphenol-A polycarbonate", *European Polymer Journal*, 25, 391-393, 1989.
- [Eguiazábal, 1990] Eguiazábal J. I., Nazábal J., "Reprocessing polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: influence on physical properties", *Polymer Engineering and Science*, 30, 9, 527-531, 1990.
- [Eguiazábal, 1995] Eguiazábal J. I., Nazábal, J., "Influence of reprocessing on the mechanics properties of commercial polymers", in "Handbook of advanced materials testing", Ed. N. P. Cheremisinoff, Marcel Dekker, Nova York, 871-881, 1995.
- [Ehrig, 1992] Ehrig R. J., "Plastics Recycling - Products and processes", Hanser, Munic, 1992.
- [Fann, 1996] Fann D. M., Huang S. K., Lee J. Y., "DSC Studies on the Crystallization Characteristics of Poly(Ethylene Terephthalate) for Blown Molding Applications", *Polymer Engineering and Science*, 38, 2, 265-273, 1996.
- [Frost, 2001] Frost & Sullivan, "Legislation and regulations to transform European flame retardant market", *Plastics Additives & Compounding*, Dec 6, 2001.
- [Glächter, 1993] Glächter R., Müller H., "Use of flame retardants in plastics" in "Plastics Additives Handbook", 4a ed., 1993.
- [Goodship, 2001] Goodship V., "Introduction to Plastic Recycling", Rapra Technology, 2001.
- [Granzow, 1976] Granzow A., Cannelongo J. F., "The Effect of Red Phosphorus on the Flammability of PET", *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 689-701, 1976.
- [Granzow, 1977] Granzow A., Ferrillo R. G., Wilson A., "The Effect of Elemental Red Phosphorus on the Thermal Degradation of PET", *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 1687-1697, 1977.

- [Granzow, 1978] Granzow A., "Flame Retardation by Phosphorus Compounds", *Accounts of Chemical Research*, 11, 5, 177-183, 1978.
- [Grassie, 1985] Grassie N., Scott G., "Polymer degradation and stabilisation", Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [Green, 1996] Green J., "Flame-retarding polymers", *Encyclopedia of Polymers*, 1996.
- [Hellerich, 1992] Hellerich H., "Guía de materiales plásticos. Propiedades, ensayos, parámetros", Hanser, 1992.
- [Hsieh, 2001] Hsieh C.Y., Liu Y.H., Wang C.S., "Non-halogen flame retardants for engineering plastics", NSC-90-2216-E-006-031, 2001.
- [Huang, 2001] Huang L., Gerber M., Lu J., Tonelli A. E., "Formation of a flame retardant-cyclodextrin inclusion compound and its application as a flame retardant for poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, 71, 279-284, 2001.
- [Inada, 2001] Inada K., Matsuda R., Fujiwara C., Nomura M., Tamon Y., Nishihara I., Takao T., Fujita T., "Identification of plastics by infrared adsorption using InGaAsP laser diode", *Resources Conservation and Recycling*, 33 (2), 131-146, 2001. Op. cit. [Parres, 2005].
- [Inagaki, 1997] Inagaki Y., Kuromiya M., Noguchi T., Watanabe H., "Modification of plastic wastes from electrical products", *IEEE*, 121-124, 1997.
- [Institut Cerdà, 2003] Institut Cerdà, "Estado del mercado del reciclaje de los plásticos, la materia orgánica y los residuos de la construcción y la demolición", Barcelona, 2003.
- [Jou, 2001] Jou W. S., Chen K. N., Chao D. Y., Lin C. Y., Yeh J. T., "Flame retardant and dielectric properties of glass fibre reinforced nylon-66 filled with red phosphorus", *Polymer Degradation and Stability*, 74, 239-245, 2001.
- [Jouan, 1991] Jouan X., Gardette J. L., "Photooxidation of ABS of long-wavelengths" *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 29, 685, 1991. Op. cit. [Parres, 2005].
- [Jouan, 1992] Jouan X., Gardette J. L., "Photo-oxidation of ABS: Part 2—Origin of the photodiscoloration on irradiation at long wavelengths", *Polymer Degradation and Stability*, 36, 91, 1992. Op. cit. [Parres, 2005].
- [Kalfoglou, 1979] Kalfoglou N. K., Chaffey C. E., "Effects of extrusion on the structure and properties of high-impact polystyrene", *Polymer Engineering and Science*, 19, 552, 1979. Op. cit. [Eguiazábal, 1995].
- [Karger-Kocsis, 2005] Karger-Kocsis J., "Recycling options for Post-Consumer PET and PET-Containing wastes by Melt Blending", *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, Wiley-VCH, 1291-1304, 2005.
- [Katime, 1995] Katime I., Quintana J. R., Price C., "Influence of the microstructural morphology on the mechanical properties of high-impact polystyrene", *Materials Letters*, 22, 297-301, 1995.

- [Kim, 2001] Kim Y. H., Jang J., Song K. G., Lee E. S., Ko S. W., "Durable Flame-Retardant Treatment of Polyethylene Terephthalate (PET) and PET/Cotton Blend Using Dichlorotribromophenyl Phosphate as New Flame Retardant for Polyester", *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 793-799, 2001.
- [Kinloch, 1995] Kinloch, A. J., Young R. J., "Fracture behaviour of polymers", Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [La Mantia, 1997] La Mantia F. P., Scaffaro R., "Reprocessing of polyethylene terephthalate and characterisation of monopolymer blends of virgin and recycled polymers", *Plastics Recycling*, 3, 3, 209-215, 1997.
- [La Mantia, 2002] La Mantia F. P., "Handbook of Plastics Recycling", Rapra Technology, 2002.
- [La Mantia, 2003] La Mantia F. P., "Effect of fillers on the properties of recycled polymers", *Macromolecular Symposia*, 194, 101-110, 2003.
- [Langerak, 1997] Langerak E., "To shred or to disassemble? Recycling of plastics in mass consumer goods", *IEEE*, 63-68, 1997.
- [Laoutid, 2003] Laoutid F., "Developpement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le polyethylene terephthalate recyclé", *Tesi doctoral, Université Montpellier II*, 2003.
- [Lee, 2002] Lee J., Shin J., "Triboelectrostatic separation of PVC materials from mixed plastic for waste plastic", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19, 2, 267-272, 2002. Op. cit. [Parres, 2005].
- [Levchik, 1996] Levchik S. V., Levchik G. F., Balabanovich A. I., Camino G., Costa L., "Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behaviour of nylon 6 with added halogen-free fire retardants", *Polymer Degradation and Stability*, 54, 217-222, 1996.
- [Log, 1995] Log J. P., *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C35, 3, 531, 1995. Op. cit. [Laoutid, 2003].
- [Lusinchi, 1998] Lusinchi J. M., Pietrasanta Y., Robin J. J., Boutevin B., "Recycling of PET and PVC wastes", *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 4, 657-665, 1998.
- [Mancini, 1997] Mancini S. D., Zanin M., "Degradation of post-consumer PET during recycling by injection moulding", *Plastics Recycling*, 3, 3, 239-245, 1997.
- [Marrone, 1996a] Marrone M., La Mantia F. P., "Re-Stabilisation of recycled polypropylenes", *Polymer Recycling*, 2, 1, 17-26, 1996.
- [Marrone, 1996b] Marrone M., La Mantia F. P., "Monopolymers blends of virgin and recycled polypropylene", *Polymer Recycling*, 2, 9-15, 1996.

- [Martínez, 1995] Martínez J. M., Eguiazábal J. I., Nazábal J., "Influence of reprocessing and molecular weight on the properties of poly(ethylene terephthalate)", *J. Macromol. Sci. - Phys.*, B34, 1&2, 171-176, 1995.
- [MasPOCH, 1992] MasPOCH M. L., "Estudio de la fractura de materiales compuestos por una matriz de plástico y partículas elastoméricas", Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 1992.
- [MasPOCH, 2003] MasPOCH M. L., Ferrando H. E., Velasco J. I., "Characterisation of filled an recycled PA6", *Macromolecular Symposia*, 194, 295-303, 2003.
- [Mathot, 1993] Mathot V. B. F., "Calorimetry and thermal analysis of polymers", Hanser, 1993.
- [Maxwell, 1981] Maxwell M. A., Yee A. F., "The effect of strain rate on the toughening mechanisms of rubber-modified plastics", *Polymer Engineering and Science*, 21, 4, 205-211, 1981.
- [Meligi, 1997] Meligi G., Yoshii F., Sasaki T., Makuuchi K., Rabie A. M., Nishimoto S. I., "Accelerated degradability of polypropylene by blended rubber", *Polymer Degradation and Stability*, 57, 241, 1997. Op. cit. [Parres, 2005].
- [Michaeli, 1994] Michaeli W., Dassow J., "Recycling of ABS injection moulded housings after use", *Proceedings, ANTEC*, 2994-2997, 1994.
- [Michaeli, 1998] Michaeli W., Breyer K., "Polymer recycling - Status and perspectives", *Macromolecular Symposia*, 135, 83-96, 1998. Op. cit. [La Mantia, 2002].
- [Milgrom, 1992] Milgrom J., "Polyethylene Terephthalate (PET)" in "Plastics recycling – Products and processes", Ehrig R. J., Hanser, 1992.
- [Morgan, 1999] Morgan A. B., Tour J. M., "Synthesis and Testing of Nonhalogenated Alkyne/Phosphorus-Containing Polymer Additives: Potent Condensed-Phase Flame Retardant", *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 707-718, 1999.
- [Morhain, 2001] Morhain C., "Microestructura y propiedades mecánicas de compuestos de polipropileno con hidróxido de magnesio y aluminio moldeados por inyección", Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 2001.
- [Müller, 1987] Müller A. J., Feijoo J. L., Álvarez, M. E., Febles A. C., "The calorimetric and mechanical properties of virgin poly(ethylene terephthalate) from beverage bottles". *Polymer Engineering and Science*, 27, 11, 796-803, 1987.
- [Murashko, 1999] Murashko E. A., Levchik G. F., Levchik S. V., Bright D. A., Dashevsky S. "Fire-Retardant Action of Resorcinol Bis(diphenyl Phosphate) in PC-ABS Blend. II. Reactions in the Condensed Phase", 71, 1863-1872, 1999.
- [Nanasawa, 1996] Nanasawa A., "Polystyrene, High Impact" in "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press, 1996.
- [Nishihara, 1998] Nishihara H., Tanji S., Kanatani R., "Interactions between Phosphorus- and Nitrogen-Containing Flame Retardants", *Polymer Journal*, 30, 163-167, 1998.

- [Paci, 1999] Paci M., La Mantia F.P., "Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate", *Polymer Degradation and Stability*, 63, 11-14,1999.
- [Pal, 1991] Pal G., Macskasy H., "Plastics, their behaviour in fires", Elsevier, *Studies in Polymer Science*, 1991.
- [Papaspnyrides, 1996] Papaspnyrides C. D., Poulakis J. G. "Recycling, Plastics", *Encyclopedia of Polymers*, 7403-7419, 1996.
- [Parres, 2005] Parres F. J., "Investigación de las variables limitantes en la recuperación de residuos de poliestireno procedentes del sector envase", *Tesi doctoral, Universidad Politècnica de Valencia*, 2005.
- [Pawlak, 2000] Pawlak A., Pluta M., Morawiec J., Galeski A., Pracella M., "Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate)", *European Polymer Journal*, 36, 1875-1884, 2000.
- [Pedroso, 1999] Pedroso A. G., Mei L. H. I., Agnelli J. A. M., Rosa D. S., "Properties that characterize the propagation of cracks of recycled glass fiber reinforced polyamide 6", *Polymer Testing*, 18, 211-215, 1999.
- [Pegoretti, 2004] Pegoretti A., Penati A., "Recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibres composites: effects of hygrothermal aging on the thermo-mechanical behaviour", *Polymer*, 45, 7995-8004, 2004.
- [Peters, 1980] Peters E. N., Furtek A. B., Steinbert D. I., Kwiatkowski D. T., "Flame-retardant thermoplastics. II. Polystyrene/phenolic/red phosphorus synergism", *Journal of Fire Retardant Chemistry*, 7, 69, 1980.
- [Pittolo, 1986] Pittolo M., Burtford R. P., "Rubber-crumb modified polystyrene. Part 1: Tensile properties", *Journal of Materials Science*, 21, 1769-1764, 1986.
- [Powers, 1994] Powers R. G., Lasa I. R., Kessler R. J., "Recycled plastic panels and perforated scrap zinc sheets for corrosion protection of steel reinforcing bars in marine concrete structures", *Proceedings, ANTEC'94*, 1875-1878, 1994.
- [Quimidroga, 2002] Quimidroga S. A., *Especificacions tècniques*, 2002.
- [Rebeiz, 1995] Rebeiz K. S., Fowler D. W., "Structural use of polymer concrete made with resins based on recycled PET", *Materials and Design Technology ASME*, 71, 145-158, 1995.
- [Sammon, 2000] Sammon C., Yarwood J., Everall N., "An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films", *Polymer Degradation and Stability*, 67, 149-158, 2000.
- [Sánchez, 2003] Sánchez J. J., "Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A", *Tesi doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya*, 2003.
- [Sato, 2000] Sato M., Endo S., Araki Y., Matsuoka G., Gyobu S., Takeuchi H., "The flame-retardant polyester fiber: Improvement of hydrolysis resistance", *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 1134-1138, 2000.

- [Scaffaro, 2002] Scaffaro R., La Mantia F. P., "Virgin/Recycled Homopolymers Blends", in "Handbook of Plastics Recycling", La Mantia F. P., Rapra Technology, 2002.
- [Scheirs, 1998] Scheirs J., "Polymer Recycling", John Wiley & Sons, Nova York, 1998.
- [Schryver, 1999] Schryver D. De, Landry S. D., Reed J. S., "Latest developments on the flame retardancy of engineering thermoplastics - SAYTEX HP-7010 (brominated polystyrene) in glass filled engineering thermoplastics", *Polymer Degradation and Stability*, 64, 471-477, 1999.
- [Silva Spinacé, 2001] Silva Spinacé M. A., De Paoli M. A., "Characterization of Poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles", *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 20-25, 2001.
- [Song, 1995] Song J., Suck L., Moran M. L., "Recyclability of glass reinforced flame retardant impact polystyrene", *IEEE*, 138-144, 1995.
- [Sovitec, 1996] Sovitec Ibérica S. A., Especificacions tècniques, 1996.
- [Starkweather, 1983] Starkweather H. W., Zoller P., Jones G. A., "The Heat of Fusion of Poly(ethylene Terephthalate)", *Journal of Polymer Science*, 21, 295-299, 1983.
- [Tai, 2001] Tai C. M., Li R. K. Y., "Mechanical Properties of Flame Retardant Filled Polypropylene Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 2718-2728, 2001.
- [Takeda, 1997] Takeda K., Fumiko A., Masao K., Shigeki T., "Flame Retardancy and Rearrangement Reaction of Polyphenylene-ether/Polystyrene Alloy", *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1175-1183, 1997.
- [Tall, 1998] Tall S., Albertsson A., Karlsson S., "Recycling of mixed plastics fractions: mechanical properties of multicomponent extruded polyolefin blends using response surface methodology", *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 2381-2390, 1998.
- [Torres, 2000] Torres N., Robin J. J., Boutevin B., "Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding", *European Polymer Journal*, 36, 2075-2080, 2000.
- [Troitzsch, 1990] Troitzsch J., "International Plastics Flammability Handbook", Hanser, 1990.
- [Tzankova, 1997] Tzankova Dintcheva N., Jilov N., La Mantia, F. P., "Recycling of plastics from packaging", *Polymer Degradation and Stability*, 57, 191-203, 1997.
- [Tzankova, 2001] Tzankova Dintcheva N., La Mantia F. P., Trotta F., Luda M. P., Camino G., Paci M., Di Maio L., Acierno D., "Effects of filler type and processing apparatus on the properties of the recycled "light fraction" from municipal post-consumer plastics", *Polymers for Advanced Technologies*, 12, 552-560, 2001.

- [UL94, 1990] Underwriters' Laboratories, "Flammability tests" in "International Plastics Flammability Handbook", Troitzsch J., Hanser, 1990.
- [UNE, 1973] UNE (Norma Española), "Determinación del índice de fluidez de los materiales plásticos", UNE53-200, 1973.
- [UNE, 1976] UNE (Norma Española), "Determinación del contenido en cenizas de los materiales plásticos", UNE53-090, 1976.
- [UNE, 1978] UNE (Norma Española), "Determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat", UNE53-118, 1978.
- [UNE, 1979] UNE (Norma Española), "Determinación de la temperatura de flexión bajo carga", UNE53-075, 1979.
- [UNE, 2001] UNE (Norma Española), "Determinación del comportamiento al fuego mediante el índice de oxígeno", UNE-EN ISO, 4589-2, 2001.
- [Utracki, 1996] Utracki L. A., Ajji A., Dumoulin M. M., "Alloys and blends" in "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press, 1996.
- [Villalba, 2002] Villalba G., Segarra M., Fernández A. I., Chimenos J. M., Espiell F., "A proposal for quantifying the recyclability of materials", Resources, Conservation and Recyclability, 37, 39-53, 2002.
- [Wang, 1998] Wang C. S., Shieh J. Y., Sun Y. M., "Synthesis and Properties of Phosphorus Containing PET and PEN", Journal of Applied Polymer Science, 70, 1959-1964, 1998.
- [Wang, 1999] Wang C. S., Shieh J. Y., "Phosphorus containing PET and PEN by direct esterification", European Polymer Journal, 35, 1465-1472, 1999.
- [Wang, 2000] Wang L. S., Wang X. L., Yan G. L., "Synthesis, characterisation and flame retardance behavior of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide", Polymer Degradation and Stability, 69, 127-130, 2000.
- [Weber, 2000] Weber M., "Polymer blends: Materials with versatile properties", Macromolecular Symposia, 163, 235-250, 2000.
- [Wikipedia, 2007] Wikipedia, www.wikipedia.org, 2007.
- [Xu, 2002] Xu G., Qiao J., Kuswanti C., Koelling K., Stuart J. A., Lilly B., "Characterization of virgin and postconsumer blended high-impact polystyrene resins for injection molding", Journal of Applied Polymer Science, 84, 1-8, 2002.
- [Yeh, 1998] Yeh J. T., Hsieh S. H., Cheng Y. C., Yang M. J., Chen K. N., "Combustion and smoke emission properties of poly(ethylene terephthalate) filled with phosphorus and metallic oxides", Polymer Degradation and Stability, 61, 399-407, 1998.

- [Zarganis, 1998] Zarganis J., Hornberger L., "Performance characteristics of recycled versus new PET molded tensile bars", Proceedings, ANTEC, 2896-2900, 1998.

7 ANNEXOS

7.1 Publicacions derivades de la tesi

THE EFFECT OF GLASS FIBRE AND A PHOSPHORUS-CONTAINING FLAME RETARDANT ON THE FLAMMABILITY OF RECYCLED PET

Maspoch M. L., Ferrando H. E., Vega D., Gordillo A., Velasco J. I., Martínez A. B.

- Macromolecular Symposia, 221, 175-184, 2005

Abstract

The availability of scrap poly(ethylene terephthalate) (PET) from post-consumer bottles is increasing as the post-consumer collecting systems are becoming more usual in daily life. PET is well known as a high-performance engineering thermoplastic because of its good thermal stability, chemical resistance, and excellent mechanical properties. Many efforts have been carried out to use this material in housings of electronic applications. However, the flammability of PET is a shortcoming in some of these applications.

In this study, our attempt is to incorporate a non-halogenated flame retardant, in form of a phosphorus-containing compound, together with a commercial glass fibre grade to achieve UL94 test V-0 rating for PET. An investigation of thermal stability and flammability (HDT, UL94 V-test) and mechanical (tensile, flexural and impact tests) properties of glass fibre filled PET samples is reported as a function of fraction of flame retardant.

This work shows the influence of the filler content and the interfacial filler/matrix adhesion on the flame retardant and the mechanical properties.

TRANSFER OF TECHNOLOGY IN THE FIELD OF PLASTICS RECYCLING

Ferrando H. E., Gordillo A., Sánchez-Soto M., Martínez A. B., MasPOCH M. L.

- Proceedings, Engineering Education in Sustainable Development (EESD), Barcelona, 2004.

Abstract

The Centre Català del Plàstic (CCP) is a public R&D centre created in 1996 as a consortium whose members include the Generalitat de Catalunya (self-government of Catalonia), the Terrassa City Council, the Technical University of Catalonia (UPC) and the most representative associations from the plastics industrial sector. Several R&D and training activities are developed, for both the private companies and public bodies.

CCP, as a member of the Network of Centres for Supporting Innovation, is an important node of knowledge and technology transfer between university and private companies. During the recent years, environmental issues have been progressively introduced into research activities, as a request of the industrial sector, society and the university. By the end of 2001, the Department of Material Science and Metallurgic Engineering (UPC), to which belongs CCP's teaching and research staff, initiated its Greening Plan, and some months later, an Environment Management System (EMS) specifically designed for CCP began to operate in CCP. The EMS is aimed, not only to improve all impacts on environment related to CCP activities, but also to serve as an education tool for sustainable development to students and partners of the industrial sector.

In the last four years, CCP has widened its expertise in the field of plastics recycling and has transferred the results to the industrial sector. Recycling of polymeric materials is of fundamental importance because of environmental, economic and social factors, and in recent years has grown in a very impressive way. Concerning mechanical recycling of thermoplastics, studies are focused on the thermo-mechanical degradation processes appearing during recycling cycles with the result of a poor secondary material, regarding its properties. Main efforts have been carried out to use post-consumer recycled materials in technology applications such as TV components (scrap PET from post-consumer bottles), automotive parts (scrap PA6 from fibre grade production waste) and house building (scrap PVC from frames of doors and windows).

Results of this transfer of technology have lead to changes in production chains, the creation of new patents and the recognition of international awards from the industrial sector.

RECYCLED PET FOR THE SUBSTITUTION OF HIPS IN TV COMPONENTS

Ferrando H. E., Cribier J. F., Vega D., Bosch-Masgrau F., Sánchez-Soto M., MasPOCH M. L.

- Polymer Recycling, 6, 4, 1-6, 2001

Abstract

Three commercial PET (polyethylene terephthalate) recycled from post consumer sorted plastic bottles were studied to know their viability to substitute the current material, a HIPS (high impact polystyrene), used in the production of TV housings. In this paper an investigation of thermal and mechanical properties is reported and a comparison between all materials is performed. The limiting properties appear to be impact strength and softening temperature, but results show that the substitution of HIPS by PET could be possible.

The influence of two different additives was also investigated. Firstly a masterbatch to improve PET processability was studied but results did not show any improvement. Secondly a carbon black colorant was used with the consequence of an increase in crystallinity of the PET and hence a more brittle behaviour.

RECYCLED HIPS FOR TELEVISION COMPONENTS PRODUCTION

HIPS RECICLADO PARA LA FABRICACIÓN DE COMPONENTES DE TV

HIPS RECYCLE POUR LA FABRICATION DE COMPOSANTS DE TELEVISION

Ferrando H. E., Bianchetti L., Rodríguez F., Ferrer-Balas D., Maspoch M. L.

- Revista de Plásticos Modernos, 79, 527, 567-569, 2000
- Déchets, Sciences et Techniques, 19, 13-16, 2000

Abstract

The recycling of polymers can undergo thermomechanical degradation processes with the results of a poor secondary material, regarding its properties. In this paper an investigation of rheological and mechanical properties of three samples of HIPS (high impact polystyrene), one virgin and two different recycled, is reported as a function of the number of reprocessing operations and of the fraction of recycled material added to the virgin material.

Resumen

El reciclaje de polímeros puede conllevar procesos de degradación termomecánicas con el resultado de un material con peores propiedades. En este artículo se realiza un estudio de propiedades reológicas y mecánicas de tres muestras de HIPS (poliestireno de alto impacto), uno virgen y dos diferentes reciclados, en función del número de procesos de transformación sucesivos y de la fracción de material reciclado añadido al material virgen.

Résumé

Le recyclage des polymères implique souvent des procédés de dégradation thermomécaniques qui ont comme résultat un matériau qui a de pires propriétés. Dans cet article, une étude des propriétés rhéologiques et mécaniques est réalisée sur trois échantillons de HIPS (PS choc), un vierge et deux différents matériaux recyclés, en fonction du nombre de cycles successifs de recyclage et de la fraction de matériau recyclé ajouté au matériau vierge.

7.2 Nomenclatura

A continuació es presenta la nomenclatura emprada en aquesta tesi.

a_{cN}	Resistència a l'impacte
BDP	Bisfenol A bis-(difenilfosfat)
BR	Polibutadiè
C	Carboni
CCP	Centre Català del Plàstic
CM	Càrregues minerals
E	Mòdul de Young (mòdul d'elasticitat de tracció)
E_f	Mòdul de flexió (mòdul d'elasticitat de flexió)
EVA	Etilè vinil acetat
F	Força
FTIR	Infraroig per transformada de Fourier
FV	Fibres de vidre
g	Gram
GPC	Cromatografia de permeació per gel
h	Hora
H	Hidrogen
HDPE	Polietilè d'alta densitat
HDT	Temperatura de flexió sota càrrega (<i>heat distortion temperature</i>)
HIPS	Poliestirè antixoc (<i>high-impact polystyren</i>)
IG	Ignifugant
IR	Infraroig
J	Joule
KBr	Bromur potàssic
LOI	Índex d'oxigen límit (<i>limiting oxygen index</i>)

m	Metre
ME	Microesferes de vidre
MEB	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>
MER	Microscòpia electrònica de rastreig
MET	Microscòpia electrònica de transmissió
MFI	Índex de fluïdesa (<i>melt flow index</i>)
min	Minuts
MPa	Megapascal
N	Newton
NaCl	Clorur sòdic
Np	Nombre de processos de transformació
O ₂	Oxigen
OsO ₄	Tetraòxid d'osmi
°C	Grau centígrad
P	Fòsfor (<i>phosphorus</i>)
Pa	Pascal
PA6	Poliamida 6
PBT	Poli(tereftalat de butilè)
PC	Policarbonat
PEAD	Polietilè d'alta densitat
PET	Poli(tereftalat d'etilè)
PMMA	Poli(metil metacrilat)
PP	Polipropilè
PPE	Poli(èter de fenilè)
PPO	Poli(òxid de fenilè) (= PPE)
PS	Poliestirè
PVC	Policlorur de vinil

R	Radical
R+D	Recerca i desenvolupament
R^2	Coefficient de regressió lineal
RDP	Resorcinol bis-(difenil fosfat)
RSU	Residus sòlids urbans
s	Segon
t	Tona
T_c	Temperatura de cristal·lització
T_g	Temperatura de transició vítria
T_{HDT}	Temperatura de flexió sota càrrega (<i>heat distortion temperature</i>)
T_m	Temperatura de fusió
$t_{m\grave{a}x}$	Temps màxim de flama
T_r	Temperatura de recristal·lització
t_{total}	Temps total de flama
T_{Vicat}	Temperatura de reblaniment Vicat
UL94	Norma UL94 de comportament a la flama
v_c	Velocitat de combustió de l'assaig de LOI
X	Element halogen
ΔH_1	Calor emesa al medi durant la combustió d'un polímer
ΔH_2	Calor de reverberació durant la combustió d'un polímer
ΔT	Escalfament
ϵ	Deformació
$\epsilon_{m\grave{a}x}$	Deformació a la tensió màxima
ϵ_r	Deformació a la ruptura
ϵ_y	Deformació a la fluència
σ	Tensió
σ_f	Tensió de flexió

$\sigma_{\text{màx}}$	Tensió màxima
σ_r	Tensió a la ruptura
σ_y	Tensió a la fluència
χ_f	Grau de cristal·linitat en la fusió
χ_r	Grau de cristal·linitat en la recristal·litació
μm	Micra (10^{-6} m)

7.3 Llista de figures

Figura 0.3-01: Distribució de les partícules elastomèriques dels materials HIPS de partida per àrees en l'interval de 0 a $9 \mu\text{m}^2$	15
Figura 0.3-02: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor.....	16
Figura 0.3-03: Temps total de flama (t_{total}) de les formulacions de l'estudi d'optimització. Es representa el límit V0 ($t_{\text{total}} \leq 50 \text{ s}$). a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).....	17
Figura 1.2-01: Principi del cicle de combustió [Laoutid, 2003; Grassie, 1985].	53
Figura 1.2-02: Descripció esquemàtica del cicle de combustió d'un polímer [Troitzsch, 1990].	54
Figura 2.1-01: Fòrmula química del PS (a) i del BR (b) [Wikipedia, 2007].	68
Figura 2.1-02: Fotografia per MET de l'HIPS verge. Escala: $0,5 \mu\text{m}$	68
Figura 2.1-03: Fòrmula química del PPE [Wikipedia, 2007].	73
Figura 2.1-04: Fòrmula química del PET [Wikipedia, 2007].	77
Figura 2.2-01: Distribució acumulada dels diàmetres de les microesferes de vidre [Sovitec, 1996].	84
Figura 2.3-01: Fòrmula química de l'RDP ($x = 5 - 8$) [Akzo Nobel, 2001a].	85
Figura 2.3-02: Fòrmula química del BDP ($x = 1 - 4$) [Akzo Nobel, 2001b].	86
Figura 2.4-01: Esquema de l'extrusora de caragol únic (temperatures: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$).	88
Figura 2.4-02: Esquema de l'extrusora de caragol doble (temperatures: $T_0 < T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$).....	89
Figura 2.4-03: Comparació dels espectres IR de l'ignífugant (IG) i la mescla PPE/HIPS.	93
Figura 2.4-04: Línies base emprades per al càlcul d'absorbàncies: a) banda Abs(C-CH ₃), b) banda Abs(P=O). Programa OMNIC.....	93
Figura 2.4-05: Recta de calibratge del material amb proporció PPE/HIPS: 35/65.	94
Figura 2.4-06: Recta de calibratge del material amb proporció PPE/HIPS: 65/35.	94
Figura 2.4-07: Recta de calibratge del material amb proporció PPE/HIPS: 90/10.	95
Figura 2.4-08: Error experimental en funció del contingut en ignífugant.	95
Figura 2.4-09: Esquema del perfil de temperatures d'injecció.....	101
Figura 2.4-10: Geometria de les provetes injectades (valors en mm).	102
Figura 3.1-01: Representació dels paràmetres característics determinats per DSC sobre un termograma genèric.....	108
Figura 3.1-02: Representació del procés d'anàlisi d'imatge de la morfologia de les mostres d'HIPS a partir d'una fotografia per microscòpia electrònica de transmissió. Material: HIPS verge. a) Mostra després del procés de tinció amb OsO ₄ , b) Mostra després del traçat del contorn de les partícules elastomèriques, c) Mostra després del tractament automàtic d'imatge.	111

Figura 3.3-01: Disposició esquemàtica de l'assaig de flama UL94. Modificat de [Troitzsch, 1990].	115
Figura 3.3-02: Diagrama de fletxes per a la classificació de l'assaig de flama segons la norma UL94 d'un material plàstic [elaboració pròpia].	116
Figura 3.3-03: Disposició esquemàtica de l'assaig de flama LOI. Modificat de [Troitzsch, 1990].	117
Figura 4.1-01: Esquema de les etapes de l'estudi de l'HIPS.	122
Figura 4.1-02: Fotografies per MET dels materials HIPS de partida amb les imatges binàries dels contorns de les partícules elastomèriques corresponents. Escala: 4 μm . HIPS-V: a1) fotografia MET, a2) imatge binària, HIPS-RA: b1) fotografia MET, b2) imatge binària, HIPS-RB: c1) fotografia MET, c2) imatge binària, HIPS-RC: d1) fotografia MET, d2) imatge binària, HIPS-RD: e1) fotografia MET, e2) imatge binària.	126
Figura 4.1-03: Densitat numèrica de partícules elastomèriques dels materials HIPS de partida.	126
Figura 4.1-04: Proporció superficial de partícules elastomèriques dels materials HIPS de partida.	127
Figura 4.1-05: Distribució de les partícules elastomèriques dels materials HIPS de partida per àrees en l'interval de 0 a 9 μm^2 . a) Distribució de partícules per àrees (% de cada interval), b) Distribució de partícules per àrees (% acumulat).	128
Figura 4.1-06: Distribució de les partícules elastomèriques dels materials HIPS de partida per àrees en l'interval de 0 a 0,9 μm^2 . a) Distribució de partícules per àrees (% de cada interval), b) Distribució de partícules per àrees (% acumulat).	129
Figura 4.1-07: Corbes de cromatografia GPC dels materials HIPS de partida.	131
Figura 4.1-08: Pes molecular dels materials HIPS de partida. a) Pes molecular en nombre (M_n), b) Pes molecular en massa (M_w).	131
Figura 4.1-09: Tensió a la fluència (σ_y) dels materials HIPS de partida.	132
Figura 4.1-10: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes dels materials HIPS-RA i HIPS-RB de l'assaig de tracció. a) Material HIPS-RA (escala: 1 mm), b) Material HIPS-RA (escala: 100 μm), c) Material HIPS-RB (escala: 1 mm), d) Material HIPS-RB (escala: 100 μm).	133
Figura 4.1-11: Anàlisi de la fase inorgànica per MER de la superfície de fractura d'una proveta dels materials HIPS-RA i HIPS-RB de l'assaig de tracció. a) Material HIPS-RA, b) Material HIPS-RB.	134
Figura 4.1-12: Propietats de flexió dels materials HIPS de partida. a) Mòdul de flexió (E_f), b) Tensió de flexió (σ_f).	135
Figura 4.1-13: Resistència a l'impacte (a_{cN}) dels materials HIPS de partida.	136
Figura 4.1-14: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RA de l'assaig d'impacte. a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$), b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$), c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$), d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).	137
Figura 4.1-15: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RD de l'assaig d'impacte. a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$), b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$), c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$), d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).	138

Figura 4.1-16: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RB de l'assaig d'impacte. a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$), b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$), c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$), d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).....	139
Figura 4.1-17: Fotografies per MER de la superfície de fractura de provetes del material HIPS-RO de l'assaig d'impacte. a) Vista de tota la superfície de fractura ($\times 11$), b) Detall de la superfície de fractura ($\times 4.000$), c) Detall de la superfície de fractura propera a l'entalla ($\times 150$), d) Detall de la superfície de fractura propera al centre ($\times 150$).....	140
Figura 4.1-18: Índex de fluïdesa (MFI) dels materials HIPS de partida.....	141
Figura 4.1-19: Temperatura Vicat (T_{Vicat}) dels materials HIPS de partida.....	142
Figura 4.1-20: Esquema resum de la variació percentual de les propietats principals dels materials HIPS reciclats de partida respecte del material HIPS-V.....	143
Figura 4.1-21: Variació de les característiques de tracció de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB. Velocitat d'assaig 10 mm/min. a) Tensió a la fluència (σ_y), b) Tensió a la ruptura (σ_r), c) Deformació a la fluència (ϵ_y), d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).....	146
Figura 4.1-22: Variació de les propietats de flexió de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB. a) Mòdul de flexió (E_f), b) Tensió de flexió (σ_f).....	147
Figura 4.1-23: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB.....	148
Figura 4.1-24: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB.....	149
Figura 4.1-25: Variació de la temperatura de reblaniment Vicat (T_{Vicat}) de mescles d'HIPS-V en funció de la proporció dels materials reciclats HIPS-RO i -RB.....	150
Figura 4.1-26: Variació percentual de les propietats dels materials HIPS-V, -RO i -RB reciclats després d'un procés d'extrusió.....	151
Figura 4.1-27: Espectres IR del material verge (HIPS-V) i del material sotmès a quatre processos successius de transformació (HIPS-RO4).....	152
Figura 4.1-28: Variació de les propietats de tracció dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació. a) Tensió a la fluència (σ_y), b) Tensió a la ruptura (σ_r), c) Deformació a la fluència (ϵ_y), d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).....	153
Figura 4.1-29: Variació de les propietats de flexió dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació. a) Mòdul de flexió (E_f), b) Tensió de flexió (σ_f).....	154
Figura 4.1-30: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.....	155
Figura 4.1-31: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.....	156
Figura 4.1-32: Variació de la temperatura Vicat (T_{Vicat}) dels materials HIPS-RO i -RB en funció del nombre de processos successius de transformació.....	156
Figura 4.1-33: Esquema de les etapes de l'estudi del PPE/HIPS.....	159
Figura 4.1-34: Variació de les propietats de tracció de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat. Velocitat 10 mm/min. a) Tensió a la	

fluència (σ_y), b) Tensió a la ruptura (σ_r), c) Deformació a la fluència (ϵ_y), d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).	161
Figura 4.1-35: Variació de les propietats de flexió de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat. a) Mòdul de flexió (E_f), b) Tensió de flexió (σ_f).	162
Figura 4.1-36: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat.	162
Figura 4.1-37: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat.	163
Figura 4.1-38: Variació de la temperatura de reblaniment Vicat (T_{Vicat}) de mescles de PPE/HIPS en funció de la proporció del material reciclat.	164
Figura 4.1-39: Variació percentual de les propietats del material PPE/HIPS reciclat després d'un procés d'extrusió.	165
Figura 4.1-40: Variació de les propietats de tracció del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació. Velocitat 10 mm/min. a) Tensió a la fluència (σ_y), b) Tensió a la ruptura (σ_r), c) Deformació a la fluència (ϵ_y), d) Deformació a la ruptura (ϵ_r).	167
Figura 4.1-41: Variació de les propietats de flexió del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació. a) Mòdul de flexió (E_f), b) Tensió de flexió (σ_f).	168
Figura 4.1-42: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació.	168
Figura 4.1-43: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació.	169
Figura 4.1-44: Variació de la temperatura Vicat (T_{Vicat}) del material PPE/HIPS reciclat en funció del nombre de processos successius de transformació.	170
Figura 4.1-45: Temps total de flama (t_{total}) en funció del nombre de processos successius de transformació.	171
Figura 4.1-46: Esquema de les etapes de l'estudi de substitució del PPE/HIPS verge per formulacions PPE/HIPS reciclats amb ignifugant.	173
Figura 4.1-47: Variació percentual de les propietats del material 3565-02 respecte del 3565-01.	175
Figura 4.1-48: Temps màxim de flama ($t_{m\grave{a}x}$) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor. Es representa el límit V0 ($t_{m\grave{a}x} \leq 10s$).	176
Figura 4.1-49: Temps total de flama (t_{total}) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50 s$).	177
Figura 4.1-50: Relació entre el contingut en HIPS i el contingut en fòsfor en les formulacions per obtenir la categoria V0 de la norma UL94, segons el criteri $t_{total} \leq 50 s$.	179
Figura 4.1-51: Variació de l'índex d'oxigen (LOI) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor.	180
Figura 4.1-52: Variació de la velocitat de combustió (v_c) en funció de l'índex d'oxigen (LOI) per a la sèrie 3565.	181
Figura 4.1-53: Corbes tensió-deformació de l'assaig de tracció de la sèrie 3565 per a diferents proporcions de fòsfor. La fletxa indica la proporció creixent de fòsfor (P).	182

Figura 4.1-54: Variació de les propietats de tracció de les sèries 3565 i 9010 en funció del contingut en fòsfor. <i>a)</i> Mòdul de Young (E), <i>b)</i> Tensió a la fluència (σ_y), <i>c)</i> Tensió a la ruptura (σ_r), <i>d)</i> Deformació a la fluència (ϵ_y), <i>e)</i> Deformació a la ruptura (ϵ_r).....	183
Figura 4.1-55: Corbes força-desplaçament de l'assaig de flexió de la sèrie 3565. La fletxa indica la proporció creixent de fòsfor (P).....	185
Figura 4.1-56: Variació de les propietats de flexió de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor. <i>a)</i> Mòdul de flexió (E_f), <i>b)</i> Tensió de flexió (σ_f).....	185
Figura 4.1-57: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) de la formulació 3565 en funció del contingut en fòsfor.	187
Figura 4.1-58: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de PPE/HIPS/P en funció del contingut en fòsfor.....	188
Figura 4.1-59: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de PPE/HIPS sense ignifugant en funció del contingut en PPE.....	189
Figura 4.1-60: Variació de la temperatura de flexió sota càrrega (T_{HDT}) (<i>a</i>) i de la temperatura de reblaniment Vicat (T_{Vicat}) (<i>b</i>) de les mesclades de la formulació 3565 en funció del contingut en fòsfor.....	190
Figura 4.2-01: Fotografies dels materials PET-R1 (<i>a</i>) i PET-R2 (<i>b</i>).....	196
Figura 4.2-02: Distribució de la proporció en pes per colors del PET reciclat PET-R2.....	196
Figura 4.2-03: Provetes halter dels materials PET reciclats. <i>a)</i> PET-R1, <i>b)</i> PET-R2.....	198
Figura 4.2-04: Termograma del PET-R1 durant un cicle d'escalfament-refredament. Velocitat: 10 °C/min. <i>a)</i> 1r escalfament, <i>b)</i> refredament, <i>c)</i> 2n escalfament.....	199
Figura 4.2-05: Termograma del PET-R2 durant un cicle d'escalfament-refredament. Velocitat: 10 °C/min. <i>a)</i> 1r escalfament, <i>b)</i> refredament, <i>c)</i> 2n escalfament.....	200
Figura 4.2-06: Termogrames dels materials PET reciclats ampliat a les zones de transició físiques de primer ordre. Corba negra: PET-R1; corba grisa: PET-R2. <i>a)</i> Temperatura de recristal·lització (1r escalfament a 10 °C/min), <i>b)</i> Temperatura de fusió (1r escalfament a 10 °C/min), <i>c)</i> Temperatura de cristal·lització (refredament a 10 °C/min), <i>d)</i> Temperatura de fusió (2n escalfament a 10 °C/min).....	201
Figura 4.2-07: D'esquerra a dreta, fragment de proveta PET-A, cendres de proveta PET-A, cendres de proveta PET-B i fragment de proveta PET-B.....	205
Figura 4.2-08: Fotografia per MER de la superfície de fractura del PET-A: bona adhesió interfacial entre la matriu i les fibres de vidre. Escala: 30 μm	205
Figura 4.2-09: Fotografia per MER de la superfície de fractura del PET-B: no hi ha adhesió interfacial entre la matriu i les fibres de vidre. Escala: 60 μm	206
Figura 4.2-10: Fotografia per MER de la superfície de fractura del PET-C: bona adhesió interfacial entre la matriu i les fibres de vidre. Escala: 10 μm	206
Figura 4.2-11: Temps màxim de flama ($t_{m\grave{a}x}$) de les diferents formulacions del sistema PET+CM. Es representa el límit V0 ($t_{m\grave{a}x} \leq 10\text{s}$).....	208
Figura 4.2-12: Temps total de flama (t_{total}) de les diferents formulacions del sistema PET+CM. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50\text{s}$).....	208
Figura 4.2-13: Mòdul de Young (E) de les diferents formulacions del sistema PET+CM.....	209
Figura 4.2-14: Tensió màxima de tracció ($\sigma_{m\grave{a}x}$) de les diferents formulacions del sistema PET+CM.....	210
Figura 4.2-15: Resistència a l'impacte (a_{cN}) de les formulacions del sistema PET+CM.....	211

Figura 4.2-16: Temps màxim de flama ($t_{m\grave{a}x}$) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P. Es representa el límit V0 ($t_{m\grave{a}x} \leq 10$ s).	212
Figura 4.2-17: Temps total de flama (t_{total}) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50$ s).	212
Figura 4.2-18: Mòdul de Young (E) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P.	213
Figura 4.2-19: Tensió màxima de tracció ($\sigma_{m\grave{a}x}$) de les diferents formulacions del sistema PET+FV+P.	214
Figura 4.2-20: Temps màxim de flama ($t_{m\grave{a}x}$) de les formulacions de l'estudi d'optimització. Es representa el límit V0 ($t_{m\grave{a}x} \leq 10$ s). a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	216
Figura 4.2-21: Temps total de flama (t_{total}) de les formulacions de l'estudi d'optimització. Es representa el límit V0 ($t_{total} \leq 50$ s). a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	216
Figura 4.2-22: Mòdul de Young (E) de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	217
Figura 4.2-23: Tensió màxima de tracció ($\sigma_{m\grave{a}x}$) de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	218
Figura 4.2-24: Deformació a la ruptura (ϵ_r) de les formulacions de l'estudi d'optimització. La formulació C6 no s'ha pogut presentar per errors en els valors obtinguts. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	218
Figura 4.2-25: Resistència a l'impacte (a_{cN}) de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	219
Figura 4.2-26: Índex de fluïdesa (MFI) de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	220
Figura 4.2-27: Temperatura de flexió sota càrrega (T_{HDT}) de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	221
Figura 4.2-28: Temperatura de transició vítria (T_g) determinada a partir dels termogrames de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: $\circ \approx 1,0\%$; $\diamond \approx 1,6\%$; $\square \approx 2,0\%$).	222
Figura 4.2-29: Temperatura de cristallització (T_c) determinada a partir dels termogrames de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: $\circ \approx 8\%$; $\square \approx 20\%$) b) Contingut en	

FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%).....	222
Figura 4.2-30: Temperatura de fusió (T_f) determinada a partir dels termogrames de les formulacions de l'estudi d'optimització. a) Contingut en P respecte del PET (% en pes) (contingut en FV: ○ ≈ 8%; □ ≈ 20%) b) Contingut en FV respecte del total (% en pes) (contingut en P: ○ ≈ 1,0%; ◇ ≈ 1,6%; □ ≈ 2,0%).....	223
Figura 4.2-31: Espectres IR dels materials PET-A1 i PET-A5, sotmesos a 1 i 5 processos successius de transformació respectivament.....	226
Figura 4.2-32: Quocient de les absorbàncies de les bandes amb els pics 1.723 i 1.410 cm^{-1}	228
Figura 4.2-33: Corba de la cromatografia GPC. Comparació del material verge i el material processat cinc vegades. La línia fina representa el material PET-A0 i la línia gruixuda el material PET-A5.....	229
Figura 4.2-34: Comparació del material processat una vegada (PET-A1) (a) i el material processat cinc vegades (PET-A5) (b). Escala: 1 mm.....	230
Figura 4.2-35: Corbes de distribució de les fibres de vidre per a intervals de 100 μm . Comparació del material verge (PET-A0), el material processat una vegada (PET-A1) i el material processat cinc vegades (PET-A5). a) Proporcions de cada interval, b) Proporcions acumulades.....	231
Figura 4.2-36: Variació de l'índex de fluïdesa (MFI) del PET-A en funció del nombre de processos successius de transformació.....	232
Figura 4.2-37: Termogrames dels materials PET-A1, PET-A2, PET-A3, PET-A4 i PET-A5. a) Cicle d'escalfament lent. Velocitat: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, b) Cicle de refredament lent. Velocitat: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	234
Figura 4.2-38: Variació de les propietats de tracció del PET-A en funció del nombre de processos successius de transformació. a) Mòdul de Young (E), b) Tensió màxima ($\sigma_{\text{màx}}$), c) Deformació a la ruptura (ϵ_r).....	236
Figura 4.2-39: Variació de la resistència a l'impacte (a_{cN}) del PET-A en funció del nombre de processos successius de transformació. ◆ Eix de l'esquerra: provetes entallades 1,25 mm. ■ Eix de la dreta: provetes no entallades.....	237

7.4 Llista de taules

Taula 1.1-01: Consum aparent de matèries primeres plàstiques l'any 2004 a Espanya (en tones) [CEP, 2005].	36
Taula 1.1-02: Potencial de reciclatge per sectors de consum l'any 2000 (en tones) [ANARPLA, 2001].	37
Taula 1.1-03: Potencial de reciclatge per materials l'any 2000 (en tones) [ANARPLA, 2001].	37
Taula 1.1-04: Origen dels materials reciclats per categories (en tones) [ANARPLA, 2001].	38
Taula 1.1-05: Origen dels materials reciclats per materials (en tones) [ANARPLA, 2001].	39
Taula 1.1-06: Mercats de materials reciclats per categories (en tones) [ANARPLA, 2001].	39
Taula 1.1-07: Potencial de reciclatge i producció (en tones) [ANARPLA, 2001].	40
Taula 1.1-08: Comparació de preus de materials plàstics verges i reciclats [ANARPLA, 2005b].	42
Taula 1.1-09: Principals tipus d'additius i els seus efectes [La Mantia, 2002].	46
Taula 1.1-10: Mesures per optimitzar el reciclatge dels materials plàstics [Brandrup, 1995].	51
Taula 2.1-01: Producció i consum de PS a Espanya (en milers de tones) [CEP, 2005].	69
Taula 2.1-02: Distribució del PS a Espanya per mercats (en tones) [CEP, 2005].	69
Taula 2.1-03: Distribució del PPE a Espanya per mercats (en tones) [CEP, 2005].	73
Taula 2.1-04: Principals propietats del PPE i les mescles PPE/PS [Brydson, 2000].	74
Taula 2.1-05: Producció i consum de PET a Espanya (en milers de tones) [CEP, 2005].	76
Taula 2.1-06: Aplicacions del PET a Espanya (en tones) [CEP, 2005].	77
Taula 2.1-07: Aplicacions del PET reciclat a Europa occidental i als EUA l'any 1998 [La Mantia, 2002].	80
Taula 2.2-01: Propietats de les fibres de vidre Chopped Strand 3540 [Quimidroga, 2002].	83
Taula 2.2-02: Composició química de les microesferes de vidre [Sovitec, 1996].	84
Taula 2.2-03: Propietats de les microesferes de vidre [Sovitec, 1996].	84
Taula 2.3-01: Propietats de l'ignifugant Z [Akzo Nobel, 2001a].	85
Taula 2.3-02: Propietats de l'ignifugant W [Akzo Nobel, 2001b].	86
Taula 2.3-03: Propietats de l'ignifugant X [Clariant, 2000].	87
Taula 2.3-04: Propietats de l'ignifugant Y [Albright, 1998].	87
Taula 2.4-01: Perfil de temperatures de l'extrusora de caragol únic per als materials estudiats.	90
Taula 2.4-02: Perfil de temperatures de l'extrusora de caragol doble per als materials estudiats.	91
Taula 2.4-03: Formulacions de l'estudi PPE/HIPS + ignifugant.	97
Taula 2.4-04: Rang de les temperatures d'extrusió del PET (en °C).	98

Taula 2.4-05: Descripció de les formulacions de l'estudi del PET + càrregues minerals + ignífugants (% en pes).....	99
Taula 2.4-06: Descripció de les formulacions de l'estudi d'optimització.....	100
Taula 2.4-07: Perfil de temperatures d'injecció per als materials estudiats.....	101
Taula 3.1-01: Condicions experimentals per a la determinació de l'índex de fluïdesa dels materials estudiats.....	106
Taula 3.2-01: Condicions experimentals de l'assaig d'impacte dels materials estudiats.....	113
Taula 4.1-01: Descripció de les mostres estudiades en l'estudi de l'HIPS.....	123
Taula 4.1-02: Proporció en pes de fase inorgànica en els materials HIPS de partida.....	123
Taula 4.1-03: Taula resum de la variació percentual de les propietats principals dels materials HIPS reciclats de partida respecte del material HIPS-V.....	143
Taula 4.1-04: Descripció de les mostres estudiades en l'estudi del PPE/HIPS.....	160
Taula 4.1-05: Formulacions de l'estudi PPE/HIPS/P amb les proporcions en pes de cada material.....	174
Taula 4.2-01: Descripció de les mostres estudiades en l'estudi del PET.....	195
Taula 4.2-02: Resultats de la caracterització mecànica dels dos PET reciclats.....	197
Taula 4.2-03: Resultats de l'assaig de temperatura de reblaniment Vicat dels dos PET reciclats.....	199
Taula 4.2-04: Propietats calorimètriques determinades a partir dels termogrames dels dos PET reciclats.....	202
Taula 4.2-05: Resultats de l'assaig de flama dels dos PET reciclats.....	202
Taula 4.2-06: Descripció de les formulacions de l'estudi PET + càrregues minerals (CM) + ignífugant (P).....	207
Taula 4.2-07: Propietats calorimètriques determinades a partir dels termogrames de les formulacions PET+ME.....	210
Taula 4.2-08: Descripció dels materials de l'estudi d'optimització de les formulacions de PET+FV+P.....	215
Taula 4.2-09: Descripció dels materials estudiats en l'estudi de la influència dels processos successius de transformació.....	225
Taula 4.2-10: Resultats de l'assaig d'espectroscòpia IR sobre els materials PET-A0, PET-A1, PET-A2, PET-A3, PET-A4 i PET-A5.....	227
Taula 4.2-11: Propietats calorimètriques determinades a partir dels termogrames dels materials PET-A1, PET-A2, PET-A3, PET-A4 i PET-A5.....	234
Taula 4.2-12: Temperatura de flexió sota càrrega (T_{HDT}) dels materials PET-A1 i PET-A5....	238

