

RECUPERACIÓN DE PLÁSTICOS RECICLADOS MEDIANTE ADICCIÓN DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS. Caracterización mecánica y térmica



Miguel Ángel Peydró-Rasero
Francisco Parres-García
José Enrique Crespo-Amorós
Raúl Navarro-Vidal

Ingeniero de Organización Industrial
Dr. Ingeniero en Materiales
Dr. Ingeniero en Materiales
Dr. Ingeniero en Materiales

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (CAMPUS DE ALCOY). Dpto. de Ingeniería Mecánica y de Materiales. Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n - 03801 Alcoy. Tfno: +34 966 528467.
mpeydro@mcm.upv.es

Recibido: 17/02/2012 • Aceptado: 04/06/2012

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/4674>

THERMOPLASTIC ELASTOMER ADDITION FOR RECOVERING RECYCLED PLASTICS. MECHANICAL AND THERMAL CHARACTERIZATION

ABSTRACT

- Recovery of recycled acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) through mixing with styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) has been studied in this paper. To simulate recycled ABS, virgin ABS was processed through 5 cycles, at extreme processing temperatures, 220°C and 260°C. The virgin ABS, the virgin SEBS, the recycled ABS and the mixtures were mechanically and thermally characterized after the various cycles of reprocessing in order to evaluate their corresponding properties and correlate them with the number of cycles undergone. The results show that tensile strength of ABS remains practically constant as the number of reprocessing cycles increases, while in the material injected with SEBS the tensile strength decreases. Concerning the Charpy notched impact strength, the values of the ABS reprocessed at 220°C remain more or less unchanged, while the values for 260°C show a significant decrease. The adhesion of the SEBS causes, in both cases, an increase in impact strength. DSC techniques enabled us to observe how the glass transition temperature (T_g) remains more or less constant regardless of the number of cycles or the temperature, whereas the crosslinking is much greater in the samples reprocessed at 260°C. As conclusion, it is suggested that the people who works handling and dealing with plastic that, when possible, use low temperatures of transformation of ABS instead of high temperatures. It is also recommended to recycle the ABS to those who work with it; to use 5% of SEBS added to the recycled ABS to recover the possible loss of properties.
- **Keywords:** Degradation, Recovery, ABS, SEBS, Injection, Processed, Mechanical characterization, Thermal characterization.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la recuperación de un Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) reciclado mediante mezcla con Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS). Para simular el ABS reciclado se ha reprocesado ABS virgen durante cinco ciclos a las dos temperaturas extremas de procesamiento, 220°C y 260°C. Los materiales ABS virgen, SEBS virgen, ABS reprocesado y las mezclas han sido caracterizados mecánica y térmicamente para evaluar sus propiedades correspondientes y correlacionarlo con el número de ciclos de proceso.

Los resultados muestran que la resistencia a tracción del ABS se mantiene prácticamente constante conforme aumenta el número de ciclos de reprocesado, en cambio, disminuye al aditarlo con SEBS. Con respecto a la resistencia al impacto, los valores del ABS reprocesado a 220°C permanecen prácticamente inalterables, mientras que para el reprocesado a 260°C disminuyen de forma notable. La adhesión de SEBS provoca, en ambos casos, un incremento de energía de impacto. Las técnicas de DSC han permitido observar como la temperatura de transición vítrea se mantiene prácticamente constante independientemente del número de ciclos o de la temperatura; en cambio, el efecto de entrecruzamiento de las moléculas

(crosslinking) es mucho mayor para las muestra reprocesadas a 260°C.

Como conclusión, se recomienda a los transformadores de plástico que, en lo posible, utilicen temperaturas de transformación del ABS bajas en vez de altas. También se recomienda a los transformadores que recuperen ABS, que utilicen un 5% de SEBS para mejorar las propiedades.

Palabras clave: Degradación, Recuperación, ABS, SEBS, Inyección, Reprocesado, Caracterización mecánica, Caracterización térmica.

1. INTRODUCCIÓN

La actual crisis económica implica que las empresas deben incrementar su competitividad, reduciendo residuos, costes de producción y materias primas, optimizando los procesos, etc.

En el caso de las empresas transformadoras de materiales poliméricos, la crisis económica y la dependencia del precio del petróleo, han provocado que estas recurran al uso de materiales reciclados para disponer de una materia prima con precios más estables, además de obtener mayor beneficio medioambiental por la reutilización de residuos.

Uno de los condicionantes de mayor importancia a la hora de sustituir un material virgen por otro reciclado es que este último posea y presente unas características similares al material virgen. Una desventaja que poseen los termoplásticos es su variación de propiedades, no sólo por el efecto de los sucesivos procesos térmicos, sino también por efecto de su exposición a fenómenos atmosféricos, [1,2]. Esta variación de propiedades es subsanada por diversos autores mediante el uso de aditivos e incluso de otros polímeros, [3-6].

El acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) es un termoplástico técnico ampliamente utilizado en diversos sectores tales como la industria del automóvil, sector eléctrico y electrónico, etc., como por ejemplo la parrilla delantera de algunos coches, carcasas de aire acondicionado, interiores de frigoríficos, carcasas de monitores, etc. La principal ventaja es su buena relación entre precio y propiedades que presenta [2], aunque la presencia de una fase de polibutadieno conlleva ciertos problemas cuando es sometido a ciclos de procesado, bien sea por inyección o extrusión, [7-10]. Todos los estudios señalan al proceso de crosslinking como causante de la variación de propiedades (pérdida de resistencia al impacto). El proceso de *crosslinking* para el ABS consiste en la reacción en la cual algunos dobles enlaces de la fase polibutadiénica se rompen y entrecruzan. En estudios anteriores, ha sido frecuente la mezcla de pequeñas cantidades de estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS) o caucho estireno-butadieno (SBR) con el fin de recuperar la resistencia al impacto perdido en ciertos polímeros, pero el uso de estos polímeros puede provocar fenómenos de entrecruzamiento con futuros reprocesados, ya que en todos los casos existe un doble enlace C=C, [3,4].

El objetivo del presente trabajo es el estudio del reprocesado del ABS mediante condiciones extremas, en las temperaturas límite de transformación (220°C y 260°C) analizando propiedades mecánicas y térmicas. Por otro lado, y a fin de recuperar dichas propiedades, se analizará la influencia de la adición de SEBS sobre el ABS reprocesado.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. MATERIAL Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El ABS y el SEBS usados en este estudio son productos comerciales; *ABS Terluran GP 35*® (BASF, *Ludwigshafen*, Alemania) y *SEBS Megol TA 50*® (*Applicazioni Plastiche Industriali, Mussolente*, Italia).

El proceso de degradación fue realizado con una inyectora convencional (*Meteor 270/75 de Mateu & Solé*® Barcelona, España) a dos temperaturas de inyección (220°C y 260°C), temperaturas mínima y máxima de proceso recomendadas para el ABS. Este proceso fue repetido hasta completar 5 ciclos. Previamente al proceso de inyección de cada una de estas muestras fueron secadas a 80°C durante 4 horas en un deshumidificador (MDEU1/10 de Industrial y Comercial Marse S.L.®, Barcelona España). La degradación del ABS ha sido simulada para poder controlar el proceso de degradación y comparar los resultados con el material virgen.

Por otro lado, las mezclas de ABS degradado y SEBS se obtuvieron mediante una extrusora de doble husillo con una temperatura máxima de 220°C y variando el porcentaje de SEBS (0, 2.5, 5, 10% en peso).

2.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Las propiedades mecánicas del ABS, del ABS reprocesado y de las mezclas fueron obtenidas con la máquina universal de tracción *ELIB 30 de S.A.E. Ibertest*® (Madrid, España) siguiendo la Norma ISO 527. Todas las probetas, de dimensiones 150 mm de longitud y 10•4 mm² de sección, fueron ensayadas a 25°C y 50% de humedad relativa usando una velocidad de tracción de 50 mm•min⁻¹ con una célula de 5KN. Un mínimo de diez probetas, para cada material, fueron ensayadas y la media de la elongación y la resistencia mecánica fueron calculadas.

El ensayo de impacto se realizó con el péndulo de impacto axial *Charpy (Metrotec*®, San Sebastián, España) con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J. según la ISO 179.

La dureza de los materiales fue determinada usando el durómetro *Shore (Instruments J. Bot S.A.*®, Barcelona, España) con la escala D siguiendo la Norma ISO 868.

2.3. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

La degradación del ABS y la miscibilidad con el SEBS de las diferentes mezclas fueron estudiadas con los cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g), en la temperatura de crosslinking y en la entalpía de *crosslinking* usando un

calorímetro diferencial de barrido (del inglés: *Differential Scanning Calorimetry* o DSC), exactamente el *DSC Mettler-Toledo 821 de Mettler Toledo Inc.*® (Schwarzenbach, Suiza). Las muestras de 9 a 11 mg fueron sometidas a un primer calentamiento (30 - 110 °C a 10 °C / min) seguido de un enfriamiento (110 - 30 °C a 10 °C / min) para eliminar la historia térmica y se calentaron de nuevo (30 - 300 °C a 10 °C / min) hasta la degradación. Las mediciones de la temperatura de transición vítrea, la temperatura de crosslinking y la entalpía de crosslinking se hicieron en la segunda curva de calentamiento.

La temperatura de transición vítrea es una temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. Por encima de la temperatura de transición vítrea el polímero se torna gomoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura, por debajo de la temperatura de transición vítrea aumenta su densidad, dureza y rigidez. La temperatura de transición vítrea es un valor de extrema importancia en ingeniería de polímeros, pues indica la temperatura de trabajo del plástico y por tanto determina si un plástico concreto puede ser utilizado para una aplicación dada.

El efecto de entrecruzamiento de moléculas poliméricas (crosslinking) es exotérmico (que cede energía) y da lugar a un pico positivo en la curva DSC. Se considera la temperatura de crosslinking como la temperatura en ese pico. La variación de esta temperatura indica que el efecto de entrecruzamiento también está variando.

El valor de la entalpía de crosslinking se corresponde con el área que queda por debajo de la curva medida en el DSC, indicando para el ABS, que cantidad de efecto de entrecruzamiento se ha producido y por tanto indicando que el material ha perdido resistencia al impacto.

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ABS DEGRADADO MEDIANTE CICLOS DE INYECCIÓN

3.1.1. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son fundamentales para el uso en cualquier aplicación. Las pruebas de tracción e impacto son de elevada importancia porque nos permiten obte-

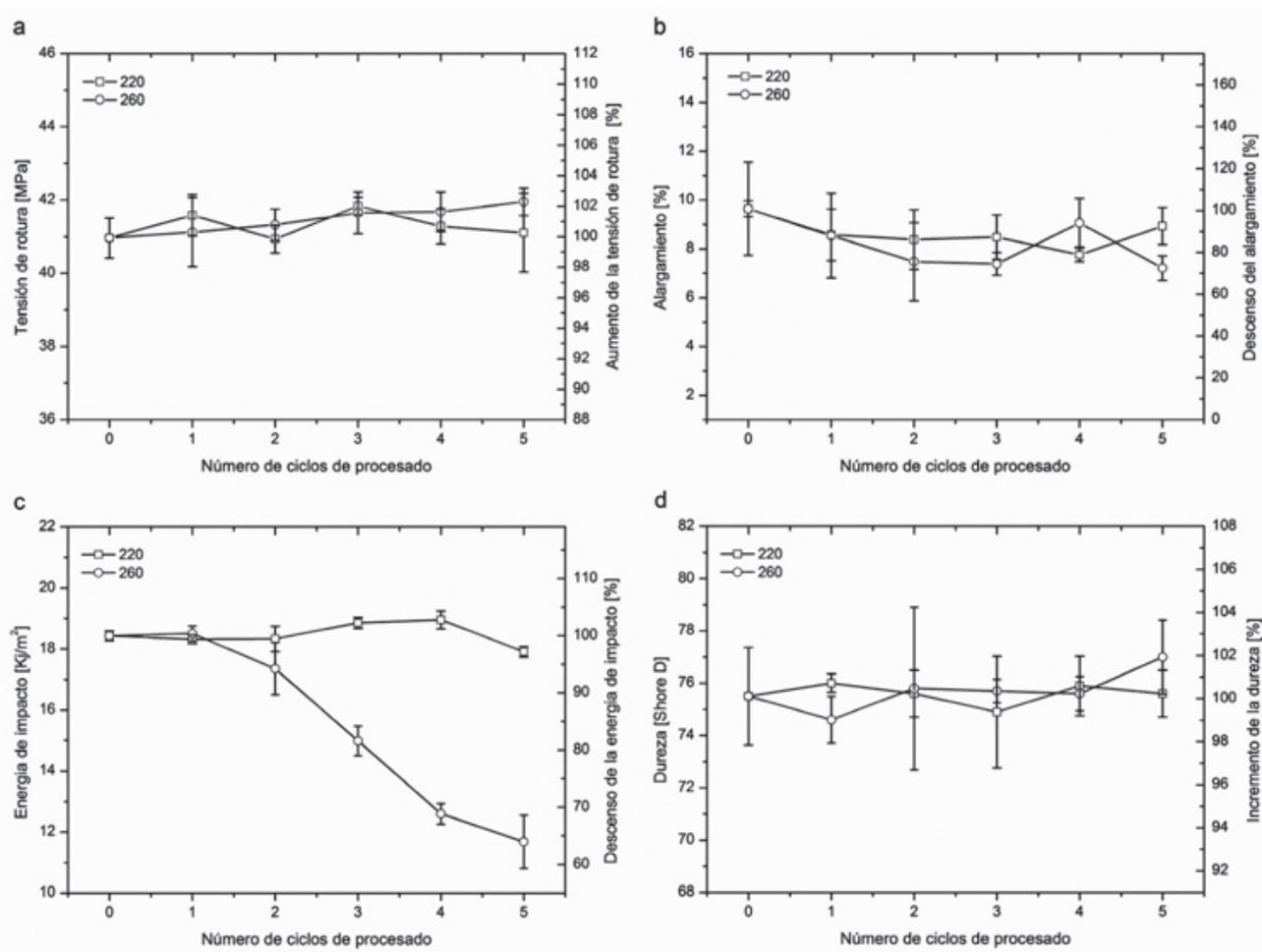


Fig. 1: Propiedades mecánicas en función de los ciclos de reprocesado a 220°C y 260°C

ner propiedades tales como resistencia a la tracción, el alargamiento a rotura y la resistencia al impacto.

La Fig. 1 muestra los valores obtenidos tras la caracterización mecánica del ABS en función del número de ciclos, tanto para inyecciones a 220°C como a 260°C. Se puede observar una elevada estabilidad del ABS frente a sucesivos ciclos de inyección, ya que, los valores de tensión de rotura, Fig. 1a y alargamiento, Fig. 1b, permanecen prácticamente constantes. Otros autores ya obtuvieron este comportamiento sobre el ABS cuando era sometido a ciclos de reprocesado, [1,7,10,11]. En cambio, la evolución de los valores de energía de impacto es distinta para las dos temperaturas, 220 y 260°C, Fig. 1c. En el primer caso (220°C), la energía de impacto se mantiene prácticamente constante, pero los valores descienden cuando la temperatura de procesado es de 260°C [1,10]. Este descenso de resistencia al impacto es atribuido a un fenómeno de entrecruzamiento de cadenas por la rotura del doble enlace de C=C, lo cual limita el posterior uso y aplicación del ABS reciclado. Con respecto a la dureza, Fig. 1d, se puede observar que prácticamente no hay variación de esta propiedad por el efecto de reprocesar el material.

A priori, los resultados indican que la temperatura de 220°C es mejor que la de 260°C, pero el proceso de inyec-

ción es más lento y se necesita mayor presión de inyección por la elevada viscosidad que presenta el ABS a 220°C.

3.1.2. Análisis térmico

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite observar las diferentes transiciones térmicas que aparecen en un polímero, tales como, temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura inicial de degradación (T_z). Aunque también es posible observar otros fenómenos como reacciones de entrecruzamiento por la presencia de dobles enlaces de carbono, [7].

La Fig. 2a muestra la curva térmica del ABS virgen, donde es posible determinar la temperatura de transición vítrea de la fase estirénica y el proceso de entrecruzamiento de la fase polibutadiénica. Los valores de la temperatura de transición vítrea, Fig. 2b, se mantienen prácticamente constantes independientemente del número de ciclos y la temperatura utilizada. Otros autores ya observaron este mismo comportamiento cuando sometieron al ABS a diversos ciclos de procesado, [7].

Pero el proceso de reciclado de los polímeros termoplásticos sí se ve afectado por la temperatura y los ciclos térmicos que se hayan producido. Estos dos factores temperatura

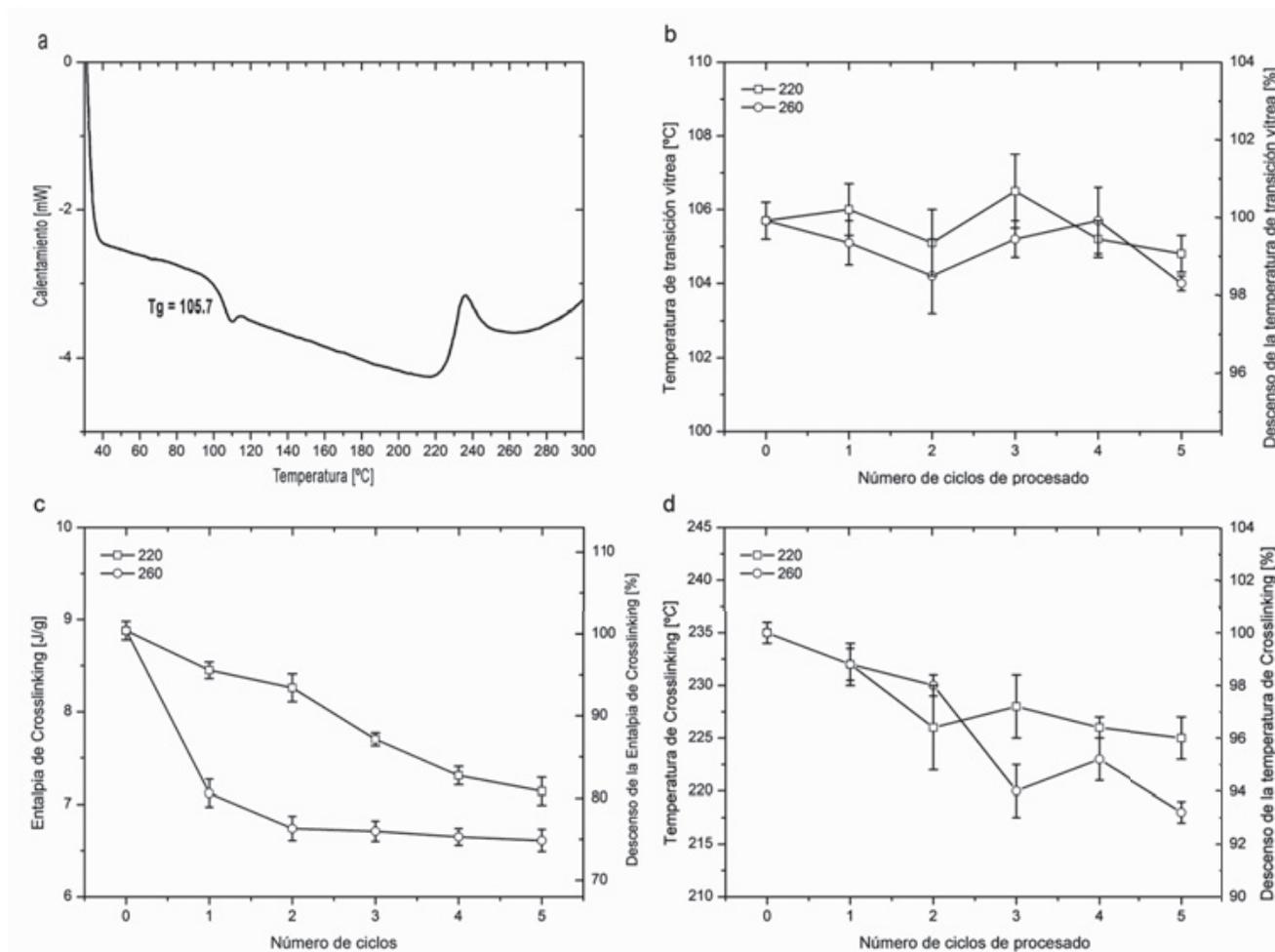


Fig. 2: Propiedades térmicas en función de los ciclos de reprocesado a 220°C y 260°C.

y ciclos térmicos provocan alteraciones estructurales que se reflejan en variaciones de las diversas transiciones térmicas. La reacción de entrecruzamiento de la fase polibutadiénica presenta variaciones en sus valores, tanto a 220°C como a 260°C. En ambos casos, el valor de la entalpía de entrecruzamiento descende en función de los ciclos de procesado, pero este descenso es mucho más rápido y acusado para las muestras a 260°C. Esto se debe a que el proceso de entrecruzamiento es un proceso irreversible y se produce ente 220°C y 260°C aproximadamente. En el ciclo de reprocesado del material a 220°C apenas se alcanza estas temperaturas, lo que conlleva a que solo algunos dobles enlaces reaccionen en cada ciclo. Sin embargo para el ciclo de reprocesado a 260°, la reacción se produce en el primer y seguido reprocesado, no quedando más dobles enlaces para reaccionar en los sucesivos reprocesados, Fig. 2c.

Otro efecto que se genera al aumentar el número de ciclos de reprocesado es que la temperatura de fusión, temperatura a la que se encuentra el pico de entalpía de crosslinking, se produce cada vez a menor temperatura. En la Figura 2d se representa la temperatura de fusión, observándose que para los reprocesados a 260°C el adelanto de la temperatura es

de 17°C, algo más acusado que para los de 220°C que es de 10°C. Este efecto de adelantamiento de la reacción ya lo observo Karahaliou [8] en su estudio de reprocesado del ABS obteniendo un adelanto de 4°C.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ABS REPROCESADO CON SEBS

La actual actividad industrial requiere de procesos productivos rápidos y eficaces, que permitan aumentar la competitividad de las empresas. En este caso, la transformación del ABS requiere de temperaturas altas de reprocesado, 260°C, para facilitar el llenado de la cavidad del molde. Pero el uso de estas temperaturas provoca pérdidas de resistencia al impacto que limita enormemente el uso y aplicación del ABS degradado. El objetivo de este segundo apartado es recuperar la resistencia al impacto a través de la incorporación de SEBS en el ABS degradado. Otros autores han conseguido recuperar propiedades dúctiles a través de la incorporación de SIS o SBS, pero estos aditivos poseen en su estructura dobles enlaces C=C y con el tiempo provocarían de nuevo fenómenos de entrecruzamiento.

Aunque la variación de propiedades se produce de forma más acusada en las muestras reprocesadas 260°C, en

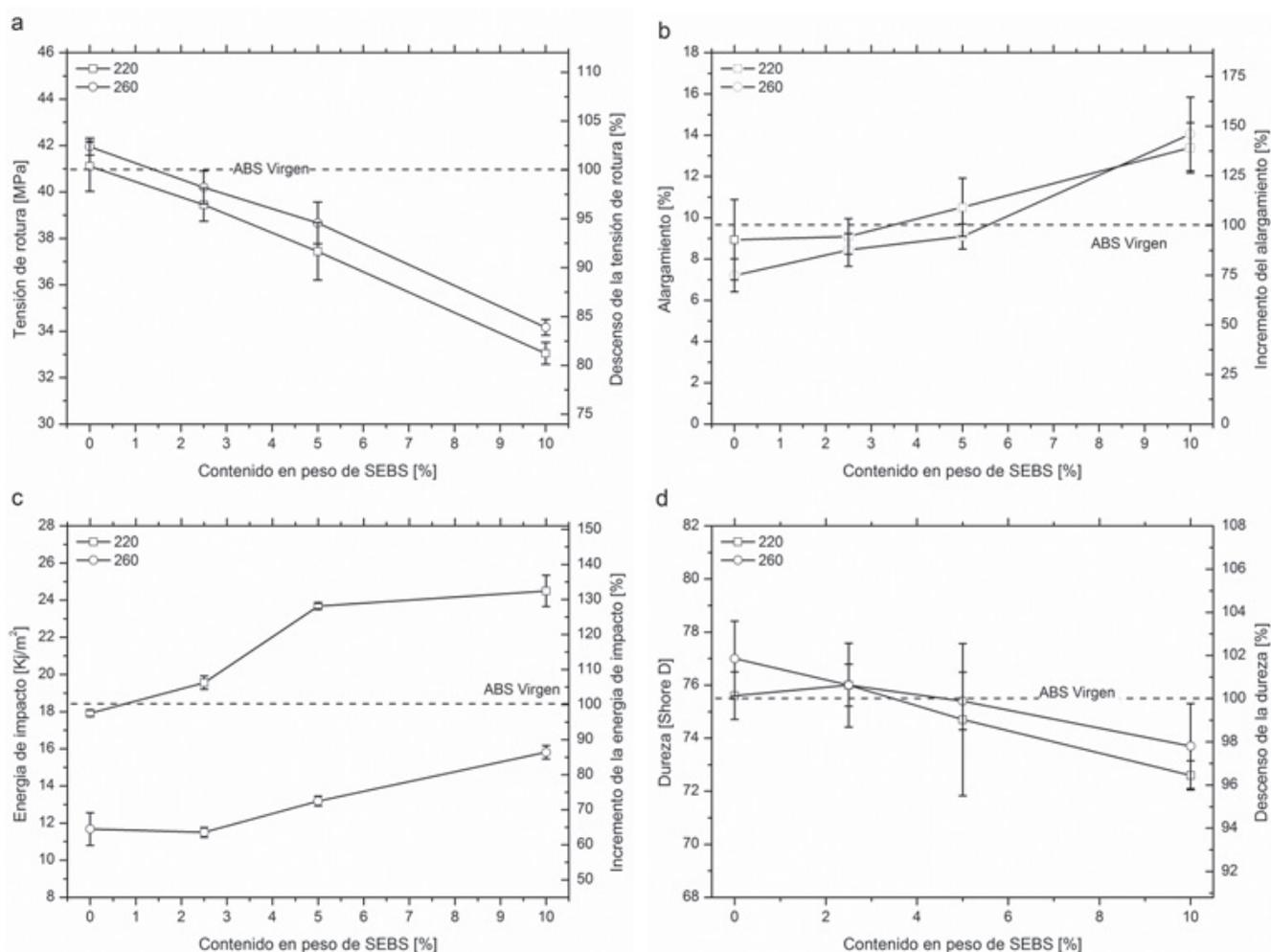


Fig. 3: Propiedades mecánicas de las mezclas de R5 + SEBS P.

este apartado se investiga el efecto del SEBS sobre el ABS a 220°C y 260°C.

3.2.1. Propiedades mecánicas

Uno de los principales objetivos de incorporar SEBS es la recuperación de la energía de impacto, ya que esta es la propiedad que más desciende con el número de ciclos de procesado, sobre todo en el ABS reprocesado a 260°C.

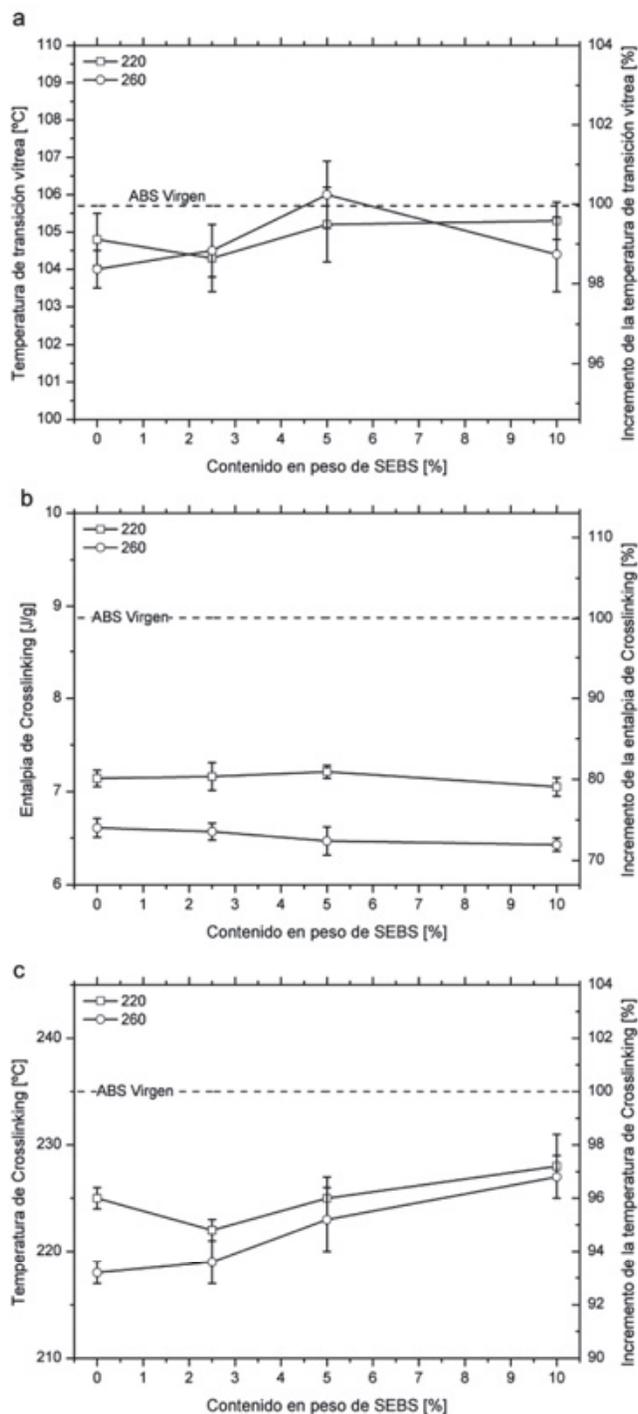


Fig. 4: Propiedades térmicas de las mezclas R5 +SEBS

La Figura 3a muestra la evolución de los valores de tensión de rotura en función del contenido de SEBS. Para ambas series, se puede observar un descenso lineal de la tensión de rotura con el incremento de SEBS. En cambio, los valores de alargamiento aumentan en función del contenido de SEBS, Fig. 3b. La adición de SEBS sobre el ABS reprocesado provoca un aumento de la energía de impacto, tanto para el ABS degradado a 220°C como para el degradado a 260°C. Sin embargo la evolución de los valores es diferente, ya que, para el ABS degradado a 260°C el incremento de la energía de impacto se produce de forma lineal; en cambio, el ABS degradado a 220°C tiene un primer tramo en el que aumenta rápidamente la energía de impacto hasta contenidos del 5% de SEBS y un segundo tramo en el que mayores contenidos de SEBS solo hacen que aumente ligeramente dicha energía, Fig. 3c. Finalmente, la incorporación de SEBS provocan un descenso prácticamente lineal de la dureza. Cantidades del 10% hacen que el material se vuelva un 2% más blando que el virgen, Fig. 3d. La incorporación de otros termoplásticos elásticos fueron utilizados por otros autores con resultados muy similares, [3-5,12].

3.2.2. Análisis térmico

La Fig. 4a muestra como los valores de la temperatura de transición vítrea se mantienen prácticamente constantes independientemente del porcentaje de SEBS y la temperatura utilizada. Igualmente, el valor de la entalpia de entrecruzamiento se mantiene constante en función del porcentaje de SEBS que se le mezcla al ABS, Fig. 4b. Por el contrario, en la figura 4c se muestra evolución de la temperatura de fusión en función del porcentaje de SEBS. Dicha reacción se produce cada vez a mayor temperatura con el incremento de SEBS acercándose al valor del material virgen, pero sin alcanzarlo.

4. CONCLUSIONES

La posibilidad de procesar los polímeros en un rango de temperaturas plantea el estudio del efecto de la temperatura cuando el polímero es sometido a un reprocesado. En este caso, el ABS reprocesado a las temperatura límite (220°C y 260°C) muestra diferencias significativas en la evolución de sus propiedades.

Las propiedades mecánicas del ABS reprocesado a 220°C permanece prácticamente inalterable con el número de ciclos. En cambio, cuando el ABS es reprocesado a 260°C podemos observar una variación en la propiedad mecánica de la resistencia al impacto, con la reducción de la energía de impacto y el alargamiento.

La pérdida de la resistencia al impacto es debido al efecto crosslinking del ABS. Este fenómeno es observable fácilmente mediante el uso de técnicas DSC. Se puede observar un descenso de la entalpia de entrecruzamiento a medida que aumentaba el número de ciclos, siendo este descenso más acusado en las muestras reprocesadas a 260°C que a 220°C.

También este efecto se produce cada vez a menor temperatura.

Una vez observados los resultados de pérdida de resistencia al impacto por procesado del ABS a alta temperatura, se recomienda a los transformadores de plástico que utilicen la temperatura más baja posible.

Como las industrias transformadoras ABS utilizan temperaturas altas de reprocesado, 260°C, para facilitar el llenado de la cavidad del molde, esto supondría pérdida de resistencia al impacto en el futuro plástico para reciclar. Con el objeto de recuperar dicha propiedad, el ABS degradado se ha mezclado con SEBS. La presencia de SEBS en el ABS degradado ha permitido recuperar resistencia al impacto, a su vez, se ha producido cierto descenso de los valores de tensión de rotura. El material reprocesado a 220°C no necesitaría ser mezclado con SEBS. En cambio el material reprocesado a 260°C debería mezclarse por lo menos con un 5% de SEBS.

Por lo tanto, se recomienda a los transformadores de plástico que utilicen un 5% de SEBS como la proporción que ofrece un mejor balance de propiedades a la mezcla SEBS + ABS reprocesado. Esta mezcla recuperaría hasta el 75% de energía al impacto. Mezclas con mayores porcentajes de SEBS producirían un descenso de la tensión de rotura excesivo. Con respecto a las propiedades térmicas, la adición de SEBS, un plástico con una temperatura de transición vítrea de -90°C muy inferior a la del ABS (105°C), podría disminuir esta temperatura en la mezcla y por tanto disminuir la temperatura máxima de utilización del plástico, cosa que no ocurre y por lo tanto podemos decir que la temperatura de utilización del ABS no disminuye por la adición de un 5% de SEBS.

5. AGRADECIMIENTOS

Nos gustaría agradecer a la Subdirección de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universitat Politècnica de Valencia la ayuda concedida al proyecto: "la investigación de sistemas ternarios aplicados a los materiales poliméricos para la mejora de residuos de estireno", Ref.: 20091056 en el programa de los primeros proyectos de investigación (PAID 06-09), donde este trabajo es un fragmento.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Eguiazabal J I, Nazabal J. "Reprocessing polycarbonate Acrylonitrile-Butadiene-Styrene blends - influence on physical-properties." *Polymer Engineering and Science*, Vol.30-9, p.527-531.
- [2] Liu X D, Boldizar A, Rigdahl M, et al. "Recycling of blends of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polyamide." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.86-10, p.2535-2543.
- [3] Tasdemir M. "Properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate blends with styrene-butadiene-

- styrene block copolymer." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.93-6, p.2521-2527.
- [4] Tasdemir M, Karatop S. "Effect of styrene-isoprenestyrene addition on the recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene polymer blends." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.101-1, p.559-566.
- [5] Yin N A W, Zhang Y X, Zhang Y, et al. "Preparation and properties of PC/SAN alloy modified with styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.106-1, p.637-643.
- [6] Li B, Wan C Y, Zhang Y, et al. "Blends of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Polyamide 6 Toughened by Maleated Polystyrene-based Copolymers: Mechanical Properties, Morphology, and Rheology." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.115-6, p.3385-3392.
- [7] Perez J M, Vilas J L, Laza J M, et al. "Effect of Reprocessing and Accelerated Weathering on ABS Properties." *Journal of Polymers and the Environment*, Vol.18-1, p.71-78.
- [8] Karahaliou E K, Tarantili P A. "Preparation of Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)/Montmorillonite Nanocomposites and Degradation Studies During Extrusion Reprocessing." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.113-4, p.2271-2281.
- [9] Boronat T, Segui V J, Peydro M A, et al. "Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process." *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.209-5, p.2735-2745.
- [10] Bai X J, Isaac D H, Smith K. "Reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: Structure-property relationships." *Polymer Engineering and Science*, Vol.47-2, p.120-130.
- [11] Salari D, Ranjbar H. "Study on the recycling of ABS resins: Simulation of reprocessing and thermo-oxidation." *Iranian Polymer Journal*, Vol.17-8, p.599-610.
- [12] Ganguly A, Saha S, Bhowmick A K, et al. "Augmenting the performance of acrylonitrile-butadiene-styrene plastics for low-noise dynamic applications." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.109-3, p.1467-1475.