

# **Investigación sobre la incorporación de SEBS en el proceso de recuperación de residuos de ABS para la mejora de propiedades mecánicas y reológicas**

**MIGUEL ÁNGEL PEYDRÓ RASERO**

**EDITORIAL  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**





UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales.

## **TESIS DOCTORAL**

Investigación sobre la incorporación de SEBS en el proceso de recuperación de residuos de ABS para la mejora de propiedades mecánicas y reológicas

**Autor:**

Miguel Ángel Peydró Rasero

**Dirigida por:**

Dr. Francisco Parres García

Dr. Raúl Navarro Vidal

Julio 2014

*Colección Tesis Doctorales*

© Miguel Ángel Peydró Rasero

© 2015, de la presente edición: Editorial Universitat Politècnica de València  
Telf.: 963 877 012 / [www.lalibreria.upv.es](http://www.lalibreria.upv.es)

ISBN: 978-84-9048-328-2 (version impresa)

Queda prohibida la reproducción, distribución, comercialización, transformación, y en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de todo o parte de los contenidos de esta obra sin autorización expresa y por escrito de sus autores.

*A Maite mi mujer por su paciencia y comprensión, y a mis hijos Jordi, Javi y María por el tiempo que no les he dado y que espero compensar.*



## Agradecimientos.

Deseo expresar mi agradecimiento a mis dos directores de Tesis, el Dr. Francisco Parres García y el Dr. Raúl Navarro Vidal, por sus inestimables consejos y aportaciones que han hecho posible la mejora del trabajo realizado.

A mi compañero de despacho el Dr. David Juárez Varón, por su ayuda y los estímulos recibidos durante la realización de la tesis.

A la empresa ACTECO, productos y servicios, S.L. y por el material y la información aportada.

A toda mi familia por su apoyo y comprensión durante estos cinco años.

Y en general a todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo

A todos, muchas gracias.



# **Investigación sobre la incorporación de SEBS en el proceso de recuperación de residuos de ABS para la mejora de propiedades mecánicas y reológicas**

## **Resumen**

El proceso de inyección es un proceso de conformado de materiales poliméricos termoplásticos que representa una notable importancia económica y tecnológica y cuyo estudio ha supuesto multitud de investigaciones relacionadas con la determinación de condiciones óptimas de proceso.

Por otra parte, los materiales reciclados termoplásticos se caracterizan por haber soportado diferentes temperaturas durante el procesado, además de contener frecuentemente una serie de impurezas de distinta procedencia, ya sea por el propio material de partida o por el proceso de recuperación.

Aglutinando los dos aspectos anteriores, la presente tesis tiene como objetivo la recuperación de las propiedades de residuos de ABS y de HIPS, así como la mezcla de ABS + HIPS al 50 %, mediante la incorporación de bajos contenidos de SEBS.

Con el fin de conseguir el objetivo principal se plantean los siguientes objetivos parciales:

- La caracterización de los materiales a estudiar ABS y HIPS, con el objeto de conocer los cambios que aparecen en el material por causa del reprocesado.
- La realización de un estudio previo para saber que materiales componen los productos proporcionados por la Empresa ACTECO S.L. que se pretenden recuperar y después caracterizar la mezcla realizada de ABS con la impureza encontrada.
- La caracterización de la mezcla de ABS - HIPS para determinar la compatibilidad de ambos materiales y como esta compatibilidad afecta a sus propiedades.
- El cálculo de los parámetros de Cross-WLF que determinan la viscosidad de los materiales y, a partir de ahí, determinar las mejores condiciones de proceso de inyección mediante la simulación de inyección (CAE).
- La utilización de un material de reciente explotación industrial, el SEBS, como aditivo que modifique y recupere las propiedades de los materiales anteriormente estudiados.



# **Investigació sobre la incorporació de SEBS en el procés de recuperació de residus d'ABS per a la millora de propietats mecàniques i reològiques.**

## **Resum**

El procés d'injecció es un procés de conformació de materials polimèrics termoplàstics que, en l'actualitat, presenta una notable importància econòmica i tecnològica, i sobre el que s'han efectuat una gran quantitat d'investigacions relacionades amb la determinació de condicions òptimes de processament.

D'altra banda, els materials reciclats termoplàstics es caracteritzen per haver suportat diferents temperatures de processat, a més de contenir freqüentment una sèrie d'impureses de diferent procedència, ja sigui pel propi material de partida o pel procés de recuperació.

Aglutinant els dos aspectes anteriors, aquesta tesi té com a objectiu la recuperació de les propietats de residus d'ABS i de HIPS, així com la barreja d'ABS + HIPS al 50 %, mitjançant la incorporació de baixos continguts de SEBS.

Per tal d'aconseguir l'objectiu principal es plantegen objectius parcials:

- La caracterització dels materials a estudiar ABS i HIPS, per tal de conèixer els canvis que apareixen en el material per causa del reprocessament.
- La realització d'un estudi previ per a saber que materials componen els productes proporcionats per l'Empresa ACTECO S.L. que es pretén recuperar i després caracteritzar la barreja d'ABS amb la impuresa trobada.
- La caracterització de la barreja d'ABS - HIPS per a determinar la compatibilitat d'ambdós materials i com aquesta compatibilitat afecta les seves propietats.
- La determinació dels paràmetres de Cross-WLF que determinen la viscositat dels materials i, a partir d'aquí, determinar les millors condicions de procés d'injecció mitjançant la simulació d'injecció (CAE)
- La utilització d'un material de recent explotació industrial, el SEBS, com a additiu que modifiqui i recuperi les propietats dels materials anteriorment estudiats.



# **Research into the incorporation of SEBS in the ABS waste recovery process in order to improve the material's mechanical and rheological properties.**

## **Abstract**

The injection molding process is a conformation process of thermoplastic polymeric material, which currently has great economic and technological significance. There has been a great deal of recent research aimed at determining optimal processing conditions.

Recycled thermoplastic materials are characterized by having undergone different processing temperatures as well as frequently containing a range of impurities from different sources, either from the initial raw material or material introduced during the recovery process.

Bringing together these two factors, this present work is directed at recovering the properties of waste ABS and Hips both as independent materials and as a 50 % mixture of the two, through the incorporation of small quantities of SEBS.

With this objective in mind, and in order to achieve the main objectives of this work, partial objectives were identified, such as:

- The characterization of the materials under study, ABS and HIPS, in order to better understand the changes that take place in the materials as a result of reprocessing.
- A priori study to know which materials from the ACTECO S.L. provided products being recovered and then to characterize the mixture of ABS with the impurity found.
- The ABS – HIPS mixture characterization to determine their compatibility and how this compatibility affects their properties.
- To determine the Cross-WLF parameters of the materials in order to know the viscosity, and from these, determine the optimum processing and injection conditions using injection simulation (CAE).
- The use of a material which is recently exploited industrially, SEBS, as an additive to modify and retrieve the properties of the materials previously studied.



<b>I. INTRODUCCIÓN / OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Antecedentes y estado actual del tema / Estudios previos .....	1
1.2 Materiales .....	9
1.2.1 ABS.....	9
1.2.2 HIPS .....	16
1.2.3 LDPE.....	21
1.2.4 SEBS .....	25
1.3 Procedimientos y métodos .....	28
1.3.1 Secado previo de la granza .....	28
1.3.2 Procesado de las mezclas mediante extrusión e inyección .....	29
1.4 Técnicas y ensayos de caracterización .....	35
1.4.1 Ensayo de tracción .....	35
1.4.2 Ensayo de impacto (Charpy) .....	36
1.4.3 Ensayo de dureza .....	37
1.4.4 Reómetro capilar.....	38
1.4.5 Índice de fluidez (MFI).....	42
1.4.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	43
1.4.7 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	48
1.4.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	52
1.4.9 Espectrofotometría infrarroja (FTIR) .....	54
1.4.10 Colorímetro .....	57
<b>2 Objetivos</b> .....	<b>58</b>
2.1 Objetivos .....	58
2.2 Planificación de la investigación .....	60
2.2.1 Etapa 1ª: Artículo 1º: Estudio reológico durante el proceso de recuperación del poliestireno de alto impacto. Uso del modelo Cross-WLF.....	60
2.2.2 Etapa 2ª: Artículo 2º: Recuperación de acrilonitrilo-butadieno-estireno reciclado, mediante mezcla con estireno-etileno/butadieno-estireno .....	61
2.2.3 Etapa 3ª: Artículo 3º: Influencia del Estireno–Etileno–Butadieno–Estireno (SEBS) sobre la mezcla de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno (ABS) con Poliestireno de Alto Impacto (HIPS).....	63

2.2.4	Etapa 4ª: Artículo 4º: Influencia de la incorporación el Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS) en mezclas de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno y Polietileno (ABS / LDPE).	64
2.2.5	Cronograma	66
2.3	Referencias	67

## **II. CAPITULOS DE LAS PUBLICACIONES .....69**

### **1 Artículo 1º: Estudio reológico durante el proceso de recuperación del poliestireno de alto impacto. Utilización del modelo Cross-WLF .....71**

1.1	Introducción	72
1.2	Experimental	74
1.3	Metodología del calculo de la viscosidad	75
1.3.1	Corrección de Bagley	76
1.3.2	Corrección de Rabinowitsc	77
1.3.3	Cálculo de la viscosidad	78
1.3.4	Determinación de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF; Determinación de la viscosidad de los materiales	79
1.3.5	Método de cálculo	80
1.4	Resultados y discusión	82
1.4.1	Estudio del material virgen y su degradado por reprocesado	82
1.4.2	Efecto de la incorporación de PB y SEBS sobre las propiedades del HIPS degradado	85
1.4.3	Estudio de las propiedades de las mezclas de HIPS/SEBS degradado y de HIPS/PB degradado después de varios ciclos de reprocesado	90
1.5	Conclusiones	95
1.6	Agradecimientos	96
1.7	Referencias	96

### **2 Artículo 2º. Recuperación de acrilonitrilo-butadieno-estireno reciclado, mediante mezcla con estireno-etileno/butadieno-estireno. ....97**

2.1	Introducción	98
2.2	Experimental	100
2.2.1	Material	100
2.2.2	Preparación de las muestras	100

2.2.3	Caracterización mecánica.....	101
2.2.4	Caracterización térmica .....	101
2.2.5	Caracterización reológica.....	102
2.2.6	Simulación de la inyección y molde.....	103
2.3	Metodología .....	104
2.3.1	Metodología del cálculo de la viscosidad con el modelo de cross-WLF.....	104
2.3.2	Metodología del cálculo de la capacidad calorífica específica.....	105
2.3.3	Metodología del sistema de simulación .....	108
2.4	Resultados y discusión .....	111
2.4.1	Caracterización del ABS degradado mediante ciclos de inyección.....	111
2.4.2	Influencia de la adición de SEBS sobre las propiedades del ABS degradado...	125
2.5	Conclusiones .....	138
2.6	Agradecimientos.....	139
2.7	Referencias .....	139
<b>3</b>	<b>Artículo 3°. Influencia del Estireno–Etileno–Butadieno–Estireno (SEBS) sobre la mezcla de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno (ABS) con Poliestireno de Alto Impacto (HIPS).....</b>	<b>141</b>
3.1	Introducción .....	142
3.2	Experimental .....	143
3.2.1	Materiales.....	143
3.2.2	Preparación de las mezcla .....	143
3.2.3	Propiedades mecánicas .....	144
3.2.4	Análisis térmicos (MFI, DSC, TGA).....	145
3.2.5	Análisis FTIR .....	145
3.2.6	Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	145
3.3	Resultados y discusión .....	146
3.3.1	Sistema ABS-HIPS .....	146
3.3.2	Sistema ABS – HIPS – SEBS.....	154
3.4	Conclusiones .....	158
3.5	Agradecimientos .....	159
3.6	Referencias .....	159

<b>4 Artículo 4. Influencia de la incorporación el Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS) en mezclas de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno y Polietileno (ABS / LDPE).</b> .....	<b>161</b>
4.1 Introducción .....	162
4.2 Experimental .....	164
4.2.1 Material .....	164
4.2.2 Preparación de las muestras.....	165
4.2.3 Caracterización mecánica.....	165
4.2.4 Caracterización reológica .....	165
4.2.5 Caracterización óptica.....	166
4.2.6 Caracterización dimensional.....	166
4.2.7 Otras técnicas.....	167
4.3 Resultados y discusión.....	167
4.3.1 Caracterización del ABS con impurezas de LDPE.....	167
4.3.2 Influencia de la adición de SEBS sobre las propiedades del ABS con impurezas.....	179
4.4 CONCLUSIONES .....	187
4.5 Agradecimientos .....	187
4.6 Referencias.....	188
<b>III. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS.....</b>	<b>189</b>
<b>1 Pérdida de propiedades mecánicas, térmicas y reológicas por reprocesado.....</b>	<b>191</b>
1.1 ABS.....	191
1.2 HIPS.....	198
<b>2 Estudio previo de materiales en las alarmas de abs y pérdidas de propiedades del ABS con impurezas.....</b>	<b>201</b>
<b>3 Caracterización de la mezcla de ABS - HIPS para determinar la compatibilidad de ambos materiales.....</b>	<b>205</b>
<b>4 Determinación de los parámetros de Cross-WLF y determinación de las mejores condiciones mediante CAE.....</b>	<b>209</b>
<b>5 Caracterización de las mexclas con SEBS.....</b>	<b>211</b>
5.1 ABS – SEBS.....	211
5.2 HIPS – SEBS.....	214

5.3	ABS – LDPE – SEBS.....	217
5.4	ABS – HIPS – SEBS.....	220
<b>6</b>	<b>Caraterización del ABS procedente de la empresa ACTECO S.L.....</b>	<b>223</b>
<b>IV. CONCLUSIONES .....</b>		<b>227</b>
<b>V. APÉNDICES .....</b>		<b>233</b>
<b>1</b>	<b>Índice de tablas.....</b>	<b>235</b>
<b>2</b>	<b>Índice de figuras .....</b>	<b>237</b>
<b>3</b>	<b>Documentos de aceptación de coautores.....</b>	<b>240</b>



## **I. INTRODUCCIÓN / OBJETIVOS**



# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA / ESTUDIOS PREVIOS

La actual crisis económica ha provocado un incremento de la competitividad de las empresas, las cuales han tenido que reducir al máximo los costes de producción, tales como precio de materias primas, reducción de residuos, optimización del proceso, 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, (Eguiazabal and Nazabal, 1990; Liu et al., 2002). Esta variación de propiedades es subsanada, según diversos autores, mediante el uso de aditivos e incluso otros polímeros, (Li et al., 2010; Tasdemir, 2004; Tasdemir and Karatop, 2006; Yin et al., 2007).

La realización de esta tesis doctoral no es un trabajo aislado, sino que es continuación de una serie de tesis realizadas por los integrantes del “Grupo de Caracterización y Procesado de Materiales Plásticos” perteneciente al Instituto Tecnológico de Materiales, de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV). Las líneas de investigación, como el nombre del grupo indica, tratan sobre la caracterización de nuevas mezclas o recuperación materiales plásticos y el estudio de las variables de proceso de inyección de estos materiales.

En el año 2003 fueron presentadas las tres primeras tesis de miembros del grupo, aunque los documentos fueron publicados en años posteriores.

Así, Balart en su tesis titulada “Investigación del sistema ABS/PC a partir de material reciclado procedente del sector eléctrico y electrónico. Caracterización y optimización de mezclas industriales”, analizó la compatibilidad entre el policarbonato (PC) y al acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) de residuos procedentes del sector eléctrico, llegando a la conclusión de que el rango de composición comprendida entre 10 % y 20 % en peso de PC es más interesante para obtener un material con propiedades industriales equilibradas, (Balart, 2004).

La tesis de Reig trata sobre comportamiento reológico de materiales reciclados durante el proceso de inyección, utilizando el modelo reológico de Cross-WLF. Reig llega a determinar un índice de procesabilidad del material (MPI) partiendo de tres mezclas de ABS + PC con diferentes índices de fluidez (MFI). Reig calcula los

parámetros de Cross-WLF para cada mezcla y utiliza la metodología de diseño de experimentos (DOE) para determinar que la mezcla ideal en contenido de PC en las mezclas de ABS/PC es de 3.6 %, (Reig, 2005).

En la tesis de Seguí se muestra un estudio para la asignación de variables en el proceso de moldeo por inyección de materiales poliméricos así como los criterios de selección, estrategias y modelo de asignación de estas variables, (Seguí, 2005).

Las tres siguientes tesis fueron presentadas en el año 2005.

En la tesis de García se muestra la mejora de las prestaciones del PVC reciclado proveniente de tarjetas de crédito mediante el mezclado con diferentes materiales de origen estirénicos (SAN y ABS de origen virgen y reciclado), caracterizados por poseer una mayor estabilidad a la temperatura (García Sanoguera, 2005).

Crespo en su tesis realiza una investigación de la utilización de partículas procedentes de la cáscara de almendra como carga en plastisoles vinílicos para la fabricación de piezas huecas mediante moldeo rotacional que simulen la madera, (Crespo, 2005).

Parres en su tesis investiga las diferentes variables que intervienen en el proceso de recuperación de los residuos estirénicos procedentes del sector envase, diferenciando las variables que dependen del propio material de las variables consecuencia del proceso de recuperación, (Parres, 2005).

Las dos últimas tesis presentadas de miembros del grupo fueron en el año 2009 y 2011.

Así Boronat en su tesis titulada “Estudio y modelización de la procesabilidad mediante moldeo por inyección de materiales termoplásticos reciclados” determina la influencia de las condiciones de procesado sobre las características reológicas del ABS, además propone dos modelos matemáticos. El primero permite determinar la viscosidad de un ABS reprocesado por inyección en función de las condiciones en las que ha sido procesado y el segundo determina los parámetros que definen la viscosidad de una mezcla a partir de los parámetros de viscosidad de los materiales de partida, (Boronat, 2009).

Por último Juárez investiga el desarrollo de mezclas de dos grados comerciales de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) con durezas extremas para el sector ortopédico – puericultura. Estas mezclas mediante el empleo de materiales microencapsulados con cambio de fase (PCMs) aportar una buena inercia térmica para confort, además de su potencial empleo en los sectores industriales mencionados, como sustitutos en las aplicaciones de la silicona líquida inyectada, (Juárez, 2011).

Para continuar con la línea de investigación del Grupo se decidió continuar con el estudio de la recuperación de ABS reciclado pero esta vez utilizando el SEBS como modificador de las propiedades.

El ABS es un termoplástico técnico ampliamente utilizado en diversos sectores tales como la industria del automóvil, sector eléctrico y electrónico, etc. Su principal ventaja

es su buena relación entre precio y propiedades que presenta, aunque la presencia de una fase de polibutadieno conlleva ciertos problemas cuando es sometido a ciclos de procesado, bien sea por inyección o extrusión, (Bai et al., 2007; Perez et al., 2010).

Todos los estudios señalan al proceso de Crosslinking como el causante de la variación de propiedades (pérdida de ductilidad). En estudios anteriores, ha sido frecuente el uso de styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isopren-styrene (SIS) o styrene-butadiene rubber (SBR) con el fin de recuperar la ductilidad perdida en ciertos polímeros. Pero el uso de estos polímeros pueden provocar fenómenos de entrecruzamiento con futuros reprocesados ya que en todos los casos existe un doble enlace C=C.(Tasdemir, 2004; Tasdemir and Karatop, 2006).

Además, los materiales reciclados se caracterizan, aparte de por haber soportado diferentes temperaturas de proceso, por contener frecuentemente una serie de impurezas de distinta procedencia; bien sea por el propio material de partida o bien sea por el proceso de recuperación.

Pero antes de la investigación con el ABS, se quiso realizar un estudio previo utilizando el poliestireno de alto impacto (HIPS). El doctor Parres, como anteriormente se ha comentado, en su tesis presentada en el 2005 había diferenciado las variables que intervienen en el proceso de recuperación de HIPS, pero no había estudiado qué aditivos se podían añadir al HIPS para recuperar sus propiedades iniciales.

El resultado es este primer estudio previo se ha materializado en la publicación de un primer artículo, que se incluye en la tesis en el apartado II. Capítulos de las publicaciones, sub-aparado 1. Artículo 1º.

A parte de este estudio previo, "ACTECO productos y servicios S.L." una empresa de recuperación de materiales termoplásticos situada en la ciudad de Alcoy, se puso en contacto con el grupo de investigación para exponerle ciertos problemas con la recuperación de algunos materiales.

El primero era la pérdida excesiva de propiedades de unos materiales de ABS recuperados a partir del sistema antirrobo del sector textil. Otro era, que en uno de esos materiales, exactamente el ABS de color negro, aparecían ráfagas de color blanco. Y por último, el problema más grande era que en el cambio de partida entre el ABS y el HIPS que recuperaban en las extrusoras, obtenían una cierta cantidad de esta mezcla que no servía para nada. A parte, también nos comentaron que utilizaban PB para mejorar las propiedades el HIPS recuperado.

Esta información se utilizó para realizar otro estudio previo, esta vez de los materiales recuperados de los sistemas de alarma utilizados en prendas de vestir. Estas alarmas son trituradas con todos los componentes existentes en su interior, mayoritariamente con ciertas cantidades de polietileno de baja densidad (LDPE). Existen dos grados de ABS con el que se fabrican las alarmas (en colores gris claro y negro).

Este estudio previo de estos dos tipos de ABS, consistió en medir en peso la cantidad de residuos que aparecen. La Figura I. 1-1 es una foto de estos residuos, donde se puede observar las mezclas de los materiales antes y después de separación manual. Para el estudio se han recogido cinco muestras de cada mezcla y se ha calculado la media. Para determinar los materiales de la muestra se utilizó el DSC.

En la Tabla I. 1-1 aparece la relación en peso de los distintos materiales encontrados en ambas mezclas. Se puede observar que la mezcla oscura tiene un 88.6 % de ABS negro y 4.09 % de LDPE. En cambio, la mezcla clara tiene un 97.2 % de ABS gris y un 1.3 % de LDPE. Esta diferencia se explica porque todas las alarmas llegan a la planta de recuperación, juntas y un sistema de visión artificial las separa mediante un chorro de aire. Los técnicos de la empresa comentaron que una vez separadas las alarmas, las alarmas grises tenían que volverlas a pasa por el sistema de separación, ya que, el sistema no separaba el 100 % de las alarmas y el material claro estaba demasiado contaminado con el oscuro para su recuperación. Por el contrario la mezcla oscura si era apta para la recuperación directamente. De todos modos, los técnicos de la empresa comentaron que siempre tenían algunos problemas con la coloración de las mezclas.

Del estudio previo se obtuvo que la cantidad de residuo de LDPE en las mezclas de ABS procedente de la recuperación de alarmas era, en el peor de los casos, de algo más del 4 %.



**Figura I. 1-1. Fotografía de las dos muestras de ABS triturado.**

Por otra parte, como ya se ha mencionado, los técnicos de la empresa de recuperación de plásticos comentaron que suelen trabajar habitualmente con polímeros compatibles, aunque, en algunos casos se ven obligados a trabajar mezclas de polímeros inmiscibles. En este caso, la empresa que trabaja con el ABS ya mencionado, también trabaja con HIPS, apareciéndoles un problema en el cambio de partida. Durante el cambio de material se debe tirar bastante cantidad de los dos materiales de las extrusoras que fabrican los pellets, justamente hasta que comienza a salir el segundo sin ninguna mezcla del primero. Así pues, se produce un residuo de aproximadamente 50 % de ABS y 50 % de HIPS que no puede ser utilizado más que

para quemar y obtener energía. Este problema también dio pie para estudiar la recuperación de mezclas de ABS y HIPS.

**Tabla I. 1-1. Materiales encontrados en ambas muestras.**

Material muestra	Material caracterizado	Mezcla clara % en peso	Mezcla oscura % en peso
Material gris	ABS gris	97,225	7,263
Material negro	ABS negro	1,446	88,631
Material blanco	LDPE	0,763	2,372
Material transparente	LDPE	0,552	1,718
Papel	Papel	0,007	0,016
Cobre	Cobre	0,007	0,000
TOTAL		100,000	100,000

Son múltiples los estudios realizados sobre la degradación de los polímeros, pero no existe ningún trabajo que trate con detalle la recuperación de este tipo de residuos procedente de las alarmas del sistema antirrobo colocadas en prendas de vestir, con sus peculiaridades. Tampoco hay ningún estudio que trate de recuperar las mezclas de materiales incompatibles desechados en los cambios de partida en las extrusoras. Es por este motivo que el presente trabajo tiene un carácter novedoso, además de cierta importancia para el sector ya que revaloriza los residuos poliméricos.

Los resultados de esta investigación se han reflejado en la publicación de cuatro artículos en revistas indexadas en JCR.

**El primer artículo** ha sido: Study of Rheological Behavior During the Recovery Process of High Impact Polystyrene Using Cross-WLF Model, Journal Of Applied Polymer Science, 120 (2011) 2400-2410, (Peydro et al., 2011) con DOI: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.33444>,

En este trabajo se analiza el efecto de pérdida de propiedades mecánicas y reológicas por reprocesado del material termoplástico HIPS. El objetivo principal era estudiar con que compuesto se podría mejorar esta caída de propiedades. Se realizó el estudio mezclando PB y SEBS, siendo este último más estable para futuros reprocesados del material.

Los indicios de calidad de esta revista son que está indexada en la ISI Web of Science y sus datos del JCR son, para el año de publicación (2011) en su categoría "Polymer Science", un factor de impacto de 1.395 y un ranking de 40 de 79 por lo tanto tercer cuartil Q3.

Si se observan los últimos datos accesibles (datos del año 2012) el artículo tiene una cita, algo muy normal pues solo ha estado un año visible a otros autores.

El factor de impacto en el 2012 es de 1.395 que corresponde a un ranking de 41 de 83, por lo tanto segundo cuartil, Q2. Es una revista que ha subido en su categoría.

El artículo también esta indexado en Scopus y los datos de la revista en SCImago son para su área: "Materials Science" y su categoría "Polymers and Plastics" para el año 2011 un factor de impacto de 0,530 y un ranking de 30 de 100, por lo tanto esta en el segundo cuartil, Q2.

Si se observan los datos del año 2012, vuelve a aparecer que el artículo tiene una cita, algo muy normal pues solo ha estado un año visible a otros autores.

El factor de impacto en el 2012 es de 0.595 que corresponde a un ranking de 30 de 102, por lo tanto continua en el segundo cuartil, Q2, pero es una revista que ha subido en su categoría.

**El segundo artículo** ha sido: Recovery of recycled ABS, through mixing with SEBS. Mechanical, thermal and rheological characterization, Journal of Materials Processing Technology, Volume 213 Issue 8 (2013) 1268-1283, (Peydro et al., 2013) con DOI: [10.1016/j.jmatprotec.2013.02.012](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.02.012)

En este trabajo se estudia la recuperación de un ABS reciclado mediante mezcla con SEBS. El estudio se realiza a las dos temperaturas extremas de procesado, 220 °C y 260 °C, realizando la caracterización mecánica, térmica y reológica. Se ha realizado la simulación de inyección obteniendo los parámetros del proceso de inyección más óptimos y mediante un molde sensorizado se han comparado las presiones y temperatura. También se ha correlacionado la contracción simulada con la real. Los resultados muestran que a 220 °C no hace falta aditivar el material, en cambio a 260 °C se recomienda que se utilice un 5 % de SEBS.

El indicio de calidad de este artículo es que está publicado en la revista Journal of Materials Processing Technology, que esta indexada en la ISI Web of Science y sus datos del JCR para el año de publicación del artículo (2013) no están disponibles por lo que se utilizan los del 2012 en su categoría "Engineering, Manufacturing". La revista tiene un factor de impacto de 1.957 que corresponde a un ranking de 6 de 39, primer cuartil Q1. El artículo no puede tener ninguna citación hasta el próximo año 2014, por su reciente publicación.

Esta revista también esta indexada en Scopus y los datos de SCImago son: para su área "Materials Science", su categoría "Materials Science miscellaneous" y para el año 2012 un factor de impacto de 1.669 y un ranking de 23 de 289, por lo tanto primer cuartil Q1.

**El tercer artículo** ha sido: Influence of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) on the mixture of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) with High Impact Polystyrene (HIPS), Journal of Elastomers & Plastics, Vol. XX, XXXX–XXXX (2014) © 2014 con DOI: [10.1177/0095244313516886](https://doi.org/10.1177/0095244313516886).

En este trabajo se estudia la recuperación de una mezcla binaria (ABS - HIPS al 50 % en peso) mediante la incorporación de SEBS. En primer lugar se han analizado las diferentes propiedades obtenidas a través de los ensayos de tracción, impacto, índice de fluidez (MFI), análisis termogravimétricos (TGA) y espectroscopía por infrarrojos (FTIR) de la mezcla binaria. El análisis de las propiedades mecánicas ha mostrado una disminución en el alargamiento a la rotura y en la energía absorbida durante el impacto. El análisis FTIR ha indicado una distribución heterogénea de la mezcla en las piezas inyectadas y las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) han corroborado dicha distribución heterogénea entre ambos polímeros (ABS y HIPS). Por último se ha incorporado SEBS al sistema binario, observando la recuperación de las propiedades dúctiles (alargamiento a la rotura y energía de impacto), así como la reducción de los valores de viscosidad.

Los indicios de calidad de este artículo son que está publicado en la revista Journal of Elastomers & Plastics que está indexada en la ISI Web of Science y sus datos del JCR para el año de publicación del artículo (2014) no están disponibles, por lo que se utilizan los del 2012 en su categoría "Polymer Science". La revista tiene un factor de impacto de 0,623 que corresponde a un ranking de 65 de 83 cuarto cuartil Q4. El artículo no puede tener ninguna citación hasta el próximo año 2015, porque se publicará en papel en este año 2014.

Esta revista también está indexada en Scopus y sus datos de SCImago son para su área: "Materials Science", su categoría "Polymers and Plastics" y para el año 2012 un factor de impacto de 0,292 que corresponde a un ranking de 52 de 102 por lo tanto el tercer cuartil Q3.

**El cuarto artículo** ha sido: Styrene-Ethylene/Butadiene-Styrene (SEBS) in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene and Polyethylene (ABS / LDPE) blends, Polymer Engineering & Science, Volume 54, Issue 6 (2014) 1313-1324, (Peydro et al., 2014) con DOI: [10.1002/pen.23680](https://doi.org/10.1002/pen.23680)

El presente trabajo analiza la influencia del SEBS sobre mezclas de dos grados (natural y negro) de ABS con presencia de LDPE. En primer lugar se ha preparado mezclas de ABS con LDPE en diferentes porcentajes 1, 2, 4 y 8 % en peso. Posteriormente, se ha analizado el efecto del SEBS sobre la mezcla de ABS – LDPE mediante la adición de 1, 2, 4, 8 % de SEBS. Las diferentes mezclas han sido caracterizadas mecánica, reológica, óptica y dimensionalmente para evaluar como los diferentes porcentajes de LDPE y SEBS modifican las propiedades del ABS. Los resultados muestran como las propiedades mecánicas disminuyen linealmente conforme aumenta la cantidad de LDPE para ambos ABS (Natural y Negro). La incorporación de SEBS al ABS con presencia de LDPE provoca la recuperación de los valores siendo próximos a los del ABS virgen.

Los indicios de calidad de este artículo son que está publicado en la revista Polymer Engineering & Science que está indexada en la ISI Web of Science y sus datos del JCR para el año de publicación en papel del artículo (2014) no están disponibles, por lo que se utilizan los del 2012 en su categoría "Polymer Science". La revista tiene un factor de impacto de 1,243 que corresponde a un ranking de 44 de 83, tercer cuartil Q3. El artículo no puede tener ninguna citación hasta el próximo año 2015, porque se ha publicado en este año 2014.

Esta revista también está indexada en Scopus y su dato de SCImago es, para su área: "Materials Science", su categoría "Polymers and Plastics" y para el año 2012, un factor de impacto de 0,620 que corresponde a un ranking de 26 de 102 por lo tanto el primer cuartil Q1.

## 1.2 MATERIALES

### 1.2.1 ABS

El acrilonitrilo butadieno estireno, frecuentemente abreviado ABS, (del inglés acrylonitrile butadiene styrene) es un termoplástico de ingeniería, debido a que es un plástico cuya elaboración y procesado es más complejo que los plásticos comunes tipo polioleofinas (polietileno, polipropileno).

El acrónimo procede de los tres monómeros utilizados para producirlo: acrilonitrilo, butadieno y estireno. Este termoplástico se le denomina temopolímero (copolímero compuesto de tres bloques), por estar constituido por estos tres monómeros diferentes.

Los primeros plásticos de ABS se fabricaban a través de la mezcla mecánica de los ingredientes en seco o de la mezcla del látex de un caucho basado en butadieno y la resina del copolímero acrilonitrilo-estireno (SAN). Este producto tenía buenas propiedades comparado con otros materiales disponibles en aquellos años, pero tenía varias deficiencias entre las que se pueden destacar una mala capacidad para ser procesado y una falta de homogeneidad.

Para mejorar sus propiedades se fueron incorporando modificaciones en el proceso de fabricación. La mejora más importante consistió en la polimerización del acrilonitrilo-estireno en presencia del caucho. El caucho en un principio tenía un alto contenido en acrilonitrilo pero fue remplazado por otros con bajo contenido como el polibutadieno, el caucho natural, el caucho estireno butadieno y elastómeros acrílicos.

En la actualidad el ABS se fabrica mediante la polimerización del estireno y el acrilonitrilo en presencia de polibutadieno, resultando una estructura de polibutadieno con cadenas de SAN (estireno acrilonitrilo) injertadas en él.

#### 1.2.1.1 Componentes del ABS

##### 1º Poliacrilonitrilo

El primer componente del ABS es el acrilonitrilo (Figura I. 1-2) (textos científicos.com). Los bloques de este material proporcionan rigidez, resistencia a ataques químicos, estabilidad a alta temperatura y dureza.

Para su fabricación se utiliza un método en fase vapor en el que se produce la oxidación del propileno y amoníaco con catalizadores. El proceso comercial utiliza un reactor de lecho fluido en el cual el propileno, el amoníaco y el aire se ponen en contacto con un catalizador sólido a una temperatura de 400 a 510 °C y una presión entre 0.5 y 2 atmósferas.

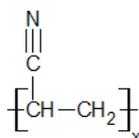


Figura I. 1-2. Poliacrilonitrilo

### 2º Polibutadieno

El segundo componente del ABS es el butadieno (Figura I. 1-3) (textos científicos.com) que es un elastómero. Los bloques de este material proporcionan tenacidad a cualquier temperatura. Esto es especialmente interesante para ambientes fríos, en los cuales otros plásticos se vuelven quebradizos.

El butadieno se obtiene principalmente como un subproducto en el vapor del cracking de hidrocarburos para producir etileno.

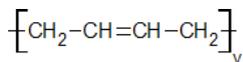


Figura I. 1-3. Polibutadieno

### 3º Poliestireno

El tercer componente del ABS es estireno (Figura I. 1-4) (textos científicos.com). Los bloques de este material aportan resistencia mecánica y rigidez.

La fabricación del estireno se realiza principalmente por el método de la deshidrogenación del etilbenceno. En este proceso, la deshidrogenación del etilbenceno a estireno tiene lugar en presencia de un catalizador de óxido de hierro y otro de óxido de potasio, en un reactor de lecho fijo a una temperatura entre 550 – 680 °C en presencia de vapor y a baja presión (0.41 Ata), dado que bajas presiones favorecen el avance de la reacción.

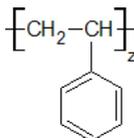


Figura I. 1-4. Poliestireno

Por tanto el ABS dispone de una mezcla de propiedades, llamada sinergia, que indica que el producto final contiene mejores propiedades que la suma de ellos.

### 1.2.1.2 Estructura del ABS

La estructura del ABS (Figura I. 1-5) (textos científicos.com) está formada por una fase dura y rígida (cadenas de SAN) un copolímero vítreo, que es mezcla de estireno y acrilonitrilo, y un compuesto elástico (principalmente el polímero de butadieno), que forma la fase elástica.

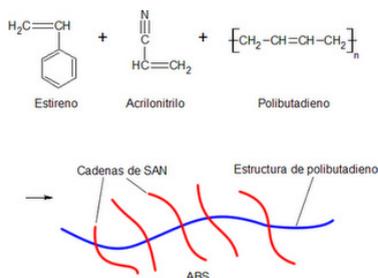


Figura I. 1-5. Estructura del ABS

El ABS es un plástico fuerte debido a los grupos nitrilo. Estos grupos son muy polares, así que se atraen mutuamente permitiendo que las cargas opuestas de los grupos nitrilo puedan estabilizarse. Esta fuerte atracción mantiene firmemente las cadenas de ABS, haciendo el material más fuerte. También el polibutadieno, con su apariencia de caucho, hace al ABS más resistente que otros termoplásticos más comunes.

### 1.2.1.3 Identificación del ABS

Las piezas que están fabricadas del material ABS deben estar marcadas de acuerdo con la norma ISO 11469 (DIN 58840), Figura I. 1-6. (tecnologiadelosplasticos.blogspot.com). De esta manera se facilita el reciclado de los productos realizados con los termoplásticos.



Figura I. 1-6. Identificación del ABS

### 1.2.1.4 Propiedades

Las diferentes piezas fabricadas con ABS tienen importantes propiedades de ingeniería como son: buena resistencia mecánica y resistencia al impacto, pero a su vez combinado con facilidad para el procesado.

La resistencia al impacto de los plásticos ABS se ve incrementada al aumentar el porcentaje de contenido en butadieno pero disminuyen entonces las propiedades de resistencia a la tensión y disminuye la temperatura de deformación por calor. La gran cantidad de propiedades que tiene el ABS es debida a las propiedades que presentan cada uno de sus componentes.

El acrilonitrilo proporciona:

- Resistencia térmica
- Resistencia química
- Resistencia a la fatiga
- Dureza y rigidez

El butadieno proporciona:

- Ductilidad a baja temperatura
- Resistencia al impacto
- Resistencia a la fusión

El estireno proporciona:

- Facilidad de procesado (fluidez)
- Brillo
- Dureza y rigidez

El ABS es opaco (excepto en películas delgadas) y puede ser de color oscuro o marfil. También se puede pigmentar para obtener la mayoría de los colores, obteniéndose además piezas de acabado fino. La mayoría de los plásticos ABS son no tóxicos e inoloros.

Los ABS pueden ser extruidos, moldeados por inyección, soplado y prensado. Los grados de bajo impacto son, generalmente, los que más fácil se procesan. Los de alto impacto son más difíciles de procesar porque son más viscosos, al tener un mayor contenido en caucho.

Los ABS no son altamente inflamables, pero mantienen la combustión. Hay algunos tipos autoextinguibles en el caso que se requiera algún producto incombustible. Otra solución consiste en aplicar algún retardante de llama.

Entre todos los termoplásticos, el ABS es importante por sus propiedades balanceadas. El ABS se destaca por combinar dos propiedades muy importantes como son la resistencia a la tensión y la resistencia al impacto en un mismo material.

En la Tabla I. 1-2 (textos científicos.com) se observan las propiedades cualitativas del ABS y en la

Tabla I. 1-3 aparecen las cualidades cuantitativas del ABS, exactamente el Terluran GP 35 de BASF.

**Tabla I. 1-2. Propiedades cualitativas del ABS**

<b>Propiedad</b>	<b>Característica</b>
Resistencia a la abrasión	Alta
Permeabilidad	Todos los grados son considerados impermeables al agua, pero ligeramente permeables al vapor
Propiedades relativas a la fricción	No los degradan los aceites son recomendables para cojinetes sometidos a cargas y velocidades moderadas
Estabilidad dimensional	Es una de las características más sobresalientes, lo que permite emplearla en partes de tolerancia dimensional cerrada. La baja capacidad de absorción de la resina y su resistencia a los fluidos fríos, contribuyen a su estabilidad dimensional
Pigmentación	La mayoría de estas resinas, están disponibles en colores estándar sobre pedido, se pueden pigmentar aunque requieren equipo especial
Facilidad de unión	Se unen fácilmente entre sí y con materiales plásticos de otros grupos mediante cementos y adhesivos
Cap. de absorción	Baja
Propiedades ambientales	La exposición prolongada al sol produce una capa delgada quebradiza, causando un cambio de color y reduciendo el brillo de la superficie y la resistencia a la flexión. La pigmentación en negro provee mayor resistencia a la intemperie
Resistencia química	Generalmente buena aunque depende del grado de la resina, de la concentración química, temperatura y esfuerzos sobre las partes. En general no son afectadas por el agua, sales inorgánicas, álcalis y por muchos ácidos. Son solubles en ésteres, acetona, aldehídos y en algunos hidrocarburos clorados
Formado	Se adaptan bien a las operaciones secundarias de formado. Cuando se calientan, los perfiles extruidos, se pueden doblar y estampar
Facilidad de maquinado	Sus características son similares a las de los metales no ferrosos, se pueden barrenar, fresar, torneare, aserrar y troquelar
Acabados superficiales	Pueden ser acabados mediante metalizado al vacío y electro plateado
Resistencia a la fatiga	Se presenta para cargas cíclicas o permanentes mayores a $0.7 \text{ Kg mm}^2$
Recocida	Se mantiene $5^\circ \text{ C}$ arriba de la Temperatura de distorsión durante 2 a 4 h

Tabla I. 1-3. Propiedades Cuantitativas del ABS (Terluran® GP-35)

<b>REOLOGICAS</b>	<b>Método ISO</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
Índice de fluidez (220 °C/10 Kg),	1133	cm <sup>3</sup> /10min	34
<b>FISICAS</b>	<b>Método ISO</b>		<b>Valor</b>
Densidad	1183	g/cm <sup>3</sup>	1,04
Adsorción de agua 23 °C	similar al ISO 62	%	0,95
<b>MECANICAS</b>	<b>Método ISO</b>		<b>Valor</b>
Módulo de tensión, 23 °C	527	MPa	2300
Tensión de rotura	527	MPa	
-40°C			63
23°C			44
80°C			19
Alargamiento a la tracción (50 mm/min) 23 °C	527	%	2,4
Alargamiento a la tracción hasta la rotura (50 mm/min), 23 °C	527	%	12
Tensión a la flexión, 23 °C	178	MPa	65
<b>IMPACTO</b>	<b>Método ISO</b>		<b>Valor</b>
Resistencia al impacto Izod 23 °C	180	kJ/m <sup>2</sup>	22
Resistencia al impacto Charpy con entalla	179	kJ/m <sup>2</sup>	
23 °C			19
-30 °C			7
Resistencia al impacto Charpy sin entalla	179	kJ/m <sup>2</sup>	
23 °C			125
-30 °C			90
<b>TERMICAS</b>	<b>Método ISO</b>		<b>Valor</b>
HDT A (1.8 MPa)	75	° C	94
HDT B (0.45 MPa)	75	° C	99
Coefficiente de expansión térmica lineal, longitudinal	ISO 11359-1/-2	mm/mm °C	0.95 x10 <sup>-4</sup>
Temperatura de reblandecimiento Vicat VST/B/50	306	°C	95
<b>ELECTRICAS</b>	<b>Método ISO</b>		<b>Valor</b>
Resistividad volumétrico	IEC 60093	Ohm*m	>1E13
Resistencia eléctrica, Tiempo corto, 1.5 mm	IEC 60243-1	kV/mm	38
<b>INFLAMABILIDAD</b>	<b>Método ISO</b>		<b>Valor</b>
Inflamabilidad, espesor de 1.5mm	UL94	categoría	HB
Máxima temperatura en servicio (ciclo corto de trabajo)		°C	80
<b>PROCESABILIDAD</b>	<b>Método ISO</b>		<b>Valor</b>
Procesabilidad: moldeo por inyección (M), Extrusión (E), Soplado (B)			M
Temperatura de secado		°C	80
Tiempo de secado		h	2 - 4
Temperatura de inyección		°C	220 - 260
Temperatura del molde		°C	30 - 60
Contracción en moldeo, longitudinal		%	0,4 - 0,7

### 1.2.1.5 Usos y aplicaciones

Los termoplásticos ABS se pueden utilizar en infinidad de sectores. Dos sectores importantes son el del automóvil y los electrodomésticos.

**Automóviles.** El ABS se caracteriza por ser un material muy fuerte y liviano, lo suficientemente fuerte como para ser utilizado en la fabricación de piezas para automóviles. El empleo de plásticos, como ABS, hace más livianos a los automóviles, lo que promueve una menor utilización de combustible. Se utiliza tanto en el interior como en el exterior. En el interior tenemos el panel de instrumentos, consolas, cobertores de puertas y otras partes decorativas del interior. Aplicaciones del exterior del automóvil pueden ser la parrilla del radiador, cuna de faros, alojamiento del espejo. Un automóvil puede llegar a tener más de 12 Kg de ABS.



Figura I. 1-7. Aplicaciones del ABS

**Electrodomésticos.** En recubrimiento interior y exterior de las puertas de frigoríficos. En carcasa de aparatos eléctricos como televisores, teléfonos, ordenadores, taladros, radios, aspiradoras, máquinas de coser, secadores de pelo, etc. El ABS puede tener diferentes combinaciones de colores. También puede ser cromado por electrólisis, estampado o metalizado. Dependiendo del molde utilizado, las superficies pueden ser opacas, brillantes o satinadas.

En la Figura I. 1-7 (tecnologiadelosplasticos.com, zonaplastica.com, elpais.com) aparecen algunas imágenes de productos realizados con ABS.

### 1.2.2 HIPS

El poliestireno, abreviado PS (del inglés polystyrene), es uno de los polímeros más utilizados junto con otros tipos de materiales poliméricos como el Polietileno (PE), el polipropileno (PP), y el policloruro de vinilo (PVC).

El poliestireno se fabrica industrialmente calentando el etilbenceno en presencia de un catalizador para obtener primero el estireno. La polimerización del estireno necesita la presencia de una pequeña cantidad de un iniciador, entre los que se encuentran los peróxidos, que trabaja rompiéndose para generar un radical libre. Este radical se une a una molécula de monómero, formando así otro radical libre más grande, que a su vez se une a otra molécula de monómero y así sucesivamente. Este proceso finaliza por combinación de dos radicales.

Los productos de los poliestirenos termoplásticos, que han conseguido mayor importancia son los siguientes: el homopolímero (PS), los copolímeros de estireno con alfa-metilestireno (S/MS) o con acrilonitrilo (SAN), el poliestireno mejorado en cuanto a resistencia a impacto con la adición de caucho estireno – butadieno (S/B, pertenece a los PS-HI, de alto impacto), y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo modificados con caucho acrilnitrilo-butadieno (“caucho nitrílico”), con caucho acrílico o con caucho de etileno-propileno-dieno (ABS, ASA o A/EPDM/S).

De todos los derivados de PS solo se va a comentar el HIPS que uno de los materiales utilizados en esta tesis.

#### 1.2.2.1 Estructura del HIPS

Los poliestirenos resistentes al impacto son sistemas compuestos por dos fases. Una fase dura y cohesionada de poliestireno y una segunda fase de partículas de caucho fina y uniformemente repartidas en el seno de la primera. Estas partículas de caucho son las que proporcionan al polímero características de resistencia al impacto. La Figura I. 1-8 (pslc.ws) muestra la síntesis del PS y en la Figura I. 1-9 (pslc.ws) se muestra el esquema de la molécula del HIPS (estireno-butadieno).



Figura I. 1-8. Estructura del PS

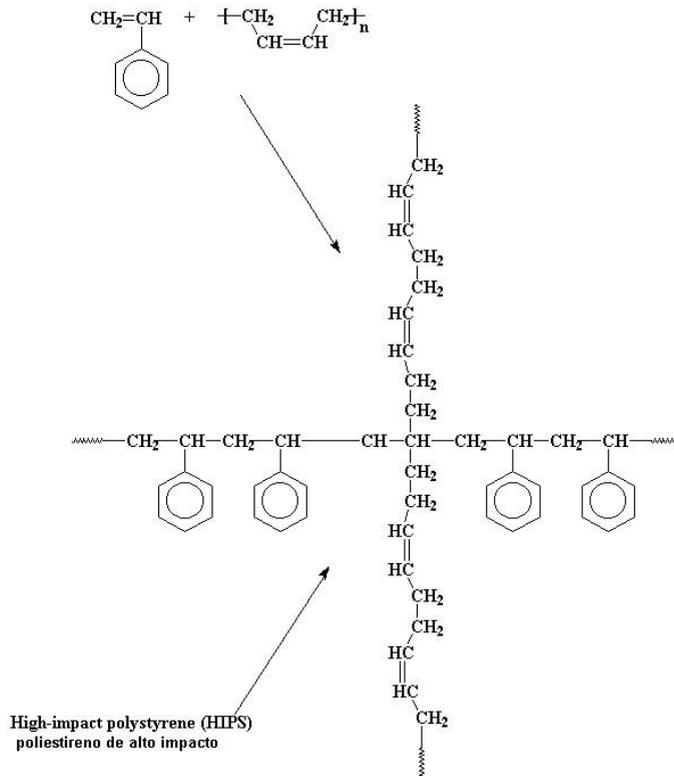


Figura I. 1-9 Estructura del HIPS

### 1.2.2.2 Identificación del HIPS

Las piezas que están fabricadas con material PS deben estar marcadas de acuerdo con la norma ISO 11469 (DIN 58840), El número 6 y las siglas PS indican que se trata de poliestireno. El triángulo con flechas indica que se trata de un plástico reciclable (en ningún caso significa que el objeto esté hecho con plástico reciclado), Figura I. 1-10 (edu.jccm.es).



Figura I. 1-10. Identificación del PS

### 1.2.2.3 Propiedades

#### Propiedades mecánicas

La resistencia al impacto y otras propiedades del poliestireno pueden variar dentro de amplios márgenes, por causa del tipo, cantidad, forma y distribución de la fase de caucho en la estructura del material soporte.

Los HIPS tipos SB que tienen un 3 % de caucho, se consideran medianamente resistentes al impacto. Los que tienen entre un 3 y un 10 %, se consideran de alto impacto y los que tienen del 10 al 15 % se consideran superresistentes. Para obtener un poliestireno resistente al impacto y completamente transparente se necesita copolimerizar en forma de láminas finas de aproximadamente 0,4 milímetros.

#### Propiedades térmicas

El poliestireno presenta la conductividad térmica más baja de todos los termoplásticos. La conductividad térmica del HIPS está sobre 0,18 W/m·C. Para disminuir la conductividad térmica, se inyecta gas en su interior. Así, las espumas rígidas de poliestireno XPS presentan valores de conductividad, incluso menores de 0,03 W/m·C, por lo que se suele utilizar como aislante térmico. Sin embargo, tiene relativamente poca resistencia a la temperatura, ya que reblandece entre 85 y 105 °C (el valor exacto depende del contenido en aceite mineral).

#### Propiedades ópticas

Los materiales plásticos pueden ser opacos: (no dejan pasar la luz), transparentes (dejan pasar la luz) o translúcidos (dejan pasar parte de la luz). El HIPS es completamente opaco aunque que algunos fabricantes venden grados especiales de poliestireno translúcidos. Por el contrario el PS cristal es completamente transparente y tiene un índice de refracción en torno a 1,57, similar al del policarbonato y el PVC.

Las mezclas de HIPS o PS choque como también se la llama vulgarmente y PS cristal son más translúcidas pero también más frágiles cuanto más PS cristal contienen. Es posible encontrar un equilibrio entre ambas propiedades de forma que los objetos fabricados, por ejemplo vasos desechables, sean transparentes a la vez que resistentes de manera aceptable.

#### Propiedades eléctricas

El poliestireno tiene una conductividad eléctrica muy baja (valores entre 10 y 16 S·m<sup>-1</sup>), es decir, es un aislante. Por sus propiedades suele usarse en las instalaciones de alta frecuencia.

En la Tabla I. 1-4 aparecen las propiedades del HIPS 6541 de TOTAL PETROCHEMICAL utilizado en este estudio.

**Tabla I. 1-4. Propiedades del HIPS 6541 de TOTAL PETROCHEMICAL**

<b>REOLOGICAS</b>	<b>Método ISO</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
Índice de fluidez (200 °C/5 Kg),	1133	cm <sup>3</sup> /10min	11,5
<b>FISICAS</b>			
Densidad	1183	g/cm <sup>3</sup>	1,04
Adsorción de agua 23 °C	similar al ISO 62	%	<0,1
<b>MECANICAS, 23 °C</b>			
Tensión hasta la deformación	527	MPa	25
Tensión de rotura	527	MPa	20
Alargamiento a la tracción hasta la rotura (50 mm/min),	527	%	45
Tensión a la flexión	178	MPa	2100
<b>IMPACTO</b>			
Resistencia al impacto Izod con entalla	180/1A	kJ/m <sup>2</sup>	9,5
<b>DUREZA</b>			
Dureza Rockwell	ISO 2039-2	-	R 78
<b>TERMICAS</b>			
HDT sin recocer (1.8 MPa)	75	° C	68
HDT recocido (1.8 MPa)	75	° C	80
Coeficiente de expansión térmica lineal, longitudinal	ISO 11359	mm/mm °C	0,91 x10 <sup>-4</sup>
Temperatura de reblandecimiento Vicat VST/B/10	ISO 306	°C	92
Temperatura de reblandecimiento Vicat VST/B/50	ISO 306	°C	83
<b>ELECTRICAS</b>			
Resistividad volumétrico	IEC 60093	Ohm*m	>10E13
Resistencia eléctrica	IEC 60243-1	kV/mm	150
<b>INFLAMABILIDAD</b>			
Inflamabilidad, espesor de 1.5mm	UL94	categoría	HB
Máxima temperatura en servicio (ciclo corto de trabajo)		°C	80
<b>PROCESABILIDAD</b>			
Procesabilidad: moldeo por inyección (M), Extrusión (E), Soplado (B)			M
Temperatura de secado		°C	70
Tiempo de secado		h	3
Temperatura de inyección		°C	220 - 250
Temperatura del molde		°C	40 - 80
Contracción en moldeo, longitudinal		%	0,21 - 0,65

### 1.2.2.4 Usos y aplicaciones

El poliestireno choque o HIPS se utiliza principalmente en la fabricación de objetos mediante moldeo por inyección. Algunos ejemplos son: carcasas de televisores y aparatos de radio, impresoras, carcasas de aspiradoras, piezas diversas de cámaras fotográficas, ventiladores, revestido de máquinas, secadores, partes interiores de frigoríficos, proyectores, maquinillas de afeitar desechables, tablero de a bordo de automóviles, revestidos de volantes, guanteras, envases sin retorno para alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos, y para artículos técnicos, cajas apilables, fregaderos, accesorios y armarios para baño, muebles de poco tamaño, cajones, apliques, maletas, vajilla desechable, cajas para cubertería y para pan, bolígrafos, archivadores, tacones de zapatos, cajones para almacenar diapositivas, juguetes, etc. Según las aplicaciones se le pueden añadir aditivos como por ejemplo sustancias ignífugas o colorantes. En la Figura I. 1-11 (wikipedia.org., lexmark-emea.com, maxiproducts.es, senoplast.com) aparece algunas imágenes de productos fabricados con HIPS.



Figura I. 1-11. Aplicaciones del HIPS

### 1.2.3 LDPE

El polietileno o polieteno (abreviado PE) es el plástico más común. La producción anual es de aproximadamente 110 millones de toneladas métricas (2010 [www.diquima.upm.es](http://www.diquima.upm.es)). Su principal uso es el de embalajes (bolsas de plástico, películas y láminas de plástico, geomembranas, contenedores incluyendo botellas, etc.) Existen muchos tipos de polietileno, pero casi siempre presenta la fórmula química  $(C_2H_4)_nH_2$ . El PE es generalmente una mezcla de compuestos orgánicos similares que difieren en el valor de n. Una molécula del polietileno no es nada más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono Figura I. 1-12 ([www.textoscientificos.com/](http://www.textoscientificos.com/)).

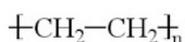


Figura I. 1-12. Polietileno

A veces algunos de los carbonos, en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno. Esto se llama polietileno ramificado, o de baja densidad, o LDPE (del inglés low density polyethylene). Cuando no hay ramificación, se llama polietileno lineal, o HDPE. El polietileno lineal es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato y más fácil de fabricar, Figura I. 1-13 ([wikipedia.org](http://wikipedia.org)).

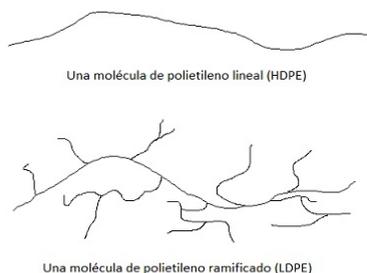


Figura I. 1-13. Estructura del Polietileno

El polietileno se obtiene a partir del monómero etileno (nombre IUPAC: eteno). El polietileno tiene la fórmula  $C_2H_4$ , que consiste en un par de grupos metilenos ( $CH_2$ ) conectadas por un enlace doble.

El etileno debe ser de gran pureza debido a que los catalizadores son altamente reactivos. Las especificaciones típicas indican que debe tener menos de 5 ppm de contaminantes entre agua, oxígeno, nitrógeno, etano (precursor común para etileno), y el metano. Generalmente la producción de etileno es a partir de fuentes petroquímicas, pero también puede ser generada por la deshidratación de etanol.

### 1.2.3.1 Propiedades

#### Propiedades físicas

El polietileno es un polímero termoplástico que consiste en largas cadenas de hidrocarburos. La temperatura de fusión y la de transición vítrea pueden o no ser observables (cambian para cada tipo de polietileno) y dependen de la cristalinidad y el peso molecular. Los rangos del punto de fusión de polietilenos comerciales comunes de media y alta densidad están de 120 °C a 130 °C. El punto de fusión promedio del polietileno de baja densidad comercial oscila entre 105 °C a 115 °C. En la Tabla I. 1-5 (www.repsol.com) aparecen las propiedades del LDPE.

#### Propiedades químicas

La mayoría de los grados de polietilenos de baja, media y alta densidad tienen una excelente resistencia química, lo que significa que no es atacado por ácidos fuertes o bases fuertes. También es resistente a los oxidantes suaves y agentes reductores. La forma de quemarse del polietileno es de forma lenta, aparece una llama azul que tiene una punta de color amarillo y desprende un olor a parafina. El polietileno continúa ardiendo con la eliminación de la fuente de llama y produce un goteo. El polietileno (aparte del polietileno reticulado) generalmente se puede disolver a temperaturas elevadas en hidrocarburos aromáticos, o en disolventes clorados.

**Tabla I. 1-5. Propiedades del LDPE (ALCUDIA® PE063/A)**

Propiedades	Método	Unidad	Valor
Índice de fluidez (190 °C, 2.16kg)	ISO 1133	g/10 min	4
Densidad a 23°C	ISO 1183	kg/m <sup>3</sup>	920
Resistencia al impacto (F50)	ISO 7765-1	g	70
Resistencia al rasgado (Elmendorf) (DM/DT)	ISO 6383-2	cN	150 / 60
Resistencia a la tracción en el punto de rotura (DM/DT)	ISO 527-3	MPa	23 / 20
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia (DM/DT)	ISO 527-3	MPa	10 / 10
Alargamiento en el punto de rotura (DM/DT)	ISO 527-3	%	200 / 600
Coefficiente de fricción ( Dinámico)	ISO 8295	-	0.10
Brillo (45°)	ASTM D-2457	-	60
Turbidez	ASTM D-1003	%	8
Temperatura de reblandecimiento Vicat (carga 10 N)	ISO 306	°C	88

(\*) Película de 30 µm de espesor, relación de soplado 2.25:1, altura de la línea de enfriamiento 40 cm

### 1.2.3.2 Clasificación

Dependiendo de su densidad y ramificación el polietileno se clasifica en varias categorías. Sus propiedades mecánicas dependen en gran medida de variables tales como el peso molecular, la extensión y el tipo de ramificación y la estructura cristalina. Los grados de polietileno más importantes y más vendidos son el HDPE, LLDPE y LDPE.

A continuación se nombran los polietilenos más conocidos con sus acrónimos en inglés:

- Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)
- Polietileno de ultra bajo peso molecular (ULMWPE o PE-WAX)
- Polietileno de alto peso molecular (HMWPE)
- Polietileno de alta densidad (HDPE)
- Polietileno de alta densidad reticulado (HDXLPE)
- Polietileno reticulado (PEX o XLPE)
- Polietileno de media densidad (MDPE)
- Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)
- Polietileno de baja densidad (LDPE)
- Polietileno de muy baja densidad (VLDPE)
- Polietileno clorado (CPE)

### 1.2.3.3 Polietileno de baja densidad (LDPE)

Para no hacer muy extenso el trabajo sólo se va a comentar el polietileno de baja densidad que es el utilizado en esta tesis.

El LDPE se define por su densidad que está en el rango de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>. El LDPE tiene un alto grado de ramificaciones en la cadena polimérica, lo que significa que las cadenas no se empaquetan muy bien en la estructura cristalina. Por lo tanto, las fuerzas de atracción intermoleculares son menos fuertes. Por esto el LDPE tiene una menor resistencia a la tracción, pero es más dúctil. El LDPE se crea por polimerización de radicales libres. Las excelentes propiedades de flujo en fundido del LDPE son a causa del alto grado de ramificación con cadenas largas.

El LDPE se utiliza tanto para aplicaciones de envases rígidos como para películas de plástico tales como bolsas de plástico y películas para envolturas. En 2009, el mercado mundial de polietileno de baja densidad tuvo un volumen de alrededor de 18,4 mil millones de Toneladas Métricas (<http://es.prmob.net> ).

### 1.2.3.4 Usos y Aplicaciones generales de los polietilenos

El polietileno es uno de los productos de consumo masivo. Es muy utilizado en la industria del envasado de alimentos en forma de film, bolsas, botellas, vasos, botes, etc. El polietileno, particularmente el polietileno de alta densidad, a menudo se utiliza en sistemas de tuberías de presión debido a su inercia, fuerza y la facilidad de montaje. El Polietileno es procesado por todos los métodos de conformación de termoplásticos conocidos como son: inyección, extrusión, soplado, rotomoldeo, termoformado, etc.). Un caso particular es el del UHMWPE, que debido a su elevada dureza y difícil procesabilidad, tiene que ser extruido en planchas y barras, para finalmente ser procesado mediante algún proceso de mecanizado como el torneado y el fresado.

A continuación (Figura I. 1-14) ([www.lookfordiagnosis.com](http://www.lookfordiagnosis.com), [www.asfaltex.com](http://www.asfaltex.com), [www.asfaltex.com](http://www.asfaltex.com), [www.directindustry.es](http://www.directindustry.es), <http://tecnihogar.es>) se muestran algunos ejemplos de productos fabricados con los distintos tipos de polietilenos.



Figura I. 1-14. Aplicaciones del polietileno

### 1.2.4 SEBS

El estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) es un elastómero termoplástico. Algunos polímeros elastómeros son el poliisopreno o caucho natural, el polibutadieno, el poliisobutileno, y los poliuretanos. La propiedad particular de los elastómeros es que se pueden estirar muchas veces su propia longitud, y luego recuperan su forma original sin ninguna deformación permanente. Los elastómeros termoplásticos, conocidos también como cauchos termoplásticos, son una clase de copolímeros o mezcla física de polímeros (generalmente un plástico y un caucho) que dan lugar a materiales con las características termoplásticas y elastoméricas. Prácticamente todo los materiales elastómeros son termoestables y sólo se pueden transformar una vez, en cambio los termoplásticos son, relativamente fáciles de utilizar en la fabricación, por ejemplo, en moldeo por inyección y transformados varias veces. Los elastómeros termoplásticos combinan las ventajas típicas de las gomas y de los materiales termoplásticos.

La obtención del SEBS es a partir de un SBS al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante la eliminación de la insaturación de la cadena de polibutadieno generado etileno y butileno. En la Figura I. 1-15 se representa la estructura del SBS y en la Figura I. 1-16 la del SEBS ([www.elastotpe.com](http://www.elastotpe.com)).

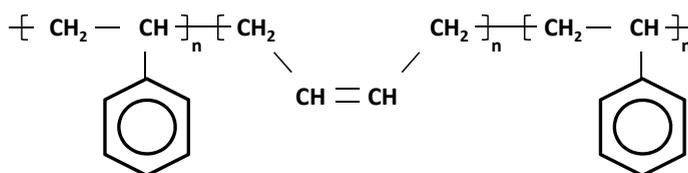


Figura I. 1-15. Estructura del SBS

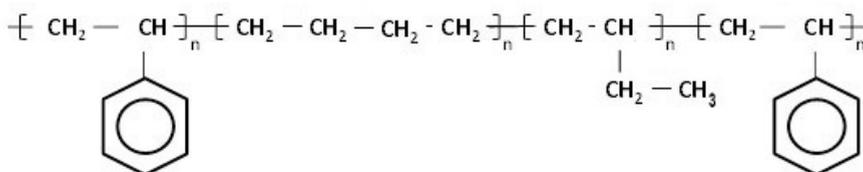


Figura I. 1-16. Estructura del SEBS

### 1.2.4.1 Propiedades

El SEBS tiene una excelente resistencia al envejecimiento debido a la ausencia del doble enlace en la estructura polimérica. Por lo tanto el SEBS tiene una alta resistencia al medio ambiente (la temperatura, las radiaciones UV, etc.) sin perder las propiedades de un termoplástico, siendo muy útiles en aplicaciones en las que un SBS normal no sirve. Para diferentes aplicaciones en la industria, se pueden formular de amplios rangos de dureza desde durezas de Shore A 10 hasta Shore A 90. En la Tabla I. 1-6 aparecen las características principales del SEBS utilizado en este estudio ([www.apiplastic.com](http://www.apiplastic.com)).

**Tabla I. 1-6. Propiedades del SEBS TA50 de APPLICAZIONI PLASTICHE INDUSTRIALI**

<b>Característica principales</b>			Trasparente
<b>REOLOGICAS</b>			
Índice de fluidez (230 °C/2,16 Kg)	Método ISO 1133	Unidades cm <sup>3</sup> /10min	Valor 5,7
<b>FISICAS</b>			
Densidad	1183	g/cm <sup>3</sup>	0,89
Adsorción de agua		%	0
<b>MECANICAS, 23 °C</b>			
Tensión de rotura	527	MPa	6,7
Alargamiento a la tracción hasta la rotura (50 mm/min),	527	%	650
Tensión a la flexión	178	MPa	-
<b>IMPACTO</b>			
Resistencia al impacto Izod con entalla	180/1A	kJ/m <sup>2</sup>	-
<b>DUREZA</b>			
Dureza (Shore A)	D 2240	-	50
<b>RESISTENCIA AL EMBEJECIMIENTO</b>			
Ozono (72h - 40°C - 200ppcm) Tensión = 20 %	-	-	Excelente
Agente atmosférico	-	-	Excelente
<b>PROCESABILIDAD</b>			
Procesabilidad: moldeo por inyección (M), Extrusión (E), Soplado (B)			M
Temperatura de secado		°C	No Necesita
Tiempo de secado		h	No Necesita
Temperatura de inyección		°C	170 - 200
Temperatura del molde		°C	35 - 65
Contracción en moldeo, longitudinal		%	-

### 1.2.4.2 Usos y aplicaciones

Existe muy poca literatura acerca del SEBS debido a su reciente incorporación a la industria, aunque poco a poco va cobrando más importancia en la comunidad industrial determinados SEBS con propiedades muy concretas, como es la transparencia. El SEBS es claro candidato a sustituir a la silicona. Entre las aplicaciones más usuales están las plantillas para masaje de los pies, pieza que eviten que otra se resbalen como esterillas de vajillas o bandas en momo patines y elementos que deben se sujetados por las manos, como fundas de bolígrafos y empuñaduras de diversos utensilios, etc (Figura I. 1-17) ([www.dynasoleelastomers.com](http://www.dynasoleelastomers.com), [www.tradeindia.com](http://www.tradeindia.com), [www.apiplastic.com](http://www.apiplastic.com), [www.pakuya.com](http://www.pakuya.com), <http://\pupellet.en.busytrade.com>, [www.restomed.com](http://www.restomed.com))



Figura I. 1-17. Aplicaciones del SEBS

## 1.3 PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS

En este apartado se describen los equipos utilizados para la realización experimental del trabajo: como son equipos para el acondicionamiento y tratamiento de los materiales y equipos para la transformación de la granza en producto final.

### 1.3.1 Secado previo de la granza.

#### 1.3.1.1 Descripción del equipo.

La operación de secado se realiza en un deshumidificador (MDEU1/10 de Industrial y Comercial Marse S.L.®, Barcelona España). Para el ABS se ha utilizado la temperatura de 80 °C y un tiempo de 4 horas. Para el HIPS se ha utilizado la temperatura de 70 °C y un tiempo de 3 horas. El LDPE y el SEBS no han necesitado secado.

#### 1.3.1.2 Fundamentos de la técnica.

Debido a que el ABS y el HIPS son materiales higroscópicos, o sea, absorben agua cuando están en contacto con la humedad que existe el aire libre, es necesario usar el deshumidificador para eliminarla. Para una realización correcta tanto de los ensayos reológicos, térmicos y de transformación de los materiales por inyección, los niveles de humedad tienen que ser bajos. El LDPE y el SEBS no son higroscópicos y por lo tanto no han necesitado secado. En la Figura I. 1-18A se observa el deshumidificador del departamento. En él se introducía la granza del material virgen o la producida por el molino que trituraba las piezas ya intectadas. En la Figura I. 1-18B se observa el molino del departamento.

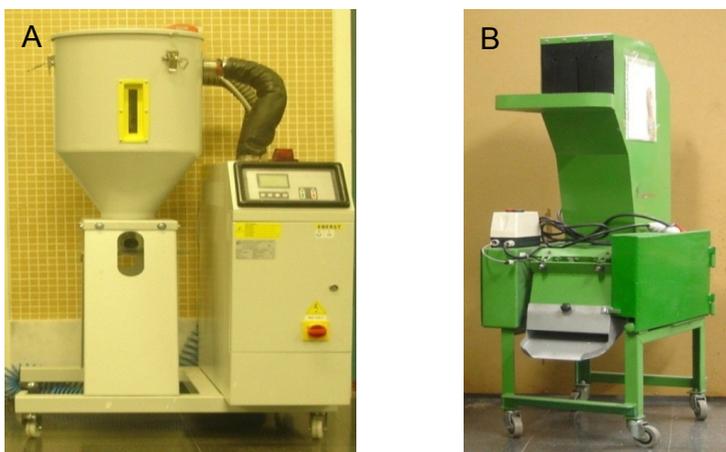


Figura I. 1-18. Deshumidificador y del molino del laboratorio de procesos de fabricación

### 1.3.2 Procesado de las mezclas mediante extrusión e inyección

#### 1.3.2.1 Descripción del equipo de inyección.

Para la conformación de los polímeros estudiados se ha empleado el proceso de moldeo por inyección y el de extrusión. La máquina de inyección utilizada es el modelo Mateu & Solé Meteor 270/75 (Barcelona, España), cuyas principales características se muestran en la Tabla I. 1-7 y la fotografía se muestra en la Figura I. 1-19.

**Tabla I. 1-7. Principales características de la máquina de inyección Mateu & Solé, modelo Meteor 270/75**

Grupo de inyección	Diámetro del husillo [mm]:	35
	Presión máxima de Inyección [bar]:	1735
	Volumen teórico de Inyección [cm <sup>3</sup> ]:	155
	Velocidad regulable del husillo [min <sup>-1</sup> ]:	252
	Par de giro del husillo [Nm]:	4+1
	Potencia de calefacción [kW]:	9,58
Grupo de cierre	Fuerza de cierre [kN (Tm)]:	750 (75)
	Carrera máxima de apertura mm:	320
	Espesor mínimo de molde [mm]:	150
	Paso entre columnas H x V [mm]:	380x300
	Fuerza máxima de expulsión [Kn]:	23
	Carrera máxima de expulsión [mm]:	100
Otros parámetros	Ciclos en vacío ( Euomap 6a) [min <sup>-1</sup> ]:	33
	Potencia total instalada [kW]:	24,58
	Peso neto de la máquina [kg]:	4200

La máquina de inyección es la encargada de obtener piezas con la forma deseada a partir de material plástico granulado también llamado granza. Para ello la inyectora aporta calor al material de alimentación hasta transformarlo en un estado viscoelástico, con una fluidez que permite ser inyectado en un molde cerrado y así poder obtener la pieza deseada.

La granza de los materiales ensayados es colocada en la tolva de alimentación, que conecta con la cámara interior, de forma que el producto entra a la zona de plastificación por gravedad.

Una vez cargado el material, este es plastificado por el tornillo sin fin, que después actúa como un émbolo empujando el material fundido a la cámara de inyección desde donde llega al molde a través de una boquilla.

Para graduar la cantidad de material que se desea inyectar, se utiliza la unidad de control. Esta unidad controla el recorrido del tornillo expresado en décimas de milímetros.

La máquina dispone de un sistema de cierre hidráulico-mecánico mediante rodilleras que se encarga de realizar los movimientos de cierre y apertura. Este sistema es capaz de soportar las altas fuerzas que aparecen por las altas presiones a que se somete durante el proceso de inyección.

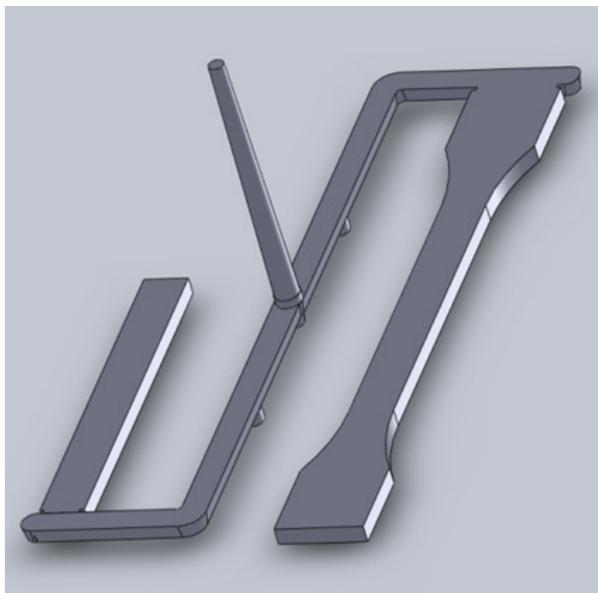


**Figura I. 1-19. Inyectora del laboratorio de procesos de fabricación**

### **1.3.2.2 Moldes utilizados en el estudio.**

Para el desarrollo del presente estudio se han empleado dos moldes. El primero nos permite obtener la geometría que se presenta en la Figura I. 1-20, que se corresponde con un molde normalizado compuesto de una probeta charpy y una probeta de tracción, disponiendo cada probeta de una entrada laminar de material, y siendo estas piezas utilizadas para la caracterización mecánica de los diferentes materiales y mezclas. El segundo nos permite obtener la forma que se representa en la Figura I. 1-21, correspondiente a un molde expresamente diseñado para medir presiones y

temperatura en cavidad y contracciones de piezas inyectadas. En la Figura I. 1-22 se puede observar el diseño CAD 3D de dicho molde, así como el despiece y el montaje final del molde, en el que se pueden observar los sensores de presión y temperatura.



**Figura I. 1-20. Geometría de la pieza empleada para obtener pieza para ensayar**

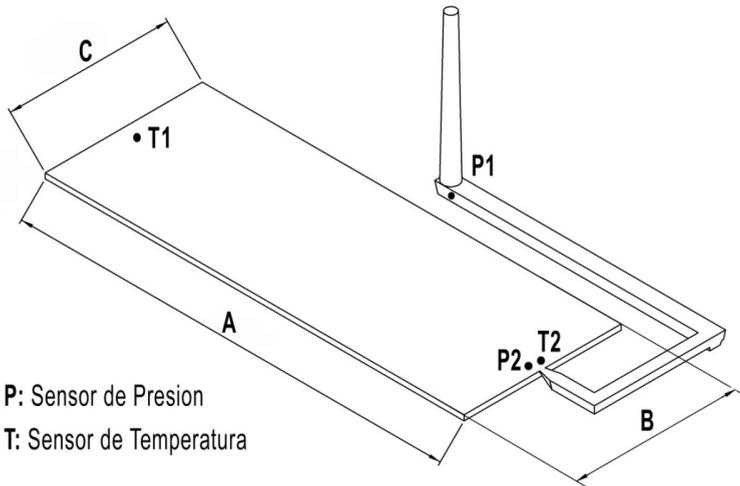


Figura I. 1-21. Geometría de la pieza empleada para medir presiones y contracciones



Figura I. 1-22. Molde con sensores de presión y temperatura

### 1.3.2.3 Descripción del equipo de extrusión.

Para realizar las diferentes mezclas de los materiales estudiados ABS, HIPS, LDPE y SEBS, se empleó una extrusora de doble husillo Modelo EXBI30 fabricada a medida para el departamento por la empresa Dupra S.A.,(Castalla, Alicante, España) En la Figura I. 1-23 se puede observar dicho equipo, compuesto por la unidad de extrusión, la unidad de enfriado y el peletizador. La unidad de extrusión dispone de 4 zonas de calefacción y el control de velocidad de rotación de los husillos.



Figura I. 1-23. Extrusora del laboratorio de materiales

Tabla I. 1-8 Principales características de la máquina de extrusión de doble husillo

Característica de la extrusora	
Diámetro del husillo [mm]:	30
Giro del Husillo [rpm]:	de 10 a 100
Temperatura máxima de la máquina [°C]:	350
Tipo de husillos:	de doble husillo co-rotante
Zonas de calefacción:	4+1 boquilla
Potencia de calefacción [kW]:	2,8
Potencia de motor [KW]:	4,8

## 1.4 TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describen los equipos específicos de caracterización de los materiales poliméricos. Están agrupados en prestaciones mecánicas (tracción, impacto y dureza), de procesabilidad (reología y MFI) y de análisis térmico (DSC y TGA), además también se describen; microscopía electrónica de barrido, espectrofotometría infrarroja y colorimetría.

### 1.4.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción es uno de los ensayos mecánicos más importantes para conocer el comportamiento mecánico de un material. Permite obtener el diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, a partir del cual se puede extraer información sobre los tramos de deformación elástica y plástica así como algunos parámetros que definen el comportamiento a tracción tales como el módulo elástico, tensión de rotura y porcentaje de alargamiento a la rotura.

En el ensayo de tracción se somete una probeta de determinada geometría, Figura I. 1-20, a la acción de un esfuerzo axial, habitualmente hasta la fractura.

El ensayo de tracción aporta información muy completa ya que permite cuantificar la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes (módulo elástico o de Young y tensión de rotura) y dúctiles (porcentaje de alargamiento a la rotura). Las formas de trabajar en un ensayo de tracción son múltiples, permitiendo incluso trabajar en condiciones de fatiga. Lo habitual es realizar un control por carrera, es decir estableciendo una velocidad constante de separación de las mordazas, en esta tesis se ha utilizado este sistema. Algunos equipos también permiten trabajar con un control por fuerza, manteniendo una velocidad de incremento de fuerza constante a lo largo de todo el ensayo.

Para estimar la tenacidad de un material se utiliza el área encerrada bajo el ensayo de tracción. Esta área corresponde con el trabajo o energía que consume un material en el proceso de deformación y fractura.

Los ensayos de tracción se realizaron en la máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, España) que posee el departamento, Figura I.1- 24A,. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo de tracción se llevaron a cabo de acuerdo a la norma, (UNE-EN-ISO-527, 1997). Todas las probetas, de dimensiones 150 mm de longitud y  $10 \cdot 4 \text{ mm}^2$  de sección, fueron ensayadas a 25 °C y 50 % de humedad relativa usando una velocidad de tracción de  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  con una célula de 5 KN. Se ensayaron un mínimo de diez probetas, para cada material y se calculó la media del alargamiento a la rotura y la resistencia mecánica.

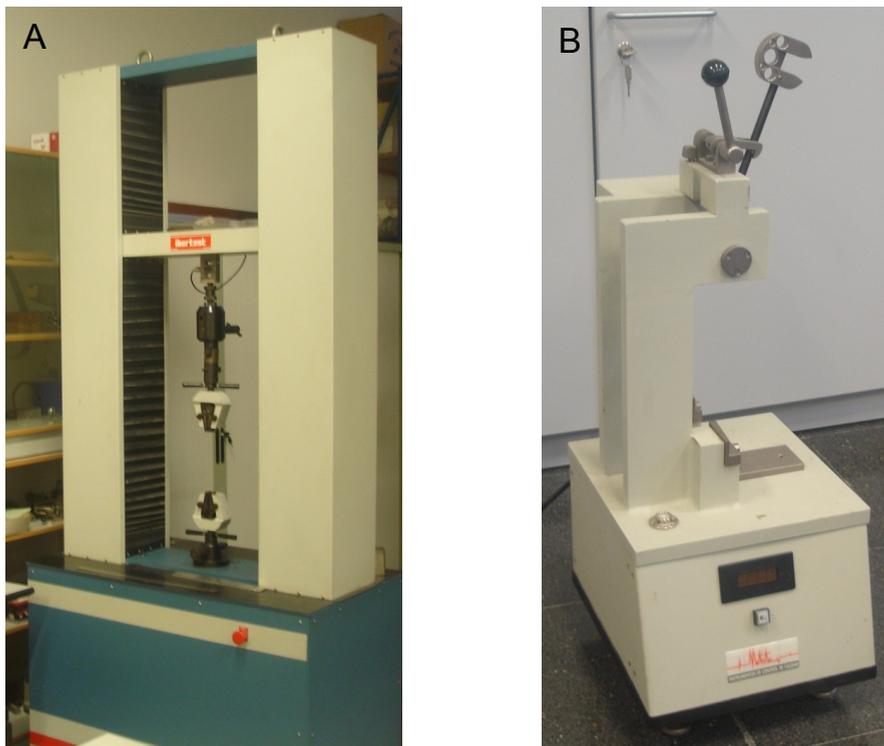


Figura I.1- 24. Máquina universal de ensayos y Charpy del laboratorio de materiales

#### 1.4.2 Ensayo de impacto (Charpy)

Para caracterizar la fragilidad y fractura de los materiales se utiliza la técnica de ensayos de impacto. El ensayo Charpy es un ensayo de impacto normalizado que sirve para medir la resistencia al impacto a través de la resiliencia. La probeta tiene forma de barra de sección rectangular, en la cual se puede practicar una entalla de diferente geometría con el fin de evaluar el comportamiento del material en presencia de concentradores de tensión. La carga de impacto se aplica con un martillo en forma de péndulo con una altura preestablecida de un solo golpe. La energía absorbida por la probeta en el proceso de deformación y fractura, se determina mediante la diferencia de alturas del péndulo entre el punto inicial antes del ensayo y la altura alcanzada después del impacto.

En los ensayos de impacto se ha empleado el péndulo tipo Charpy (Metrotec®, San Sebastián, España), Figura I.1- 24B, con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J. según la norma ISO 179 (ISO-179, 2010). También se ensayaron un mínimo de diez probetas de tamaño 60 mm de longitud y  $10 \cdot 4 \text{ mm}^2$  de sección, Figura I. 1-20.

### 1.4.3 Ensayo de dureza

La dureza es otra propiedad mecánica de interés. Se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. La dureza se mide, o mejor expresado, se relaciona con un número de dureza. Este número se corresponde con la medida de la profundidad o el tamaño de huella que resulta tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago sobre la superficie a caracterizar. Cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella y, consecuentemente, menor dureza. La medida de la dureza tiene solamente interés desde el punto de vista relativo (no absoluto); es útil para comparar comportamientos de diferentes materiales pero no para diseño y cálculo. Para materiales plásticos de dureza intermedia se emplea el durómetro Shore con la escala D, ya que la escala A es para materiales de naturaleza elastomérica, es decir, muy blandos.

Los ensayos de dureza se realizaron mediante la utilización de un durómetro Shore D (Instruments J Bot, S.A., Barcelona, España), Figura I. 1-25 . Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868 (ISO-868, 2003). Se utilizaron 5 probetas como mínimo para cada uno de los materiales ensayados.



Figura I. 1-25. Durómetro del laboratorio de materiales

#### 1.4.4 Reómetro capilar

##### 1.4.4.1 Descripción del equipo.

Para la determinación de la viscosidad de los polímeros caracterizados en este estudio se ha empleado un reómetro capilar o reómetro de extrusión, con sistema pistón-cilindro-boquilla (exactamente el reómetro capilar modelo Rheoflizer (Thermo Haake, Karlsruhe, Germany) que cumple la norma ISO 11443:2005 (ISO-11443, 2005).

Las características principales de este equipo son las siguientes:

- Motor: Fabricante: Baumüller Tipo: DS-56-S RPM: 3.000 min<sup>-1</sup>
- Caja de cambios - Ratio de cambio: 28:1
- Diámetro Eje: 10 mm
- Fuerza Máxima: 20 KN
- Velocidad: Mínima: 0,00179 mm/s Máxima: 17,851 mm/s

Este reómetro capilar es de alta presión y determina la viscosidad de los polímeros, en función de la temperatura y la velocidad de cizalla. El equipo cubre un amplio rango de velocidades de cizalla, con diferentes tipos de boquillas.

El reómetro capilar se basa en un sistema sencillo de trabajo. El pistón se mueve a una velocidad constante dentro de un cilindro de acero endurecido. En el extremo final del cilindro hay una boquilla, que tiene una longitud y un diámetro determinado. Estos parámetros geométricos se deben determinar antes de realizar los ensayos en función del polímero a estudiar y en función de la precisión que se quiera alcanzar. Existen unas resistencias eléctricas alrededor del cilindro que permiten calentar el material a estudiar hasta la temperatura deseada, el rango varía entre 20 y 400 °C. Una célula de carga, que soporta al pistón, ejerce la fuerza necesaria para que el material se extruya constantemente a través de la boquilla. Se ajustan diferentes velocidades del pistón para realizar medidas en varios puntos en una misma carrera. En la Figura I. 1-26 se muestra esquemáticamente las principales partes de un reómetro capilar ([www.thermoscientific.com](http://www.thermoscientific.com)), junto con una fotografía del equipo utilizado en este trabajo.

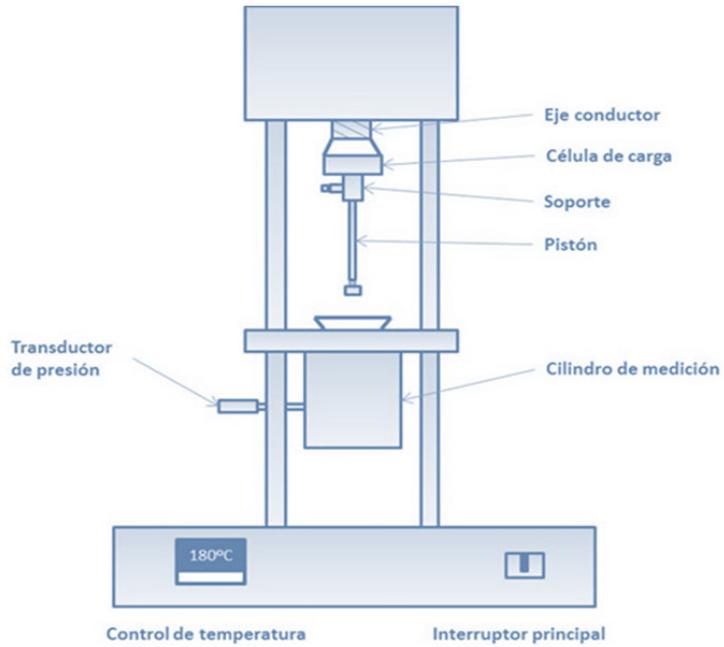


Figura I. 1-26. Esquema del reómetro capilar y reómetro del laboratorio de procesos

Los principales componentes de un reómetro capilar se describen a continuación:

### *Cilindro de medición.*

El cilindro de medición es el componente que se encuentra debajo del plato de base entre los dos pilares de la base. Este cilindro contiene las resistencias para calentarlo, los fusibles térmicos y el soporte para las diferentes boquillas.

El pistón y el cilindro de medición se deben limpiar cuidadosamente antes de realizar cualquier medida. El cilindro se llena de la granza sólida del material a estudiar compactándolo manualmente. El material se calienta en el cilindro hasta la temperatura determinada y queda a la espera de ser empujado por el pistón para salir por la boquilla colocada en la parte inferior del cilindro.

### *Capilar o boquilla.*

Existen varios tipos de boquillas para cubrir un amplio rango de velocidades de cizalla. En nuestro estudio se han utilizado tres boquillas cilíndricas, que están fabricadas con carburo de tungsteno, y con diámetro de 1 mm y con longitud de 10, 20 y 30 mm.

El rango de velocidades de cizalla está influenciado por el diámetro interior del capilar. Diámetros pequeños aumentan la velocidad de cizalla para una velocidad constante del pistón, mientras que con diámetros mayores la velocidad de cizalla disminuye.

Para determinar la velocidad de cizalla real se tiene que utilizar la corrección de Bagley, por lo que las medidas se tienen que realizar con tres boquillas con diferentes relaciones longitud-diámetro (L/D).

La parte superior de las boquillas está en contacto con el cilindro de medición, y siempre está en la misma posición, por lo que es necesario disponer de diferentes soportes para las diferentes longitudes de boquilla ya que la boquilla va sujeta por la parte inferior.

### *Sistema de calentamiento.*

El reómetro está equipado con dos circuitos de calefacción independientes que aseguran una temperatura homogénea en el cilindro de medición. Dos termopares controlan por separado cada uno de estos dos sistemas de calefacción. El controlador de temperatura que está integrado en el sistema se basa en un control de doble zona. En la pantalla de visualización del panel frontal del reómetro, el controlador siempre muestra, para cada una de las zonas, la temperatura programada y la temperatura actual.

El control de la temperatura del equipo se puede variar de dos maneras distintas, desde el panel frontal de la base del reómetro y desde el software controlador. El panel frontal del equipo se bloquea por precaución a manipulaciones no autorizadas.

Como el cilindro se enfría únicamente por convección, los tiempos de enfriamiento son considerablemente más altos que los de calentamiento. Por lo que siempre se aconseja comenzar los ensayos con temperaturas más bajas y terminar con las más altas.

#### *Célula de carga.*

La presión que aparece en el material fundido se obtiene directamente a través de la fuerza del pistón. El soporte del pistón incluye una célula de carga, que dispone de una amplia resolución de carga, alcanzando hasta 20.000 N.

#### *Transductor de presión.*

Un transductor de presión mide la presión que se alcanza a la entrada de la boquilla. El transductor está en una abertura en la parte inferior roscado al cilindro de medición.

### **1.4.4.2 Los fundamentos de la técnica**

Los fundamentos de la técnica de reología capilar se explican más detalladamente en la Sección II Capítulos de las publicaciones, en el apartado 1.3 Metodología del cálculo de la viscosidad de este trabajo. De todos modos a continuación se explica una introducción a los fundamentos.

La ciencia que estudia la deformación y el flujo de un material sometido a esfuerzos externos es la reología (Macosko, 1994), es decir, es la técnica que estudia el flujo de un polímero al pasar a través de una boquilla a una temperatura y velocidad controladas. La información que aporta este estudio es muy interesante, puesto que permite conocer cómo se comporta el polímero en la fase de llenado en el proceso de inyección. De esta manera se puede facilitar la selección de los parámetros de inyección. Las mediciones de reología capilar se han realizado siguiendo la norma ISO 11443:2005 (ISO-11443, 2005).

Los materiales termoplásticos son fluidos no-Newtonianos con un comportamiento pseudoplástico, por lo que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Existen varias técnicas para determinar la viscosidad de un material, pero estas técnicas varían en función del rango de velocidades de cizalla que se desea estudiar. En este caso se desea trabajar con las velocidades de cizalla que aparecen en el proceso de inyección de un polímero. Estas velocidades son relativamente altas, en un intervalo entre 100 y 10.000 s<sup>-1</sup>, por lo que la técnica idónea es la reología capilar.

La determinación de la viscosidad de un fluido, se obtiene por el desplazamiento a una velocidad constante del pistón dentro del cilindro de acero endurecido. En la parte inferior del cilindro se encuentra la boquilla, que se caracteriza por una cierta longitud, por un diámetro y por el área transversal de la boquilla. Estos tres parámetros deben ser prefijados antes de realizar las mediciones en función del material a utilizar y en función de la precisión deseada. Con el sensor de presión que se encuentra en la parte inferior del cilindro se mide la presión alcanzada al extruir la muestra a una velocidad constante a través del capilar.

Los ensayos reológicos se han realizado a las temperaturas recomendadas para cada material, que son; para el ABS a 220 y 260 °C; para el HIPS 230 °C y para el SEBS 180 y 200 °C.

Para cada una de las temperaturas escogidas se realizan mediciones en el rango de velocidades de cizalla entre 100 y 10.000 s<sup>-1</sup>. Como los puntos de medida en este rango se han determinado aplicando la regla 'log 1-2-5' se han realizado siete mediciones (100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000 s<sup>-1</sup>). Estas siete mediciones se han tomado de forma continua en un solo movimiento de bajada de pistón, variando obviamente la velocidad del pistón, por lo que para cada nuevo ensayo se debía rellenar de granza el cilindro.

Para que los ensayos tengan un rigor científico, las mediciones se han repetido tres veces y se ha trabajado con el valor medio de estas, considerando que se ha repetido los ensayos en los que la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo superaba el 5 % del promedio.

### 1.4.5 Índice de fluidez (MFI)

El ensayo de fluidez (MFI) (del inglés melt flow index), como su nombre indica permite determinar la fluidez de un material. La fluidez es la facilidad que tiene un material para fluir o desplazarse en estado fundido a través de una boquilla de geometría determinada. Este es un ensayo muy sencillo que tiene sentido a nivel cualitativo y para comparar diferentes materiales en las mismas condiciones de ensayo pero no puede emplearse con la finalidad de obtener parámetros de procesado.

El ensayo se resume en hacer pasar a través de una boquilla de geometría definida un material plástico, que inicialmente se encuentra sólido en el interior de un cilindro calefactor, pero que, por la acción de la temperatura y de un peso aplicado, facilita el flujo plástico del material a través de la boquilla.

Este ensayo proporciona una medida indirecta de la viscosidad del material y suele expresarse como cantidad de material (en peso o en volumen) que fluye a través de la boquilla en una unidad de tiempo a una temperatura con un peso aplicado. Habitualmente, los resultados se expresan en g/10 min o en cm<sup>3</sup>/10 min a una temperatura en grados centígrados y con un peso aplicado (2.16 Kg, 5Kg 10Kg) dependiendo del polímero a estudiar.

Los ensayos (MFI) se han obtenido con el plastómetro de extrusión de Ats Faar S.p.A, Vignate, Italia, (Figura I. 1-27.). Las condiciones de ensayo de los materiales ABS y HIPS vírgenes se realizaron de diferente manera. Para el caso del HIPS la normativa indica el uso de 200 °C y 5 kg de peso, por otro lado, el ABS requiere de 220 °C y 10 kg de peso. Dadas estas condiciones se ha ensayado tanto los materiales vírgenes como la mezcla de estudio en ambas condiciones.



Figura I. 1-27. Plastómetro del laboratorio de materiales

#### 1.4.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica experimental DSC (del inglés differential scanning calorimeter) es muy útil para evaluar los procesos térmicos que pueden experimentar los materiales cuando se someten a ciclos isotérmicos o a una velocidad constante de calentamiento. Igualmente es utilizada para identificar los plásticos.

El DSC se emplea para determinar parámetros termofísicos como son: entalpías de determinadas reacciones; capacidades caloríficas de materiales en función de la temperatura; transiciones de estado o cambios de fase (especialmente la fusión); etc.

#### 1.4.6.1 Descripción del equipo.

Los ensayos DSC se han realizado con la célula de medida Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Switzerland), del laboratorio de materiales (Figura I. 1-28 B). Este equipo pertenece al conjunto de técnicas de análisis térmico-integrables de la serie STAR e-2000, que cumple la norma ISO 11357-4:2005 (ISO-11357-4, 2005). Las características principales se muestran en la Tabla I. 1-9.

**Tabla I. 1-9. Características principales del equipo DSC.**

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
<b>Rango de temperatura</b>	Tamb. hasta 700 °C
<b>Precisión en temperatura</b>	± 0,2 °C
<b>Reproducibilidad temperatura</b>	± 0,1 °C
<b>Velocidad de calentamiento</b>	0 (condiciones Isotérmicas) hasta 100 °C/min.
<b>Velocidad de enfriamiento (aire)</b>	Máx. T hasta 100 °C en 8-9 min.
<b>Velocidad de enfriamiento (N2 liq.)</b>	100 °C hasta -100 °C en 15 min.
<b>Precisión medidas de entalpía</b>	± 2 %
<b>Tipo de sensor</b>	Cerámico
<b>Constante de tiempo de señal</b>	2,3 s
<b>Rango de medidas 100 °C</b>	± 350 mW
<b>Rango de medidas 300 °C</b>	± 250 mW
<b>Rango de medidas 700 °C</b>	± 200 mW
<b>Resolución</b>	0,04 µW

Un equipo DSC está constituido por dos hornos que se calientan simultáneamente. Uno de ellos contiene la muestra del material a analizar en un crisol cerrado (probeta de ensayo). El otro horno contiene un crisol vacío como compensación (probeta de referencia). Ambos crisoles son iguales en masa, forma y tamaño.

En la Figura I. 1-28 A ([www.iqfr.csic.es](http://www.iqfr.csic.es)) muestra el esquema de un equipo DSC. El equipo DSC mide la diferencia entre el flujo de calor (potencia) a que se encuentran sometidas la probeta de ensayo y la probeta de referencia en función de la temperatura, mientras ambas están sometidas a un programa de temperatura controlado.

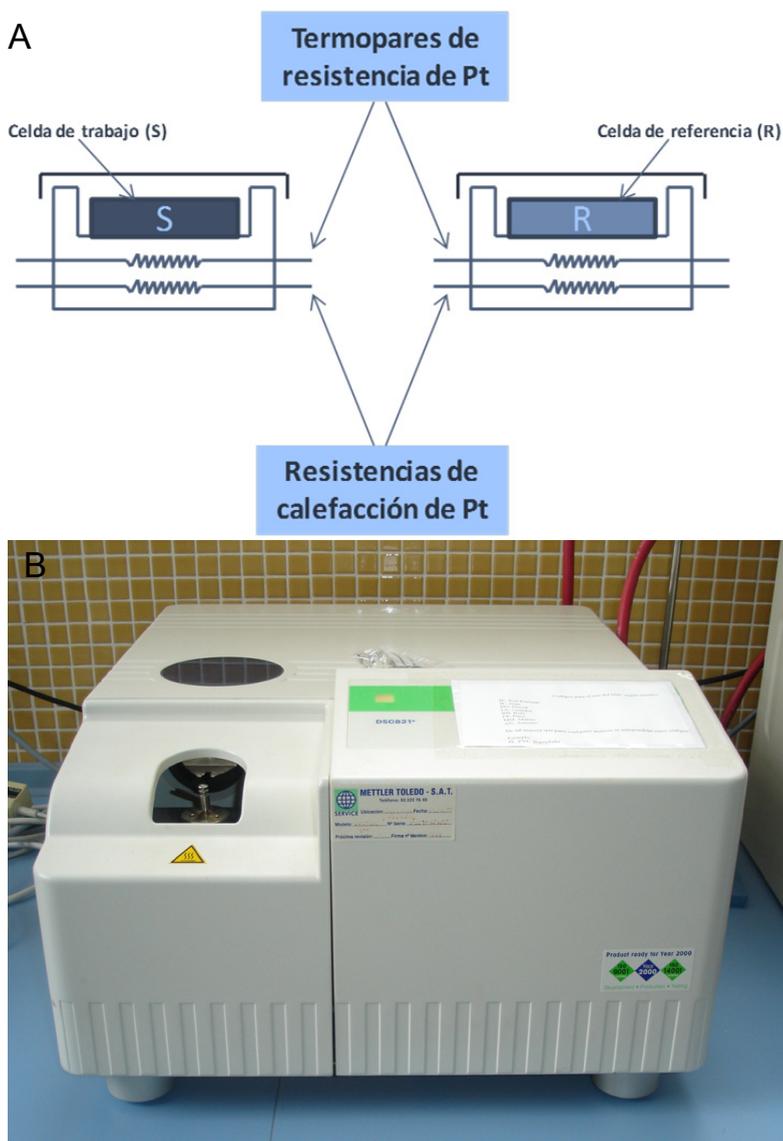


Figura I. 1-28. Esquema de un DSC y DSC del laboratorio de materiales.

Un equipo DSC se compone de los siguientes componentes:

#### *Célula calorimétrica*

La célula calorimétrica consiste en un bloque cilíndrico de aluminio con dos oquedades separadas una de la otra. En cada celda se encuentra alojado un portamuestras, así

como los sistemas calefactor y sensor de temperaturas, todo ello de platino e independiente para cada celda. En esta técnica es importante que la masa térmica de los portamuestras sea lo más pequeña posible, de forma que la resistencia térmica entre el crisol y el portamuestras se reduzca al mínimo posible. Esto es necesario para un buen control de la temperatura de la muestra. Además la adopción de un bucle de control de elevada ganancia en circuito cerrado para el control diferencial de potencia asegura una respuesta rápida del sistema y podemos suponer que los porta probetas se encuentran a la misma temperatura. La respuesta del sistema depende de la resistencia térmica de los portamuestras con el entorno, y ésta no se ve afectada por un cambio en la muestra.

### *Sistema de control de temperaturas*

El sistema de control de temperaturas se programa desde un ordenador. Además, el sistema de programación está construido según el principio de calorimetría directa permitiendo una calibración lineal de temperaturas. Este sistema permite un control de temperaturas con una desviación máxima menor de un grado respecto de la temperatura programada, que puede ser precisada hasta la décima de grado.

### *Control de atmósfera y gas inerte*

En la realización de los ensayos es usual la utilización de gas inerte (nitrógeno) con un caudal de aire aproximado de 50 ml/min. Dado que los productos desprendidos no son corrosivos y no dañan los sensores no ha hecho falta tal gas, por lo que se ha utilizado aire.

### *Calibración*

Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de  $\alpha$ -alúmina, con calores específico conocidos en rango de temperaturas entre -150 y 500 °C.

### *Crisoles*

Se han utilizado crisoles estándar de aluminio, exactamente de volumen neto 40  $\mu$ L, con tapa de aluminio y realizándoles el sellado para evitar pérdidas de muestra.

El programa de temperaturas utilizado para los diferentes materiales se muestra en la Tabla 1. 1-10:

**Tabla 1. 1-10.Programa de temperaturas del DSC para las mezclas.**

Fase calentamiento	30 °C a 110 °C a 10 °C · min <sup>-1</sup>
Fase enfriamiento	110 °C a 30 °C a -10 °C · min <sup>-1</sup>
Fase calentamiento	30 °C a 300 °C a 10 °C · min <sup>-1</sup>

### 1.4.6.2 Fundamentos de la técnica.

En la actualidad la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de materiales poliméricos (Charsley, 1992; Mathot, 1994). Esta técnica además de permitir la identificación de polímeros permite determinar el calor específico ( $C_p$ ) de un material.

Todos los equipos DSC se basan en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura (Figura I. 1-29), (www.iqfr.csic.es). Cada célula tiene un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y tiene una resistencia de calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada ( $T_p$ ).

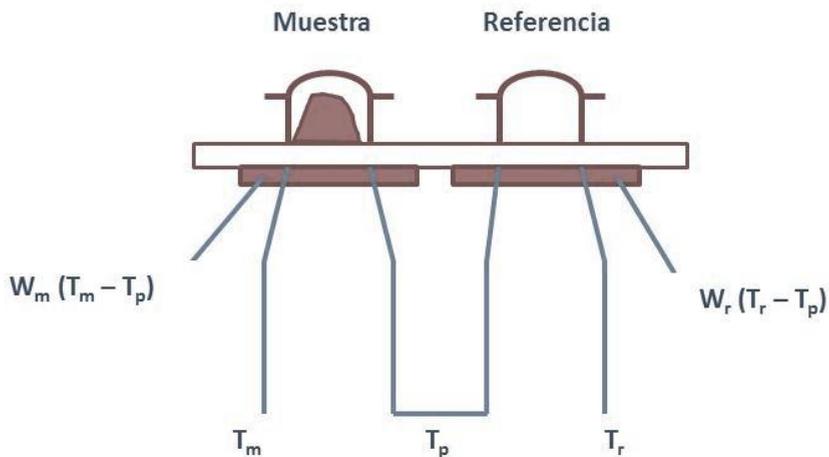


Figura I. 1-29. Esquema básico de una célula DSC.

El calor aportado corresponde a la potencia suministrada. La potencia suministrada en función del tiempo representa la cantidad de energía aceptada o cedida. La energía suministrada corresponde a una variación de energía en la muestra.

Las temperaturas instantáneas de cada célula,  $T_r$  y  $T_m$  se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada una de las células es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p) \quad (I.1)$$

$$E_r = W_r \cdot (T_r - T_p) \quad (I.2)$$

Donde:

- $E_m$  Energía eléctrica suministrada a la muestra a estudio
- $E_r$  Energía eléctrica suministrada al polímero de referencia
- $T_m$  Temperatura del polímero a estudio
- $T_r$  Temperatura del polímero de referencia
- $T_p$  Temperatura programada
- $W_r$  Constante del polímero a estudio

Los valores de  $W_m$  y  $W_r$  son constantes del sistema, que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica (Balart, 2003).

Es precisamente la diferencia entre estas energías eléctricas, que se requieren para mantener las dos células a la temperatura programada, la cantidad que se representa en función de la temperatura.

En el caso que la muestra absorba energía para realizar cualquier transformación, representará un proceso endotérmico, en cambio si la muestra desprende energía, representará un proceso exotérmico. De este modo un proceso de fusión vendrá representado como un pico endotérmico puesto que supone una absorción de energía por parte del sistema.

### 1.4.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La técnica termogravimétrica de análisis térmico es la más sencilla a nivel conceptual. Mediante esta técnica se determina el cambio de la masa de la muestra en función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado (Del Vecchio, 1997).

#### 1.4.7.1 Descripción del equipo.

Los ensayos TGA del inglés Thermogravimetric Analysis se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal, Figura I. 1-30.. Las características principales se muestran en la Tabla I. 1-11.

El programa térmico empleado para los ensayos del ABS, HIPS, ABS+HIPS y ABS+HIPS+SEBS es el siguiente:

Desde 30 °C hasta 600 °C con un ratio de aumento de temperatura de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Las muestras pesaban aproximadamente 7 mg aproximadamente. Los ensayos se realizaron con una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml·min<sup>-1</sup>.

### 1.4.7.2 Fundamentos de la técnica.

Dependiendo del programa térmico aplicado, se pueden distinguir diferentes formas de trabajo en análisis termogravimétrico:

1º Termogravimetría isoterma: la masa de muestra se registra en función del tiempo, a temperatura constante.

2º Termogravimetría cuasi-isoterma: la muestra se calienta hasta masa constante, en un programa creciente de temperaturas de muy bajo gradiente.

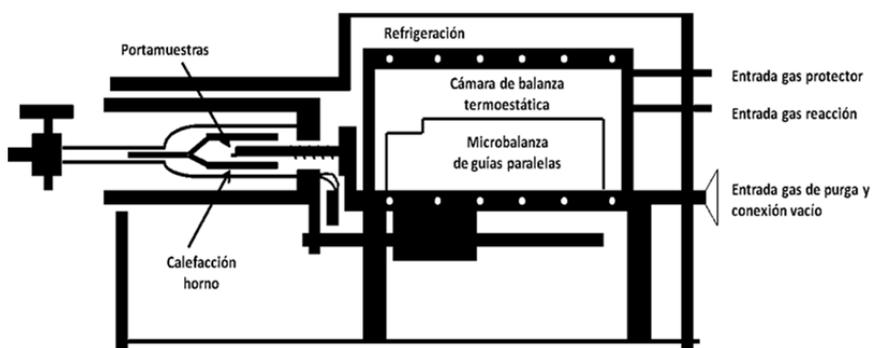


Figura I. 1-30. Esquema y foto de la termobalanza TGA/SDTA 851.

Tabla I. 1-11. Principales características del equipo de termogravimetría (TGA).

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
<b>Rango de temperatura</b>	Tamb hasta 1.100 °C
<b>Precisión en temperatura</b>	± 0,25 °C
<b>Reproducibilidad temperatura</b>	± 0,15 °C
<b>Velocidad de calentamiento</b>	Tamb hasta 1.100 °C en 5 min.
<b>Velocidad de enfriamiento</b>	1.000 °C hasta 100 °C en 20 min.
<b>Rango de medidas balanza</b>	1 g o 5 g
<b>Resolución balanza</b>	0,005 °C
<b>Resolución SDTA</b>	0,01 °C
<b>Ruido SDTA</b>	0,01 °C
<b>Constante de tiempo de señal SDTA</b>	15 s
<b>Emplea crisoles portamuestras de grafito</b>	

3º Termogravimetría dinámica: la muestra se calienta en una atmósfera habitualmente inerte y la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmico.

La termogravimetría es una técnica especialmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos que experimenta la muestra y estimar los principales parámetros cinéticos (Coats and Redfern, 1964; Flynn and Wall, 1966; Horowitz and Metzger, 1963). Esta técnica permite el acoplamiento de otros equipos que suministran información sobre las sustancias desprendidas (provocando pérdida de masa), con lo cual la información sobre los procesos de degradación puede ser muy completa.

Hay estudios que revelan que el análisis cinético no isoterma (Marín, 1998) presenta muchas ventajas sobre el análisis isoterma (Basan and Guven, 1986), ya que permite obtener los parámetros cinéticos a partir de una sola curva.

Los métodos no isotermos están basados en el programa de temperatura dado por la siguiente fórmula:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \tag{I.3}$$

Donde  $T$  es la temperatura del horno en el tiempo  $t$ ,  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\beta$  la velocidad de calentamiento constante.

La determinación de parámetros cinéticos con el uso de estos métodos tiene las siguientes ventajas:

- La cinética se puede establecer en un amplio intervalo de temperaturas.
- Obtener gran cantidad de información de una muestra simple, por ejemplo, los parámetros cinéticos o bien la temperatura de máxima descomposición.
- Se elimina el problema de la utilización de varias muestras, ya que en una sola muestra se determinan los de parámetros cinéticos y térmicos.
- Cuando una muestra sufre una reacción importante a una temperatura determinada, los resultados obtenidos usando métodos isoterms son cuestionables debido a que se puede iniciar la degradación en el período de precalentamiento.

Por el contrario, estos métodos también presentan ciertos inconvenientes en su utilización:

- La obtención de buenas resoluciones requiere normalmente de velocidades de calentamiento bajas, lo que puede llegar a hacer excesivamente largos los experimentos.
- La absorción de calor por la muestra, provoca en muchas ocasiones que no coincidan las temperaturas del horno y de la muestra, dando la curva temperatura-tiempo, una línea recta. No obstante, se han desarrollado una serie de modelos matemáticos que permiten una mejor interpretación de los resultados (Carrasco, 1993; Gao et al., 1993a, b).

La curva resultante del cambio de masa frente a la temperatura proporciona información respecto a la estabilidad térmica y la composición de la muestra inicial, de cualquier compuesto intermedio y del producto final, si lo hay.

Pueden definirse dos temperaturas como características de cualquier reacción no isoterma:

- La temperatura inicial,  $T_i$ , que es aquella a la cual el cambio de masa es de una magnitud detectable en la termobalanza.
- La temperatura final,  $T_f$ , que es aquella a la cual el cambio de masa presenta el valor máximo correspondiente a la reacción completa.

### 1.4.8 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica (SEM) del inglés Scanning electron microscopy (microscopio electrónico de barrido) se basa en la información contenida en los electrones que atraviesan o rebotan sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad.

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas (Glauert, 1982; Hobbs, 1990) debido principalmente a su elevado poder de resolución (alrededor de 3 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

#### 1.4.8.1 Descripción del equipo.

El equipo que se ha empleado en la caracterización de la superficie de fractura de las muestras del sistema de mezclas de ABS-HIPS es el microscopio electrónico JEOL modelo JSM-6300 (Jeol USA Inc., Peabody, USA). Las principales características de este equipo se pueden observar en la Tabla I. 1-12. En la Figura I. 1-31 se puede observar una foto del equipo del laboratorio de materiales y el metalizador que prepara la superficie. Como paso previo a la observación de la muestra en el microscopio electrónico, al tratarse de un material no conductor, la superficie a observar es metalizada con oro en vacío, con una capa de oro de 5 a 7 nm aplicando un tiempo de 60 segundos en el proceso.



Figura I. 1-31. SEM y metalizador del laboratorio de materiales

Tabla I. 1-12. Principales características del microscopio electrónico JEOL JSM-6300.

<b>Modos de imagen</b>	Electrones secundarios y retrodispersados
<b>Voltaje de aceleración</b>	0,5 hasta 30 KV
<b>Aumentos</b>	x5 hasta x300.000
<b>Fuente</b>	LaB <sub>6</sub>
<b>Resolución</b>	3nm
<b>Vacío</b>	10 <sup>-5</sup>

#### 1.4.8.2 Fundamentos de la técnica SEM.

En el estudio de mezclas de materiales poliméricos, una de las tareas más importantes desarrollar técnicas de contraste entre las diferentes fases para una correcta observación (Hobbs, 1990). A veces, este contraste se produce de forma natural debido a las diferencias en los índices de refracción de los materiales, composición química, etc.; pero lo normal es la necesidad de preparar las superficies a observar para que el proceso sea exitoso.

En la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) las muestras se preparan con mucha facilidad puesto que pueden emplearse las obtenidas en cualquier proceso de fractura, con lo cual la técnica, además de información morfológica, aporta información vital para el estudio fractográfico. Hay que destacar que la Microscopía Electrónica de Barrido tiene una gran profundidad de campo, así la convierte en una técnica especialmente adecuada para la observación de muestras con una topografía de superficie bastante variada, como las fracturas.

Cuando la adhesión entre las fases no es óptima y la matriz rompe de forma frágil es cuando se obtiene los mejores resultados. Aparece una superficie llena de partículas desprendidas y cavidades que permiten realizar estudios de distribución de tamaños de partícula y adhesividad. Pero, debido a los procesos asociados a la preparación de la muestra, esta técnica presenta limitaciones en cuanto a análisis cuantitativo. Sin embargo desde el punto de vista cualitativo se puede extraer mucha información que debe ser contrastada con otras técnicas. Algunas veces es conveniente examinar la superficie pulida y en otras es adecuado someter la superficie a la acción de un disolvente selectivo para provocar la extracción parcial de alguna de las fases y poder apreciarlo mejor.

### **1.4.9 Espectrofotometría infrarroja (FTIR)**

La espectrofotometría infrarroja es una técnica muy importante en el estudio y caracterización de materiales poliméricos porque es utilizada, en combinación con otras técnicas, para identificar, tanto cualitativa como cuantitativamente materiales poliméricos y sus mezclas (Scholl, 1984).

La mayoría de los equipos de espectrofotometría infrarroja se basan en el empleo del interferómetro de Michelson que realiza la transformada de Fourier (FTIR) del inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Otros equipos son los infrarrojos de dispersión, que aunque utilizan fuentes, dispositivos y detectores similares a los FTIR, los FTIR trabajan con la interferencia de dos rayos IR controlados a través de un sistema de espejos. Después, el interferograma se convierte mediante software en un espectro de transmitancia en función del número de onda. Los FTIR tienen las ventajas frente a los infrarrojos de dispersión de tener menor tiempo de registro de los datos, tener una mayor resolución y tener la posibilidad de trabajar en un amplio abanico de intensidades infrarrojas.

#### **1.4.9.1 Descripción del equipo.**

El equipo empleado en la caracterización espectroscópica, es el equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) Perkin-Elmer Spectrum BX de Perkin-Elmer España, S.L., Madrid España, Figura I. 1-32. Para realizar el análisis, se obtuvieron láminas con suficiente transparencia mediante disolución con tolueno y su posterior secado para eliminar los restos de disolvente. Para mejorar la precisión, se realizaron cien barridos a la resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  para cada muestra. Entre las características más importantes de este equipo destacan las descritas en la Tabla 1. 1-13.

#### **1.4.9.2 Fundamentos de la técnica.**

La espectroscopia por infrarrojos es un método sencillo y una técnica extremadamente sensible la cual nos permite identificar cualquier polímero a través de las bandas de absorción del infrarrojo. El espectro muestra una representación del porcentaje de radiación infrarroja que atraviesa la muestra para diferentes números de onda.

En la representación aparecen diferentes picos y bandas de absorción para los diferentes números de onda que dan una idea sobre la composición de la muestra. Estos picos y bandas son característicos de determinados grupos funcionales y facilitan la identificación de la estructura.

**Tabla 1. 1-13. Principales características del equipo de termografía infrarroja (TIR).**

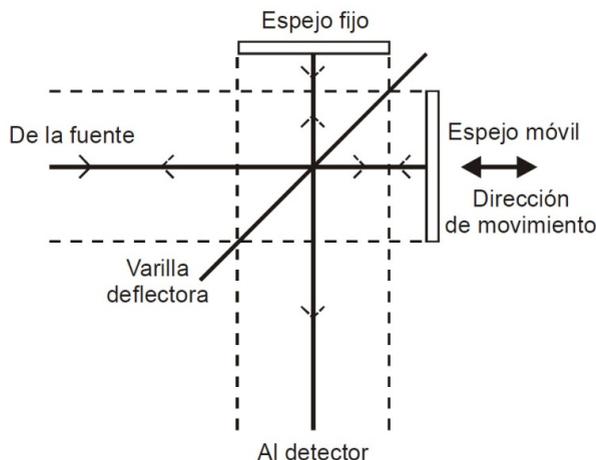
Característica	Valor
Temperatura de funcionamiento	1400 K
Resolución del espectro	Entre $128\text{ cm}^{-1}$ y $1\text{ cm}^{-1}$
Rango del espectro	Medio IR. $6000 - 375\text{ cm}^{-1}$
Amplificación ganancia de señal	Entre 1x y 20x
Detector	DTGS
Deflector del haz:	Ge sobre sustrato de KBr
Altura del haz	6,35 cm sobre la base
Espejos:	diamante + aluminio

**Figura I. 1-32. FTIR del laboratorio de materiales**

La información sobre la estructura del material se basa en los modos normales de vibración de las moléculas. Por ejemplo, un modo normal de vibración es aquél en que cada átomo realiza una oscilación armónica simple respecto a su posición de equilibrio.

En resumen, un equipo de infrarrojos emite rayos infrarrojos a diferentes números de onda que inciden sobre la muestra atravesándola. Cuando el equipo llega a un número de onda que hace vibrar a las moléculas, el rayo infrarrojo no lo atraviesa de igual manera y aparece un pico, detectando un compuesto.

Los equipos actuales se basan en la construcción del espectro infrarrojo a partir de un interferograma obtenido mediante el interferómetro de Michelson Figura I. 1-33 (<http://forum.lawebdefisica.com>).



**Figura I. 1-33. Esquema básico del interferómetro de Michelson empleado en FTIR**

Los espectros se pueden obtener indistintamente en función de la transmitancia o la absorbancia. La transmitancia es la relación entre la potencia o intensidad radiante ( $I$ ) transmitida a través de la muestra y la intensidad incidente ( $I_0$ ), mientras la absorbancia representa el logaritmo decimal de la relación entre la intensidad incidente y la intensidad radiante que atraviesa la muestra.

$$T = I I_0^{-1} \tag{I.4}$$

$$A = \log_{10} T^{-1} \tag{I.5}$$

Para eliminar en la medida de lo posible los picos debidos al ruido, el equipo realiza un número elevado de barridos. Lo habitual realizar entre 200-300 barridos para la obtención de un espectro óptimo. El rango de números de onda correspondientes a la radiación infrarroja habituales es entre 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Para identificar los materiales poliméricos la técnica FTIR puede hacerse de diferentes maneras, según la naturaleza de la muestra que se desea analizar (Seymour, 1995). Es bastante habitual trabajar en forma de film; sin embargo, este método requiere que el film sea lo más transparente posible para obtener una señal apropiada y que permita identificar las bandas y picos más característicos. En caso contrario, el nivel medio de absorbancia es tan elevado que impide la identificación de picos que dan una señal débil. La otra forma de trabajo habitual, es depositar una pequeña película

sobre un cristal de KBr, CsI, CaF<sub>2</sub>, u otro compuesto que sea transparente en la zona del infrarrojo objeto de estudio.

Por último, otro aspecto a considerar en la aplicación de la técnica FTIR es la realización de ensayos en blanco, ya que la humedad, el CO<sub>2</sub>,... presentes en el aire absorben determinados números de onda del infrarrojo y puede enmascarar determinados picos o bandas.

#### **1.4.10 Colorímetro**

La medida del color se puede realizar con un colorímetro. El sistema utiliza tres parámetros para definir el color: el factor de luminancia (L), que mide el cambio de negro (0) a blanco (100), el índice de saturación de color rojo (a), que mide el cambio de color rojo (valores positivos) a verde (valores negativos), y el índice de saturación de color amarillo (b), que mide el cambio de color amarillo (valores positivos) a azul (valores negativos).

##### **1.4.10.1 Descripción del equipo**

La medida del color se ha realizado con el Colorímetro ColorFlex® de Hunter Associates Laboratory, Inc (Virginia, EEUU). De las diferentes escalas que posee el instrumento se ha utilizado la CIE L\*, a\*, b\* y como índice de amarillamiento se ha utilizado el D65/10°. Este instrumento se diseñó para determinar las características de color en el sistema de color CIELAB de acuerdo con las normas (UNE-72031, 1983) y (UNE-EN-ISO-11664-4, 2011).



**Figura I. 1-34 Colorímetro del laboratorio de materiales**

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS

Los materiales reciclados se caracterizan, además de por haber soportado diferentes temperaturas de proceso, por contener frecuentemente una serie de impurezas de distinta procedencia, bien sea por el propio material de partida o bien sea por el proceso de recuperación, como en el caso de cambio de partida. Por tanto, con estos condicionantes se requiere de un control del propio proceso y de aquellos factores que afectan al material.

ACTECO, productos y servicios, S.L. es una empresa de recuperación de materiales termoplásticos situada en la ciudad de Alcoy. Esta empresa tenía ciertos problemas con la recuperación de algunos materiales. El primero era la pérdida excesiva de propiedades de unos materiales de ABS recuperados a partir del sistema antirrobo del sector textil. Otro era, que de uno de esos materiales, exactamente el ABS de color negro, aparecían ráfagas de color blanco. Y por último, el problema más grande era que en el cambio de partida entre el ABS y el HIPS que recuperaban en las extrusoras, obtenían una cierta cantidad de esta mezcla que no servía para nada. A parte, también nos comentaron que utilizaban PB para mejorar las propiedades el HIPS recuperado.

Por otro lado, en el Grupo de Caracterización y Procesado de Materiales Plásticos (GCPMP), perteneciente al Instituto Tecnológico de Materiales (ITM), se está investigado con un material de reciente explotación industrial, el SEBS. Este material es un termoplástico elástico, el cual tiene unas grandes propiedades dúctiles por lo que ha sido utilizado por otros autores como aditivo para mejorar propiedades dúctiles.

Con estos condicionantes se plantea la hipótesis de que utilizar el SEBS como aditivo podría solucionar todos estos problemas.

A partir de esta hipótesis se plantea el objetivo principal del presente trabajo que es el recuperar las propiedades de residuos de ABS y de HIPS independientemente, así como la mezcla de ABS + HIPS al 50 %, mediante la incorporación de bajos contenidos de SEBS.

Por otra parte, antes de trabajar directamente en la solución de los objetivos, hay que mencionar los dos factores que pueden afectar a la calidad del material obtenido:

- Los diferentes ciclos de procesado que normalmente sufre el residuo durante su transformación y su recuperación, afectan de distinta manera a la fase estirénica y a la fase butadiénica, provocando la degradación térmica del material.
- Otra de las dificultades que aparecen a la hora de recuperar los residuos estirénicos es la presencia de impurezas.

Con el fin de conseguir los objetivos principales se plantean objetivos parciales que marquen el peso relativo de cada factor en la calidad fundamental del material. Estos objetivos parciales son:

- Caracterización de los materiales a estudiar ABS y HIPS, con el objeto de conocer los cambios que aparecen en el material por causa del reprocesado.
- Realizar un estudio previo para saber que materiales componen las alarmas de ABS que se pretende recuperar y después caracterizar la mezcla de ABS con la impureza encontrada.
- Caracterizar la mezcla de ABS - HIPS para determinar la compatibilidad de ambos materiales y como esta compatibilidad afecta a sus propiedades.
- Determinar los parámetros de Cross-WLF de los materiales y, a partir de ahí, determinar las mejores condiciones de proceso de inyección mediante la simulación de inyección (CAE).
- Caracterizar los materiales anteriores añadiéndoles ahora SEBS, como modificador de las propiedades para recuperarlas y revalorizar los nuevos materiales.
- Por último, una vez se ha realizado toda la investigación con material controlado por nosotros, solo queda, verificar que los datos obtenidos en los estudios anteriores son trasladables al caso real que se expone en este trabajo.

## **2.2 PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

Para alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo se han establecido una serie de etapas a desarrollar durante la investigación. Además este trabajo está realizado con el nuevo sistema de tesis mediante artículos, y por tanto se ha programado las 4º etapas haciéndolas coincidir con los 4 artículos.

Antes de realizar cualquier análisis o procesado hay que caracterizar los materiales de partida. En este caso, se parte de dos materiales principalmente, ABS y HIPS, comenzando por el HIPS, pues se tenía disponibilidad inmediata del material.

### **2.2.1 Etapa 1ª: Artículo 1º: Estudio reológico durante el proceso de recuperación del poliestireno de alto impacto. Uso del modelo Cross-WLF.**

En este apartado se va a investigar como la incorporación de SEBS puede mejora las propiedades del HIPS reprocesado.

#### **2.2.1.1 Preparación del material.**

Para el desarrollo de este estudio se utilizará el HIPS 6541 de la casa Total Petrochemicals ®. El HIPS 6541 es de un grado muy fluido. Para las mezclas se utilizara el PB y el SEBS TA. Para mezclar los materiales se utilizará una extrusora convencional de doble husillo a una temperatura de 210 °C, con un peletizador incorporado para obtener la granza. Se realizarán cinco ciclos de extrusión partiendo del HIPS virgen. Después, con el 5º reprocesado, se realizará cuatro mezclas con el PB al 1 %, 2 %, 4 % y 8 % (6º reprocesado). Igualmente, se realizará mezclas con SEBS con los mismos porcentajes. Por último se elegirán las mezclas más idóneas de PB y SEBS y se realizarán 4 ciclos de procesados más, para verificar que la adicción de los aditivos no se altera con futuros reprocesados.

#### **2.2.1.2 Caracterización mecánica.**

La caracterización mecánica del HIPS virgen, del reprocesado y con las diferentes mezclas con SEBS y PB se determinará mediante la realización de los respectivos ensayos. De este modo se determinará mediante el ensayo de tracción la tensión de rotura, el módulo de elasticidad y el alargamiento a la rotura.

#### **2.2.1.3 Caracterización reológica.**

La información reológica suministrada por el fabricante se reduce al índice de fluidez, pero también es necesario conocer el comportamiento del material a altas velocidades de cizalla. Para ello se emplearán técnicas de reometría capilar, donde se conocerá el comportamiento del polímero en la fase de llenado del proceso de inyección,

obteniendo las presiones alcanzadas al extruir las muestras a una velocidad constante a través del capilar, determinando la viscosidad aparente en un rango de velocidades de cizalla entre 100 y 10.000  $s^{-1}$  (propio del proceso de inyección de un polímero) a la temperatura de 230 °C, (temperatura de transformación dentro del intervalo recomendado por el fabricante), corrigiendo sobrepresiones y el comportamiento pseudoplástico del material, para obtener la viscosidad real. Con estos datos se calculará los parámetros de Cross-WLF.

#### **2.2.1.4 Redacción del artículo.**

Una vez se tengan los resultados de la adicción de SEBS y PB al HIPS reprocesado se redactará el correspondiente artículo en inglés y se enviará a una revista de relevancia internacional.

#### **2.2.2 Etapa 2ª: Artículo 2º: Recuperación de acrilonitrilo-butadieno-estireno reciclado, mediante mezcla con estireno-etileno/butadieno-estireno.**

En este apartado se va a investigar como la incorporación de SEBS puede mejora las propiedades del ABS reprocesado.

##### **2.2.2.1 Preparación del material.**

El proceso de degradación del ABS será realizado con una inyectora convencional a las dos temperaturas de inyección mínima y máxima de proceso recomendadas para el ABS (220 °C y 260 °C). Este proceso será repetido hasta completar 5 ciclos. Previamente al proceso de inyección de cada una de estas muestras serán secadas a 80 °C durante 4 horas en un deshumidificador. Por otro lado, las mezclas de ABS degradado y SEBS se obtendrán 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).

##### **2.2.2.2 Caracterización mecánica.**

Las propiedades mecánicas del ABS virgen, del ABS reprocesado y de las mezclas serán obtenidas con la máquina universal de tracción. Se ensayarán un mínimo de diez probetas, para cada material y se calculará la media del alargamiento a la rotura y la resistencia mecánica.

También se realizará el ensayo de impacto sobre un mínimo de diez probetas de tamaño 60 mm de longitud, 10 mm de ancho y 4 mm de espesor, como marca la norma.

La dureza de los materiales también se determinará usando un durómetro con la escala D siguiendo la Norma ISO 868.

### **2.2.2.3 Caracterización térmica**

La degradación del ABS y la miscibilidad con el SEBS de las diferentes mezclas se estudiarán con los cambios en la temperatura de transición vítrea, en la temperatura de crosslinking y en entalpia de crosslinking, usando un DSC Las muestras no deberá superar los 10 mg y el proceso en el DSC costará de un primer calentamiento (30 - 110 °C a 10 °C / min) seguido de un enfriamiento lento para eliminar la historia térmica y por último un nuevo calentamiento (30 - 300 °C a 10 °C / min) hasta la degradación.

### **2.2.2.4 Caracterización reológica.**

El análisis reológico de todos los materiales se desarrollará utilizando un reómetro capilar. Las temperaturas que se utilizarán en el reómetro serán de 220 °C y 260 °C tanto para el ABS, y sus dos ciclos de reprocesado y como para las mezclas. Para el SEBS las temperaturas de caracterización deben ser más bajas. Se utilizará 180 °C y 200 °C. Con respecto a los rangos de velocidades de cizalla se utilizarán los mismos que con el HIPS. Se calculará los parámetros de Cross-WLF que servirán para introducirlos en el simulador de inyección.

### **2.2.2.5 Simulación de inyección, presiones en molde y contracción.**

Los análisis de simulación de inyección se calcularán utilizando el software de ingeniería asistida por ordenador Autodesk Moldflow Insight (versión 2010) ®. Los resultados de la simulación se utilizarán para determinar las mejores condiciones de inyección a las temperaturas extremas de 220 °C y 260 °C. Las muestras se inyectarán en el molde equipado con dos sensores de presión y dos sensores térmicos que posee el departamento. Las presiones obtenidas en el molde se compararán con las obtenidas en la simulación.

También la contracción simulada de las muestras se comparará con la medida con los micrómetros de 0.001 mm de precisión que posee el departamento.

Una vez el material ha sido caracterizado se procederá a la fase de recuperación de propiedades mediante la incorporación SEBS, estudiando la cantidad de SEBS más idónea para cada temperatura de procesado.

### **2.2.2.6 Redacción del artículo.**

Una vez se tengan los resultados de la adición de SEBS al ABS reprocesado se redactará el correspondiente artículo en inglés y se enviará a una revista de relevancia internacional.

### **2.2.3 Etapa 3ª: Artículo 3º: Influencia del Estireno–Etileno–Butadieno–Estireno (SEBS) sobre la mezcla de Acrilonitrilo–Butadieno–Estireno (ABS) con Poliestireno de Alto Impacto (HIPS).**

Las empresas recuperadoras durante el cambio de partida en las extrusoras que fabrican los pellets obtienen una mezcla de dos polímeros que a veces son inmiscibles. En este apartado se va a investigar como la incorporación de SEBS puede mejorar las propiedades de mezclas de ABS + HIPS.

#### **2.2.3.1 Preparación del material.**

La mezcla binaria (50 % ABS – 50 % HIPS en peso) se realizará a cabo en una extrusora convencional de doble husillo. Las mezclas ternarias ABS-HIPS-SEBS se prepararán variando el contenido de SEBS desde 10 % hasta 30 % en peso, con las mismas condiciones que las mezclas de ABS-HIPS.

#### **2.2.3.2 Caracterización mecánica.**

Las propiedades mecánicas de las mezclas se evaluarán usando la máquina universal de ensayos, mediante la norma UNE-EN ISO 527 y la máquina de impacto Charpy, según la norma ISO-179. Los valores de todos los parámetros mecánicos se calcularán mediante el promedio de 5 ensayos para cada mezcla.

#### **2.2.3.3 Caracterización térmica (MFI, DSC, TGA)**

Los ensayos del índice de fluidez (MFI) se obtendrán con el plastómetro de extrusión a las temperaturas de 200 °C y 220 °C mediante la aplicación de 5 y 10 Kg de peso.

Los análisis de calorimetría se llevarán a cabo utilizando un equipo DSC. Las muestras usadas no superarán los 10 mg. Se realizará un primer calentamiento (30 °C – 120 °C a 5 °C·min<sup>-1</sup>) seguido de un proceso de enfriamiento (120 °C – 75 °C a 5 °C·min<sup>-1</sup>) para eliminar el historial térmico, y finalmente se realizará un segundo calentamiento (75 °C – 120 °C a 5 °C·min<sup>-1</sup>). Los valores de la Tg se determinarán a partir del segundo proceso de calentamiento. Los ensayos se realizarán con una atmósfera de nitrógeno.

Los análisis termogravimétricos se realizarán utilizando un equipo TGA/SDTA calentando las muestras desde 30 °C de temperatura inicial hasta 600 °C de temperatura final, a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Las muestras no deben pesar más de 10 mg. Los ensayos se realizarán con una atmósfera de nitrógeno.

#### **2.2.3.4 Caracterización estructural: Análisis FTIR**

Las medidas obtenidas mediante los análisis FTIR se realizarán utilizando un espectrómetro. Para realizar el análisis, primero se tendrá que obtener el material en

láminas con suficiente transparencia. Para mejorar la precisión, se realizará cien barridos a la resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  para cada muestra.

### **2.2.3.5 Caracterización estructural: Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

Se realizará el análisis morfológico de la superficie de las fracturas de las probetas obtenidas en la caracterización mecánica utilizando un equipo SEM. Previo a la observación, las muestras se tendrán que recubrir con una capa de oro de 5 a 7 nm en condiciones de vacío.

### **2.2.3.6 Redacción del artículo.**

Una vez se tengan los resultados de la adición de SEBS a la mezcla ABS - HIPS se redactará el correspondiente artículo en inglés y se enviará a una revista de relevancia internacional.

## **2.2.4 Etapa 4ª: Artículo 4º: Influencia de la incorporación el Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS) en mezclas de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno y Polietileno de Baja Densidad (ABS / LDPE).**

Los materiales reciclados se caracterizan, además de por haber soportado diferentes temperaturas de proceso, por contener frecuentemente una serie de impurezas de distinta procedencia, bien sea por el propio material de partida o bien sea por el proceso de recuperación. El material a estudiar procede de la recuperación de sistemas de alarma utilizadas en prendas de vestir. Estas alarmas son trituradas con todos los componentes existentes en su interior, mayoritariamente con ciertas cantidades de polietileno de baja densidad (LDPE). En este apartado se va a investigar como la incorporación de SEBS mejora las propiedades del ABS con presencia de LDPE.

### **2.2.4.1 Preparación del material.**

Los materiales que se usarán en este estudio serán productos comerciales; el ABS Terluran GP 22®, el LDPE ALCUDIA® PE063/A® y el SEBS Megol TA 50®.

El proceso de simulación del ABS con presencia de LDPE, se realizará con una extrusora convencional de doble husillo a la temperatura de 220 °C. Se realizarán 4 mezclas con porcentajes en peso de 1, 2, 4 y 8 % de LDPE para los dos grados de ABS (natural y negro) a estudiar. Previamente al proceso de extrusión, los ABS virgen se tendrán que secar a 80 °C durante 4 horas en el deshumidificador. Después se tendrá que elegir la mezcla con el porcentaje de LDPE más usual y realizar las mezclas de ABS + LDPE con SEBS, también mediante extrusión a la misma temperatura de 220 °C y variando el porcentaje de SEBS (1, 2, 4 y 8 % en peso).

Para la obtención de las probetas planas utilizadas en la caracterización óptica y dimensional, y las probetas para la caracterización mecánica se utilizará una inyectora convencional a la temperatura de inyección de 240 °C (temperatura intermedia recomendada por el fabricante). Previo al proceso de inyección de cada una de estas muestras, el material también será secado a 80 °C durante 4 horas en un deshumidificador.

#### **2.2.4.2 Caracterización mecánica.**

Las propiedades de las distintas muestras serán obtenidas con la máquina universal de tracción siguiendo la Norma ISO 527. Se ensayará un mínimo de diez probetas para cada material y se calculará la media y la desviación típica del alargamiento a la rotura y la tensión de rotura. El ensayo de impacto se realizará con el péndulo de impacto axial Charpy según la ISO 179. La dureza de los materiales se determinará usando un durómetro Shore con la escala D siguiendo la Norma ISO 868. Con ello se determinará como afecta la cantidad de LDPE y SEBS a las propiedades mecánicas del ABS.

#### **2.2.4.3 Caracterización reológica**

El análisis reológico de todos los materiales se desarrollará utilizando un reómetro capilar. La temperatura utilizada en el reómetro será 240 °C para el ABS, el LDPE y sus mezclas. En cambio, para el SEBS tendrá que ser de 180 °C y 200 °C debido a su baja viscosidad. Las velocidades de cizalla se estudiarán en el rango de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $10.000 \text{ s}^{-1}$  siguiendo la norma ISO 11443. Con este estudio se podrá comprobar cómo afecta la cantidad de LDPE y SEBS a la viscosidad del ABS.

#### **2.2.4.4 Caracterización óptica**

Como los técnicos de la empresa recuperadora comentaron que tenían problemas con la tonalidad de las muestras, es obvia la realización de este ensayo. La medida del color se realizará con un Colorímetro. De las diferentes escalas que posee el instrumento se utilizará la CIE  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  y como índice de amarillamiento se utilizará el  $D65/10^\circ$ , que son las que normalmente se usan. De esta manera se podrá decir cuánto afecta al color de adición de LDPE y SEBS al ABS.

#### **2.2.4.5 Caracterización dimensional**

Se realizarán unas medidas de las probetas planas, obtenidas previamente para la caracterización óptica, con un micrómetro TESA®, para determinar cuánto afecta a la contracción del ABS la presencia de LDPE y de SEBS.

### 2.2.4.6 Redacción del artículo

Una vez se tengan los resultados de la adicción de SEBS a la mezcla ABS con LDPE se redactará el correspondiente artículo en inglés y se enviará a una revista de relevancia internacional.

### 2.2.5 Cronograma

En el siguiente diagrama temporal, Tabla I. 1-14, se muestran las etapas antes descritas del plan de trabajo distribuidas en el tiempo.

**Tabla I. 1-14. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.**

Año	2010				2011				2012			
Trimestre	1°	2°	3°	4°	1°	2°	3°	4°	1°	2°	3°	4°
Revisión bibliográfica	■		■		■		■					
Caracterización de HIPS virgen y reprocesado	■	■										
Redacción del 1° artículo de la tesis		■	■	■								
Caracterización de ABS virgen y reprocesado			■	■								
Redacción del 2° artículo de la tesis				■	■	■						
Caracterización mezclas binarias ABS + PE					■	■						
Redacción del 3° artículo de la tesis						■	■	■				
Caracterización de mezclas binarias ABS + HIPS							■	■				
Redacción del 4° artículo de la tesis								■	■	■		
Redacción de la tesis										■	■	■

## 2.3 REFERENCIAS

- Bai, X.J., Isaac, D.H., Smith, K., 2007. Reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: Structure-property relationships. *Polymer Engineering and Science* 47, 120-130.
- Balart, R., López, J., García, D. and Parres, F., 2003. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. Ed. U.P.V., Valencia.
- Balart, R.A., 2004. Investigación del sistema ABS/PC a partir de material reciclado procedente del sector eléctrico y electrónico. Caracterización y optimización de mezclas industriales In: Valencia, U.P. (Ed.), Valencia, p. 299.
- Basan, S., Guven, O., 1986. A comparison of various isothermal thermogravimetric methods applied to the degradation of PVC. *Thermochimica Acta* 106, 169-178.
- Boronat, T., 2009. Estudio y modelización de la procesabilidad mediante moldeo por inyección de materiales termoplásticos reciclados., In: València, U.P.d. (Ed.), Valencia.
- Carrasco, F., 1993. The evaluation of kinetic-parameters from thermogravimetric data - comparison between established methods and the general analytical equation. *Thermochimica Acta* 213, 115-134.
- Coats, A.W., Redfern, J.P., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 201, 68-&.
- Crespo, J.E., 2005. Investigación de la utilización de partículas procedentes de la cáscara de almendra como carga en plastisoles vinílicos para la fabricación de piezas huecas mediante moldeo rotacional que simulen la madera [Recurso electrónico-CD-ROM], In: Valencia, U.P.d. (Ed.), Valencia.
- Charsley, E.L.a.W., S. B., 1992. Thermal analysis, techniques and applications. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Del Vecchio, R.J., 1997. Understanding design experiments. Ed. Hanser, Munich.
- Eguiazabal, J.I., Nazabal, J., 1990. Reprocessing polycarbonate Acrylonitrile-Butadiene-Styrene blends - influence on physical-properties. *Polymer Engineering and Science* 30, 527-531.
- Flynn, J.H., Wall, L.A., 1966. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* 4, 323-&.
- Gao, X., Chen, D., Dollimore, D., 1993a. The effect of the reaction heat on kinetic-analysis by tg under a rising temperature program .1. *Thermochimica Acta* 215, 83-95.
- Gao, X., Chen, D., Dollimore, D., 1993b. The effect of the reaction heat on kinetic-analysis by tg under a rising temperature program .3. *Thermochimica Acta* 221, 1-12.
- García Sanoguera, D., 2005. Investigación de los mecanismos de compatibilización de materiales reciclados de policloruro de vinilo, procedentes de láminas flexibles con materiales estirénicos, para aplicaciones en conducciones hidrosanitarias Universitat Politècnica de Valencia, Valencia.
- Glauert, A.M., 1982. Practical methods in electron microscopy. E. North-Holland, Amsterdam.
- Hobbs, S.y.a.W., C.H., 1990. Morphology characterization by microscopy techniques. E. Willey-Interscience, New York.
- Horowitz, H.H., Metzger, G., 1963. A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry* 35, 1464-&.
- ISO-179, I.O.F.S., 2010. ISO-179 Plastics -- Determination of Charpy impact properties -- Part 1: Non-instrumented impact test.
- ISO-868, 2003. Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness).
- ISO-11357-4, I.O.F.S., 2005. ISO 11357-4:Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 4: Determination of specific heat capacity.
- ISO-11443, I.O.F.S.-, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2005. ISO11443:2005 Plastics -- Determination of the fluidity of plastics using capillary and slit-die rheometers.
- Juárez, D., 2011. Procesado, modelización y caracterización de mezclas industriales de SEBS con materiales con cambio de fase (PCM) para la mejora del confort térmico en aplicaciones de ortopedia y puericultura, Universitat Politècnica de València.
- Li, B., Wan, C.Y., Zhang, Y., Ji, J.L., 2010. 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* 115, 3385-3392.
- Liu, X.D., Boldizar, A., Rigdahl, M., Bertilsson, H., 2002. Recycling of blends of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polyamide. *Journal of Applied Polymer Science* 86, 2535-2543.

- Macosko, C.W., 1994. Rheology: principles, measurements and applications.
- Marín, M.L., López, J., Vilaplana, J. and Jiménez, A., 1998. Study of the influence of heating rate in degradation parameters of common polymers. *Recent Research Developments in Macromolecules Research* 3, 159-170.
- Mathot, V., 1994. Calorimetry and thermal analysis of polymers. Ed. Hanser, Munich.
- Parres, F., 2005. Investigación de las variables limitantes en la recuperación de los residuos de poliestireno procedentes del sector envase, In: Valencia, U.P.d. (Ed.).
- Perez, J.M., Vilas, J.L., Laza, J.M., Arnaiz, S., Mijangos, F., Bilbao, E., Leon, L.M., 2010. Effect of Reprocessing and Accelerated Weathering on ABS Properties. *Journal of Polymers and the Environment* 18, 71-78.
- Peydro, M.A., Parres, F., Crespo, J.E., Juarez, D., 2011. Study of Rheological Behavior During the Recovery Process of High Impact Polystyrene Using Cross-WLF Model. *Journal of Applied Polymer Science* 120, 2400-2410.
- Peydro, M.A., Parres, F., Crespo, J.E., Navarro, R., 2013. Recovery of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene, through mixing with styrene-ethylene/butylene-styrene. *J. Mater. Process. Technol.* 213, 1268-1283.
- Peydro, M.A., Parres, F., Navarro, R., Sanchez-Caballero, S., 2014. Study of the influence of adding styrene-ethylene/butadiene-styrene in acrylonitrile-butadiene-styrene and polyethylene blends. *Polymer Engineering and Science* 54, 1313-1324.
- Reig, M.J., 2005. Estudio y modelización de las condiciones de proceso en el moldeo por inyección de blends ABS/PC procedentes de materiales reciclados In: Valencia, U.P.d. (Ed.).
- Scholl, F.H., D.O., 1984. Atlas of Polymer and Plastics Analysis.
- Seguí, V.J., 2005. Estudio para la asignación de variables en el proceso de moldeo por inyección de materiales poliméricos: criterios de selección, estrategias y modelo de asignación, Universidad Politécnica de Valencia.
- Seymour, R.C., C., 1995. Introducción a la Química de los Polímeros.
- Tasdemir, M., 2004. Properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate blends with styrene-butadiene-styrene block copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 93, 2521-2527.
- Tasdemir, M., Karatop, S., 2006. Effect of styrene-isopren-styrene addition on the recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 559-566.
- UNE-72031, 1983. Magnitudes colorimétricas.
- UNE-EN-ISO-527, 1997. UNE-EN ISO 527 Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión.
- UNE-EN-ISO-11664-4, 2011. Colorimetría. Parte 4: Espacio cromático L\*a\*b\* CIE 1976. (ISO 11664-4:2008).
- Yin, N.A.W., Zhang, Y.X., Zhang, Y., Zhang, X.F., Zhou, W., 2007. Preparation and properties of PC/SAN alloy modified with styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 637-643.

## **II. CAPITULOS DE LAS PUBLICACIONES**



# 1 ARTÍCULO 1º: ESTUDIO REOLÓGICO DEL PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO. UTILIZACIÓN DEL MODELO CROSS-WLF

## Study of Rheological Behavior During the Recovery Process of High Impact Polystyrene Using Cross-WLF Model

*M. A. Peydró, F. Parres, J. E. Crespo, D. Juárez*

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València (Campus de Alcoy),  
Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoy, España

### Article history:

Received 15 July 2010

accepted 24 September 2010

Published online 10 December 2010 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

DOI 10.1002/app.33444

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 2400–2410 (2011) 15 May 2011.

Esta es la versión en español del pre-peer del artículo siguiente: “Study of Rheological Behavior During the Recovery Process of High Impact Polystyrene Using Cross-WLF Model”, que ha sido publicado en forma definitiva en:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.33444/full>

## RESUMEN

Se ha estudiado el efecto del reprocesado de dos mezclas de poliestireno de alto impacto (HIPS) degradado térmicamente con polibutadieno (PB) y con estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). Para simular el HIPS reciclado se ha reprocesado HIPS virgen durante cinco ciclos. Todas las muestras, HIPS virgen, HIPS sometido a ciclos de reprocesado y las mezclas HIPS-PB y HIPS-SEBS han sido caracterizados mecánica y reológicamente para evaluar sus propiedades correspondientes y correlacionarlo con el número de ciclos de proceso. Para poder aplicar el análisis asistido por ordenador (CAE: Computer Aided Engineering) de las mezclas HIPS-PB y HIPS-SEBS, es necesario determinar la viscosidad mediante un modelo matemático. El modelo de Cross-WLF permite determinar la viscosidad ofreciendo resultados fiables en las condiciones de llenado de molde, así como en las condiciones de compactación, determinando sus parámetros dependientes.

Los resultados muestran que la resistencia a tracción aumenta, mientras que el alargamiento a la rotura y la viscosidad disminuyen, conforme aumenta el número de ciclos de reprocesado. Las propiedades mecánicas son recuperadas tanto en las mezclas con PB como al incorporar SEBS. En cambio, reológicamente existen diferencias entre las mezclas HIPS-PB y HIPS-SEBS, ya que la incorporación de SEBS provoca un incremento en la fluidez del material.

Finalmente, en el reprocesado de las mezclas de HIPS-PB y HIPS-SEBS, la mezcla con SEBS tiene una menor variación de propiedades mecánicas que la mezcla con PB; mostrando además un descenso mayor de la viscosidad a medida que aumentan los ciclos de procesado.

## **PALABRAS CALVE**

HIPS, SEBS, Reprocesado, Viscosidad, Reómetro, Cross-WLF.

### **1.1 INTRODUCCIÓN**

El poliestireno de alto impacto (HIPS) es un termoplástico formado por dos fases, una fase estirénica y otra butadiénica. Entre sus diversas aplicaciones se encuentra la fabricación de envases. Este tipo de producto se caracteriza por presentar un ciclo de vida corto que genera grandes cantidades de residuos domésticos los cuales hay que tratar para minimizar el impacto medioambiental.

Los problemas que presenta la recuperación de materiales poliméricos son básicamente la variación de propiedades, bien por la degradación térmica o bien por la presencia de impurezas. Son múltiples los estudios realizados sobre la degradación de los polímeros.

Su (Su et al., 2007) analizó la influencia de los ciclos de procesado sobre las propiedades mecánicas y propiedades reológicas de la poliamida 6 (PA6).

Otros autores realizaron estudios similares sobre HIPS (Santana and Manrich, 2002) (Soriano et al., 2006). Santana y Manrich investigan el comportamiento de propiedades de termo-mecánicas del HIPS reciclado a través de cinco ciclos consecutivos de inyección a fin de simular el proceso de recuperación. Santana y Manrich afirman que las propiedades mecánicas del HIPS se reducen ligeramente. Además, la caracterización reológica obtenida a través de un reómetro de placas paralelas indica un descenso de la viscosidad.

Una forma de recuperar las propiedades consecuencia de procesos térmicos es la incorporación de cierta cantidad de material virgen.

Así pues, Soriano analiza la influencia del número de ciclos de extrusión sobre la microestructura y las propiedades macroscópicas de un HIPS, manteniendo una composición constante del 70 % en peso de HIPS virgen y un 30 % en peso de HIPS

reciclado. Este estudio muestra que la viscosidad del material sometido a un ciclo de procesado es mayor que la del material virgen, sobre todo en velocidades de cizalla bajas, pero a medida que aumenta la velocidad de cizalla, la tendencia de todas las curvas es de concurrir a un valor similar y esta diferencia de viscosidades se hace muy pequeña. Después de la segunda y hasta el sexto ciclo de procesado, la viscosidad disminuye. Soriano calcula el valor de  $n$  (constante del modelo, que simboliza la pendiente, comportamiento del material pseudoplástico) obtuvo un valor de 0,311 para el material virgen y 0,35 para el sexto ciclo de procesado. Éstos datos son calculados a partir de la viscosidad aparente ya que Soriano utiliza solo una boquilla (L/D 30 mm) en vez de usar las tres requerida por la norma ISO 11443.

Por otro lado, Balart (Balart et al., 2005) analizó la compatibilidad entre el policarbonato (PC) y al acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) de residuos procedentes del sector eléctrico, llegando a la conclusión de que el rango de composición comprendida entre 10 % y 20 % en peso de PC es más interesante para obtener un material con propiedades industriales equilibradas. Son diversas las razones que le hacen concluir esto: en primer lugar, las propiedades mecánicas no disminuyen; en segundo lugar, las condiciones de procesado son similares a otros derivados del estireno; y por último, este rango se asemeja a la relación entre ABS y PC que puede encontrarse en los residuos generados.

Finalmente, Navarro (Navarro et al., 2008) y García (García et al., 2007) analizaron mezclas de polímeros con el fin de mejorar las propiedades del polímero recuperado. Navarro en su estudio de la influencia del polietileno de alta densidad (HDPE) en el polietileno tereftalato (PET) reciclado analiza entre otras, las propiedades mecánicas y las reológicas. Su estudio es de interés ya que, porque utiliza la ecuación de Cross para el cálculo de la viscosidad, aunque solo utiliza una boquilla por lo que la viscosidad calculada es la aparente, no la real. En su estudio, al aumentar el porcentaje de HDPE, obtiene valores de viscosidad cada vez más bajos. También es interesante porque estudia con más detalle el intervalo de velocidad de cizalla entre  $5.000 \text{ s}^{-1}$  y  $10.000 \text{ s}^{-1}$ . El estudio de viscosidades en este intervalo es importante ya que durante el proceso de inyección el material alcanza estos valores.

El estudio de la degradación de los polímeros está más que estudiada, así como el efecto de la incorporación de otros polímeros para mejorar y recuperar propiedades en el polímero recuperado. Pero no se encuentran estudios que analicen a largo plazo el reciclado de estos polímeros recuperados y modificados previamente.

Una de las propiedades fundamentales en el procesado de los polímeros es su comportamiento reológico, ya que a partir de éste se conocen los parámetros que marcan una correcta inyección o extrusión del polímero. La viscosidad real del polímero se obtiene mediante el uso de un reómetro capilar y la aplicación de las correcciones de Bagley y Rabinowitsc.

Por otra parte, algunos simuladores de procesos de inyección, como el Molflow Plastics Inside 6.2®, utilizan los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF. Cross (Cross, 1965) y Williams (Williams et al., 1955) llevaron a cabo experimentos

para reproducir el comportamiento reológico de los materiales durante el proceso de inyección y obtener un modelo que es usado actualmente. Así Reig en sus trabajos (Reig et al., 2007; Reig et al., 2005) y Boronat (Boronat et al., 2009) aplicaron dichos modelos en sus estudios de reprocesado de ABS y mezclas de ABS con policarbonato (PC) respectivamente. Reig en su trabajo de 2007 llega a determinar un índice de procesabilidad del material (MPI) partiendo de tres mezclas de ABS + PC con diferentes índices de fluidez (MFI). Reig (2005) calcula los parámetros de Cross para cada mezcla y utiliza la metodología de diseño de experimentos (DOE). Las variables reutilizadas en el DOE fueron las variables de proceso de inyección (tiempo de llenado, temperatura de la mezcla, temperatura del refrigerante, presión de compactación y el punto de cambio de velocidad a presión (Switch over)). Con todo, Reig se sirve de la simulación asistida por ordenador del proceso de inyección para determinar que la mezcla ideal en contenido de PC en las mezclas de ABS/PC es de 3.6 %.

El estudio de Boronat es muy interesante porque calcula los parámetros dependientes de Cross de sus mezclas e indica cómo afecta a la viscosidad la variación de cada una de ellas. A su vez demuestra que el aumento de temperatura influye más en la degradación del ABS que el aumento de la velocidad de cizalla.

El objetivo principal del presente trabajo es el estudio reológico del proceso de revalorización de residuos estirénicos, concretamente HIPS, en las tres etapas del proceso de revalorización. En primer lugar, en la fase de reprocesado desde su condición virgen hasta su quinto reprocesado; en segundo lugar, en la fase de recuperación de propiedades mediante la incorporación de polibutadieno (PB) y estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). Finalmente, en la fase de reprocesado de mezclas de HIPS-PB y HIPS-SEBS.

También es objetivo del presente trabajo determinar los parámetros del modelo de Cross-WLF tanto del material virgen como del reciclado para poder implementarlos en los simuladores de inyección de plásticos.

## 1.2 EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este estudio se ha utilizado el HIPS 6541 de la casa Total Petrochemicals ®. Para las mezclas se ha utilizado el PB suministrado por la empresa ACTECO ® (Alcoy, España) y el SEBS TA de la casa Applicazioni Plastiche Industriali ® (Mussolente, Italia).

Para la extrusión se ha utilizado una extrusora convencional de doble husillo a una temperatura de 210 °C, con un peletizador incorporado para obtener la granza. Se realizaron cinco ciclos de extrusión partiendo del HIPS virgen. Después con el 5º reprocesado se realizaron cuatro mezclas con el PB al 1 %, 2 %, 4 % y 8 %. Igualmente, se realizaron mezclas con SEBS con los mismos porcentajes. Por último se eligió la mezcla del 2 % de PB y del 2 % de SEBS y se realizaron 4 ciclos de procesado.

El análisis reológico de todos los materiales se ha desarrollado utilizando el reómetro capilar ThermoHaake Rheoflizer MT®. La temperatura utilizada en el reómetro han sido 230 °C, temperatura dentro del rango recomendado por el fabricante. Las velocidades de cizalla se han estudiado en el rango de 100 a 10000 s<sup>-1</sup>. El reómetro va equipado con tres boquillas distintas, todas con 1mm de diámetro y con relaciones L/D de 10, 20 y 30. Los ensayos se han realizado siguiendo la norma ISO 11443. Los valores viscosidad para cada boquilla corresponden a la media de cinco ensayos medidos.

Para el cálculo de la T<sub>g</sub> (temperatura de transición vítrea) se ha utilizado el calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler Toledo, S.A.E. ®, modelo 821e, tipo de DSC de compensación de potencia conforme las normas ISO 11357-1 y 11357-4.

Para la inyección se ha utilizado una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé® (Barcelona, España) y un molde mediante el cual se obtienen piezas con forma de probetas para tracción. La temperatura de inyección fue de 230 °C.

Para la caracterización mecánica se ha utilizado la máquina de tracción universal ELIB 30 (S.A.E. Iberstest, Madrid, España) usando la norma ISO 527.

### 1.3 METODOLOGIA DEL CÁLCULO DE LA VISCOSIDAD

La reología capilar permite obtener con elevada facilidad la viscosidad aparente ( $\eta_{ap}$ ) del polímero ensayado mediante el uso de las siguientes ecuaciones a una temperatura constante:

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_{ap}}{\dot{\gamma}_{ap}} \quad (1)$$

$$\tau_{ap} = \frac{p \cdot D}{4 \cdot L} \quad (2)$$

Donde:

- $\tau_{ap}$  [Pa] es la tensión de cizalla aparente.
- $\dot{\gamma}_{ap}$  [s<sup>-1</sup>] es la velocidad de cizalla aparente.
- $p$  [Pa] es la presión del ensayo.
- $D$  [mm] es el diámetro de la boquilla.
- $L$  [mm] es la longitud de la boquilla.

El paso del material fundido de un diámetro mayor a otro menor provoca una sobrepresión que altera ligeramente los resultados obtenidos directamente del reómetro capilar. Esta variación puede ser ajustada mediante la corrección de Bagley. Los polímeros fundidos son fluidos no newtonianos y las ecuaciones utilizadas en fluidos newtonianos para cálculo de viscosidades también deben ser ajustadas. Una

de las correcciones más empleadas es la corrección de Rabinowitsch, mediante la cual es posible obtener la velocidad de cizalla real en la pared del capilar. Estas correcciones han sido utilizadas por otros autores en sus trabajos sobre reprocesado del ABS. (Boronat et al., 2009; Reig et al., 2007; Reig et al., 2005)

### 1.3.1 Corrección de Bagley

La aplicación de este método requiere del ensayo del polímero a una temperatura y en tres boquillas con una relación longitud / diámetro distintas ( $L/D = 10$ ,  $L/D = 20$ ,  $L/D = 30$ ), para obtener la presión de cada boquilla a diferentes velocidades de cizalla (100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000  $[s^{-1}]$ ).

La Figura II.1- 35 muestra la tendencia lineal de la presión en función de la relación  $L/D$  de las boquillas utilizadas y en la cual podemos observar el desajuste que se produce para  $L/D = 0$ . El método de Bagley corrige la sobrepresión relacionándola con un aumento aparente de longitud de la boquilla. Así, con la expresión (3) se calcula el esfuerzo cortante real  $\tau$  [Pa], donde  $p$  es la presión obtenida por el ajuste de la recta y se utiliza la relación  $L/D$  corregida  $(L/D)_c$  que es la distancia  $L/D$  en la que la presión es cero.

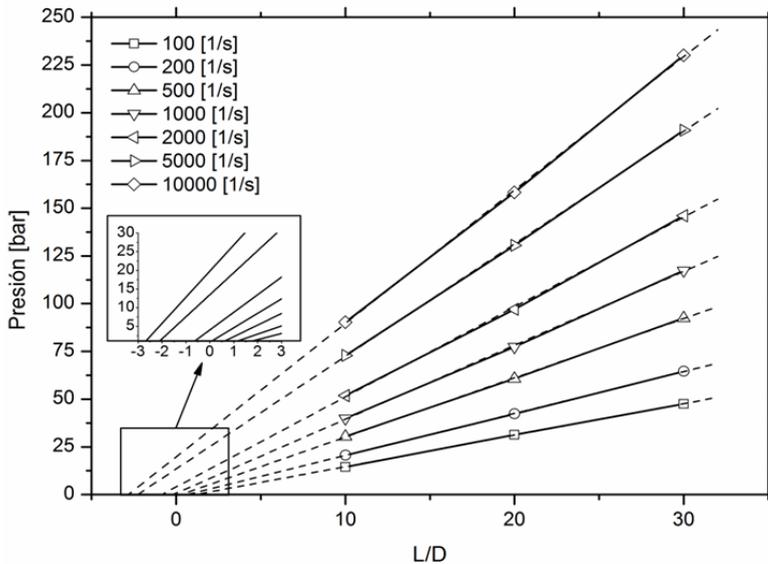


Figura II.1- 35. Corrección de Bagley para el material virgen.

$$\tau = \frac{P}{4[(L/D) + (L/D)_c]} \quad (3)$$

### 1.3.2 Corrección de Rabinowitsc

La corrección de Rabinowitsc permite determinar la velocidad de cizalla real  $\gamma$  [s<sup>-1</sup>] mediante la expresión (4). Para obtener los datos con mayor precisión es necesario representar gráficamente log tensión de cizalla real ( $\tau$ ) frente a log Velocidad de cizalla aparente ( $\gamma_{ap}$ ) (Figura II.1- 36) y ajustar los puntos con la ecuación de tercer grado (5).

En la expresión (4) se ha utilizado como dato del log  $\tau$ , el log  $\tau_{adjust}$  ajustado por la curva de la ecuación (5). En dicha figura se puede comprobar que la ecuación utilizada ajusta perfectamente sobre los puntos calculados para el material virgen y la boquilla de L/D 10, Para las boquillas de L/D 20 y 30 también se ha calculado.

$$\gamma = \frac{\gamma_{ap}}{4} \cdot \left( 3 + \frac{d \log \gamma_{ap}}{d \log \tau} \right) \quad (4)$$

donde  $\gamma_{ap}$  [s<sup>-1</sup>] es la velocidad de cizalla aparente.

$$y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3 \quad (5)$$

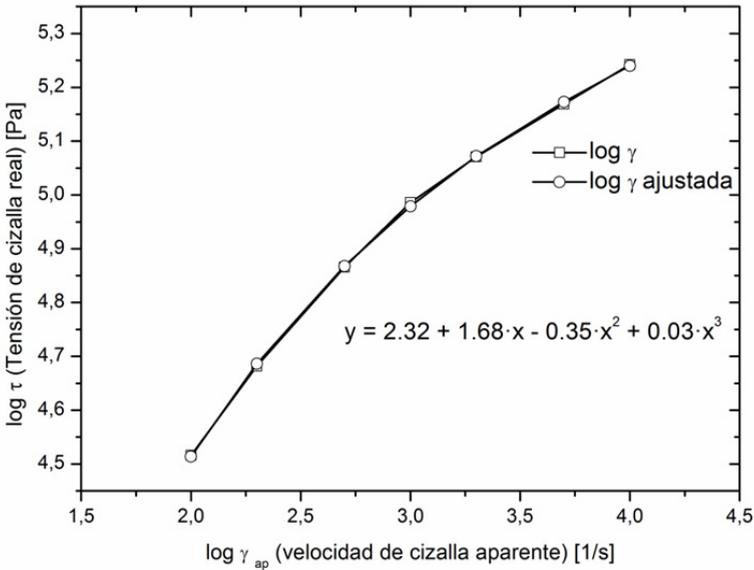


Figura II.1- 36. Corrección de Rabinowitsch para el material virgen y la boquilla de L/D 10.

### 1.3.3 Cálculo de la viscosidad

La viscosidad se calcula como con el cociente entre la tensión de cizalla y velocidad de cizalla, ecuación (6). Como para el cálculo de la viscosidad se han utilizado tres boquillas, también se obtiene tres curvas de viscosidad para un material (Figura II.1-37a). De estas tres curvas, se obtiene una única curva como resultado final. La curva de la viscosidad a 230 °C de la Figura II.1- 37b es esta única curva.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \tag{6}$$

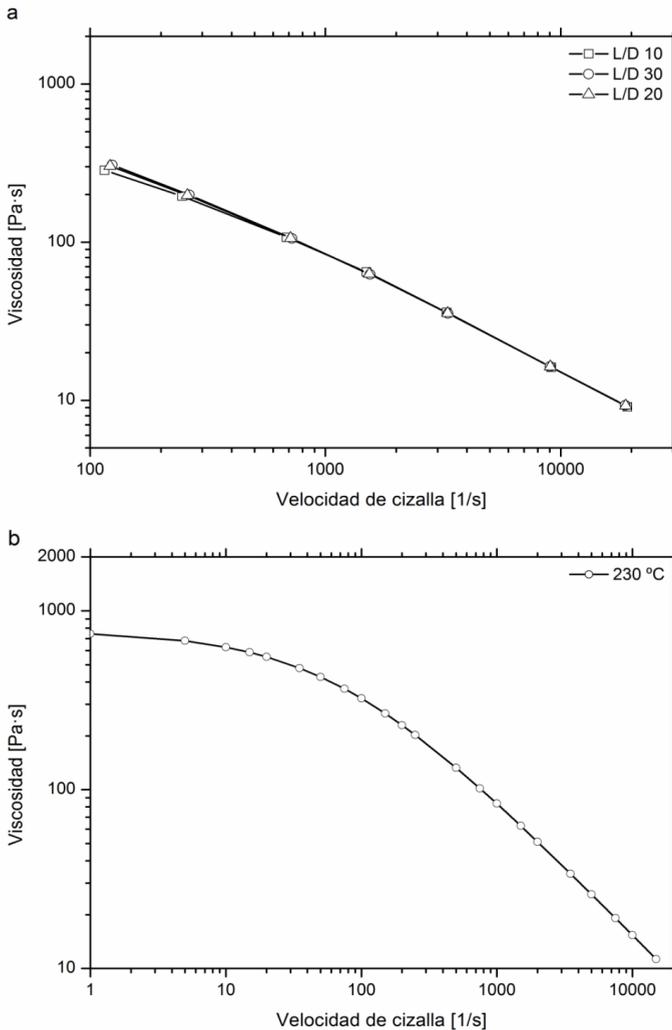


Figura II.1- 37 Viscosidad del HIPS virgen a 230°C.

**1.3.4 Determinación de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF;  
Determinación de la viscosidad de los materiales**

La viscosidad obtenida es la resultante de realizar todo el proceso a una temperatura constante. La viscosidad varía con la temperatura (ecuaciones 7 y 8). El modelo de Cross(Cross, 1965) permite calcular la viscosidad del material a cualquier temperatura partiendo de una curva de viscosidad a una temperatura dada.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\eta_0}{\tau^*} \cdot \gamma \right)^{1-n}} \quad (7)$$

Donde:

- $\eta_0$  [Pa·s] es la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.
- $\tau^*$  [Pa] es la constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material.
- $n$  [-] es la constante del modelo que simboliza, con la forma (1-n), la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material.

Para la determinación de la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula se ha considerado la expresión de Williams-Landel-Ferry (Williams et al., 1955).

$$\eta_0 = D_1 \cdot e^{\frac{-A_1(T-\tilde{T})}{A_2+(T-\tilde{T})}} \text{ , si } T \geq \tilde{T} \quad (8)$$

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 \cdot p$$

$$\tilde{T} = D_2 + D_3 \cdot p$$

Donde:

- $\tilde{T}$  [K] es la temperatura de transición del material, dependiente de la presión.
- $D_2$  [K] es la constante del modelo que marca la temperatura de transición del material a presión atmosférica.
- $D_3$  [K/Pa] es la constante del modelo que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión.
- $D_1$  [Pas] es la constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica.
- $A_1$  [-] es la constante del modelo constante que marca la sensibilidad de la viscosidad a cizalla nula a la temperatura de ensayo la temperatura de transición vítrea.

$\tilde{A}_2$  [K] es un parámetro del modelo que depende del tipo de material.

### 1.3.5 Método de cálculo

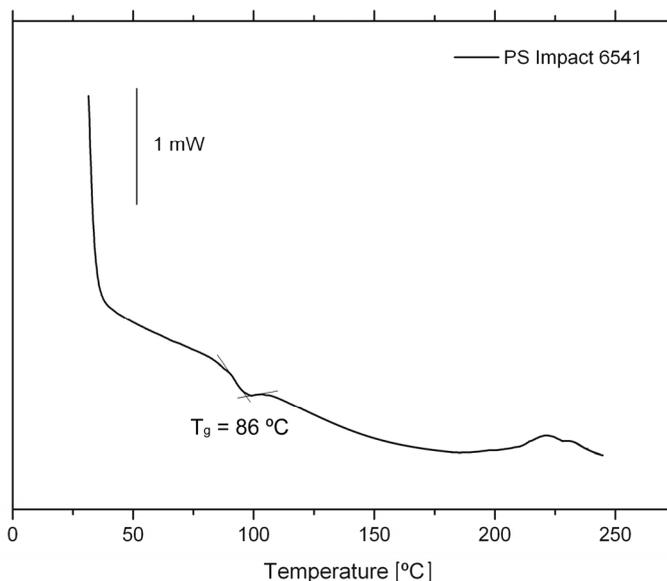
Tras obtener las tres curvas de viscosidad (Figura II.1- 37a), hay que calcular la viscosidad conjunta del material. Para ello se han utilizado dos métodos. El primero ha sido el test de la chi-cuadrado y el segundo el de mínimos cuadrados. Tras el estudio se ha comprobado que ajusta mejor el método de la chi-cuadrado. La determinación de esta viscosidad se ha realizado calculando los parámetros dependientes del modelo de Cross WLF.

**Los parámetros independientes** del modelo de Cross son los que sólo dependen del material y se han obtenido de los datos del simulador Moldflow 6.1 ® y de la curva calorimétrica obtenida mediante el DSC, (Figura II.1- 38).

$$\tilde{A}_2 = 51.6 \text{ K.}$$

$$D_2 = T_g = 86 \text{ °C} = 359.15 \text{ K.}$$

$$D_3 = \frac{\partial T_g}{\partial p} = 0 \text{ K/Pa}$$



**Figura II.1- 38. DSC del HIPS virgen.**

**Los parámetros dependientes** del modelo de Cross y por lo tanto los que hay que calcular son:  $n$  [-];  $\tau^*$  [Pa];  $D1$  [Pa·s];  $A1$  [-]

Para el cálculo de estos parámetros se ha utilizado el programa informático MathCad 2001 ® por iteración y partiendo de los datos de viscosidad de las tres boquillas. La ecuación de cálculo es la mostrada en la ecuación (8).

$$\text{ChiCuadrado}(D1, A1, \tau, n, \text{datos}) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{datos})-1} \left[ \frac{(\text{datos}_{i,2} - \eta(\text{datos}_{i,0}, \text{datos}_{i,1}, D1, A1, \tau, n))^2}{\eta(\text{datos}_{i,0}, \text{datos}_{i,1}, D1, A1, \tau, n)} \right] \quad (8)$$

Una vez que se han obtenido los parámetros, se han introducido en la base de datos del Molfrow Plastics Inside 6.2 para obtener las gráficas de viscosidad de los materiales. En la Figura II.1- 39 aparece reflejada la viscosidad del material virgen a tres temperaturas diferentes.

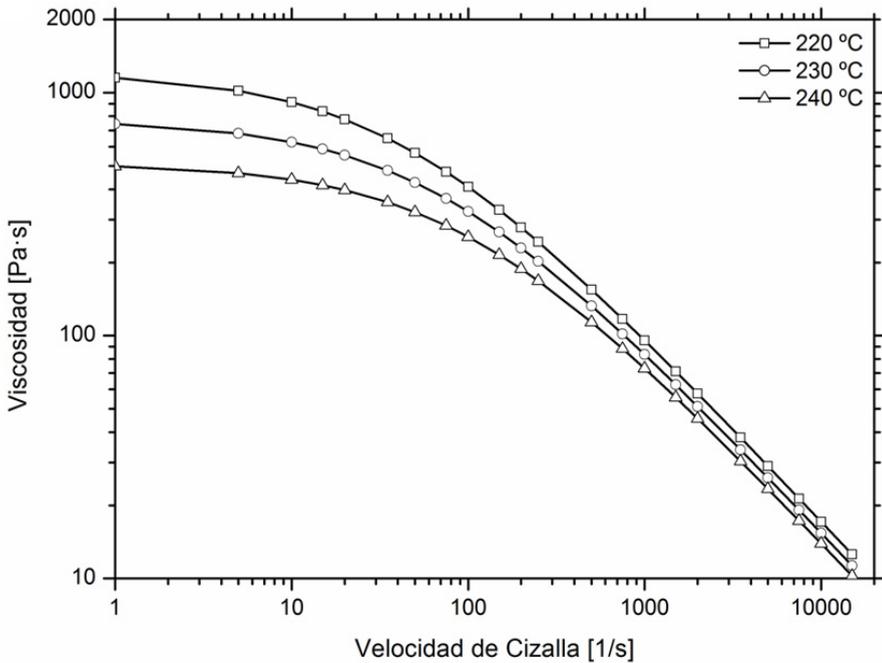


Figura II.1- 39. Viscosidad del material virgen a 220 °C, 230 °C y 240 °C.

## 1.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1.4.1 Estudio del material virgen y su degradado por reprocesado

#### 1.4.1.1 Análisis de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del material son fundamentales para su uso en cualquier aplicación en particular. El ensayo de tracción es muy importante porque nos permite obtener las propiedades tales como resistencia a la tracción y alargamiento a rotura.

La degradación térmica como consecuencia de los procesos de reciclado causa cambios en la estructura interna del polímero y, a su vez, variaciones en sus propiedades mecánicas.

En este estudio llevado a cabo con el HIPS, la Tabla II.1- 15 muestra los valores de tensión de rotura y alargamiento en función del número de ciclos de extrusión. Se puede observar un aumento lineal en los valores de tensión de rotura. Sin embargo, la evolución de los valores de alargamiento a la rotura en función de los ciclos de extrusión es diferente a los obtenidos con la resistencia a la rotura; en este caso, la pérdida de alargamiento a la rotura es muy significativa entre el primer y el tercer ciclo, mientras que después de estos ciclos de extrusión los valores se mantienen constantes.

Inicialmente, las variaciones producidas en el HIPS no son muy notables, y este comportamiento es lógico dado que las temperaturas utilizadas en el proceso de extrusión no son especialmente elevadas. Kalfoglou (Kalfoglou and Chaffey, 1979) muestra que las altas variaciones en las propiedades mecánicas de HIPS sólo tienen lugar cuando se utilizan temperaturas extremadamente altas (290 °C).

A pesar de utilizar temperaturas relativamente bajas de extrusión e inyección, la presencia de una fase de butadieno provoca la aparición del efecto de crosslinking y como consecuencia, un aumento en la rigidez en el HIPS.

Michaeli (Michaeli et al., 1990) realizó estudios en este campo y observó que se producían pequeñas variaciones en las propiedades mecánicas como resultado de un ligero entrecruzamiento de las cadenas de butadieno al utilizar temperaturas de procesado de alrededor de 190 °C.

Soriano (Soriano et al., 2006) estudió el reprocesado de un HIPS obtenido por coextrusión en el que llega a la misma conclusión. Este comportamiento de aumento en la rigidez en el HIPS es provocado por el efecto crosslinking que se producía solo al elevar repetidamente la temperatura del termoplástico.

**Tabla II.1- 15. Resistencia a la tracción y alargamiento del material virgen y sus reprocesados.**

Material	V	R1	R2	R3	R4	R5
Tensión de rotura [MPa]	13,58	13,84	14,29	15,02	15,16	15,91
Alargamiento a la rotura [%]	9,80	9,67	9,00	8,25	8,00	8,00

#### 1.4.1.2 Análisis de las propiedades reológicas

Como se ha comentado anteriormente, las propiedades mecánicas son importantes para el uso y aplicación de un material polimérico, pero en este tipo de materiales las propiedades reológicas son fundamentales para un correcto procesado en la inyectora. En la Tabla II.1- 16 aparecen los valores del modelo de Cross WLF y la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula. Estos valores son imprescindibles para poder hacer una simulación de inyección con rigor utilizando los datos del material reprocesado, ya que no existen estos datos en ninguna base de datos.

**Tabla II.1- 16. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF**

Material	$n$ [-]	$\tau^*$ [Pa]	$D_1$ [Pa·s]	$D_2$ [°C]	$D_3$ [K/Pa]	$A_1$ [-]	$\tilde{A}_2$ [K]	$\eta_0$ [Pa/s]
V	0,2244	50854	$1,2780 \cdot 10^{13}$	359,15	0	31,9624	51,6	771,5
R1	0,2200	52786	$1,8566 \cdot 10^{11}$	359,15	0	26,2677	51,6	741,7
R2	0,2118	55620	$3,1205 \cdot 10^{11}$	359,15	0	27,0390	51,6	706,5
R3	0,2216	53274	$1,8415 \cdot 10^{14}$	359,15	0	35,7975	51,6	660,4
R4	0,2098	54592	$9,4788 \cdot 10^{13}$	359,15	0	34,8571	51,6	679,3
R5	0,2161	53724	$9,4113 \cdot 10^{14}$	359,15	0	38,0400	51,6	647,5

La variación del valor de  $n$  (constante del modelo que simboliza con la forma  $(1-n)$  la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material) disminuye muy ligeramente conforme se realizan los reprocesados. Este ligero aumento de la pendiente conlleva una pequeña disminución de la viscosidad, con las mismas condiciones de partida de cizalla nula.

La variación del valor de  $\tau^*$  (que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material) aumenta ligeramente con los reprocesados. Este comportamiento provoca que se desplace hacia la derecha la

curva de la viscosidad, originando un ligero aumento de la viscosidad, siendo un comportamiento negativo.

El parámetro  $D_1$  (constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica) y el parámetro  $A_1$  (constante del modelo que marca la sensibilidad de la viscosidad a cizalla nula a la temperatura) no se representan ya que el modelo realizado con MathCad 2001 ® puede dar el mismo valor de viscosidad para pares de  $D_1$  y  $A_1$  diferentes.

La variación del valor de  $\eta_0$ , viscosidad del material con velocidad de cizalla nula, se ha calculado con la ecuación de Williams-Landel-Ferry ecuación (8). Como se observa en la Tabla II.1- 16 hay una suave caída de este valor.

De los tres parámetros  $n$ ,  $\tau^*$  y  $\eta_0$ , este último es determinante ya que provoca el descenso de la viscosidad al aumentar el número de reprocesados, sobre todo en velocidades de cizalla bajas hasta  $200 \text{ s}^{-1}$ . La disminución de  $n$  (que aumenta la pendiente de la curva) y el aumento de,  $\tau^*$  (que desplaza la curva hacia la derecha) provoca que las curvas se crucen y se unan en la zona de velocidades de cizalla altas (a partir de  $1000 \text{ s}^{-1}$ ). Este comportamiento se puede observar en las gráficas de las Figura II.1- 40 y Figura II.1- 41.

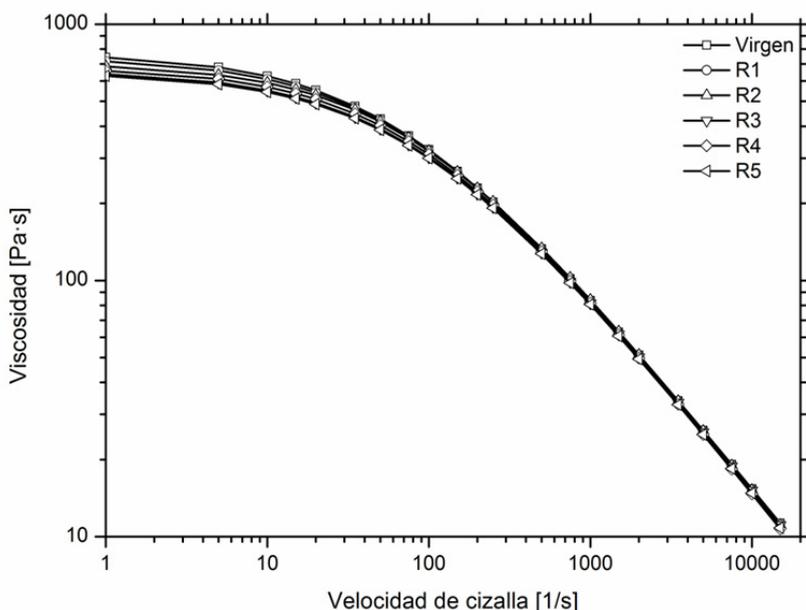


Figura II.1- 40. Viscosidad del material virgen y sus reprocesados.

La viscosidad es una propiedad extremadamente sensible a la variación del peso molecular. Este comportamiento de caída de la viscosidad es debida a la degradación del material (rotura de las cadenas de los polímeros que se hacen más cortas) al ser reprocesado (extrusionado y peletizado) repetidamente. Un resultado parecido ya lo obtuvo Santana (Santana and Manrich, 2002) al reprocesar el HIPS. La viscosidad de HIPS baja conforme se realizan los reprocesados, aunque los datos finales no son comparables ya que utilizó un reómetro de platos a 200 °C. El estudio de la velocidad de cizalla en el intervalo entre  $5000 \text{ s}^{-1}$  y  $10000 \text{ s}^{-1}$  tiene suma importancia, ya que durante en el proceso de inyección, el polímero alcanza estos valores, (Navarro et al., 2008). En la Figura II.1- 41 se puede observar la caída de viscosidad para estas velocidades de cizalla conforme el material es reprocesado.

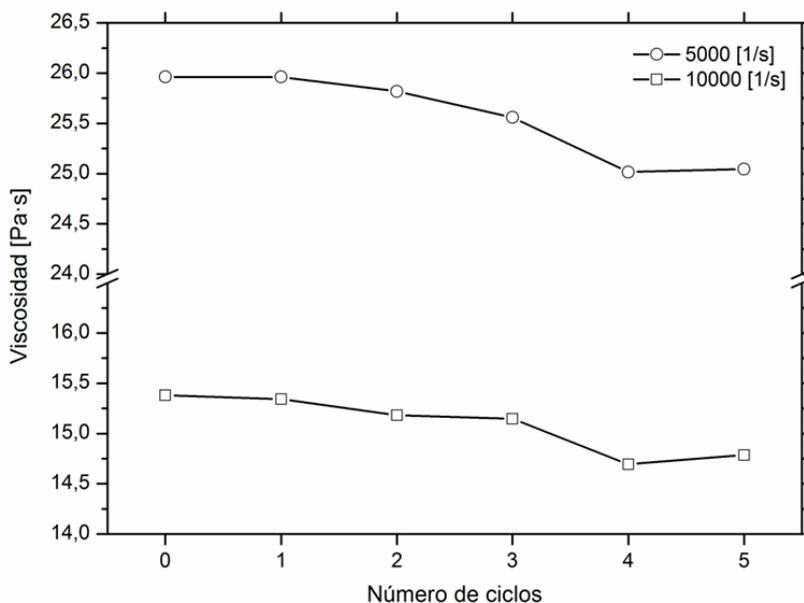


Figura II.1- 41 Viscosidad del material virgen y sus reprocesados a velocidades de cizalla 5000 y 10000  $\text{s}^{-1}$ .

#### 1.4.2 Efecto de la incorporación de PB y SEBS sobre las propiedades del HIPS degradado

Con el fin de intentar recuperar las propiedades dúctiles del HIPS, se plantea la incorporación de diversos porcentajes (1, 2, 4 y 8 % en peso) de PB y SEBS sobre el HIPS con cinco ciclos de procesado. Para cada una de las mezclas, se ha realizado la caracterización mecánica y reológica.

### 1.4.2.1 Análisis de las propiedades mecánicas

La pérdida de ductilidad en el reciclado del HIPS limita su uso en algunas aplicaciones. Dado que un cambio en las propiedades se debe básicamente al entrecruzamiento de las cadenas de butadieno, la adición de polibutadieno es común a nivel industrial para aumentar la flexibilidad del HIPS reciclado. Las cantidades que se usan generalmente son alrededor del 2 % en peso.

El presente estudio plantea un análisis comparativo entre la adición de PB y SEBS en diferentes porcentajes.

En ambos casos, la adición de PB y SEBS provoca un descenso de los valores correspondientes a la tensión de rotura y un ligero incremento de los valores de alargamiento a la rotura. Tabla II.1- 17.

La incorporación de PB y SEBS en el HIPS después de la quinta extrusión permite la recuperación de las propiedades iniciales de HIPS virgen, y en algunos casos, incluso superarlos. Inicialmente, la adición de 2 % PB y SEBS permite la recuperación de las propiedades originales del HIPS, debido al carácter elástico del PB y SEBS.

Este mismo comportamiento ya lo obtuvo Tasdemir (Tasdemir and Karatop, 2006) al mezclar pequeñas cantidades de estireno–isopreno–estireno (SIS) con una mezcla de ABS/PC y al mezclar estireno–butadieno–estireno (SBS) también con mezclas de ABS/PC. El SIS y el SBS tiene propiedades muy parecidas al SEBS, el cual fue utilizado por Santana (Santana and Manrich, 2003) en mezclas de PP/HIPS en porcentajes del 5, 6 y 7 %.

**Tabla II.1- 17. Resistencia a la tracción y alargamiento del material virgen, del R5 y de las ocho mezclas.**

Material	Tensión de rotura [MPa]		Alargamiento [%]	
V	13,58		9,80	
R5	15,91		8,00	
	Tensión de rotura [MPa] con PB	Tensión de rotura [MPa] con SEBS	Alargamiento [%] con PB	Alargamiento [%] con SEBS
R5+1%	15,96	15,29	11,10	8,63
R5+2%	14,78	14,58	12,05	10,50
R5+4%	14,11	14,28	12,98	11,13
R5+8%	13,65	14,20	14,80	11,60

### 1.4.2.2 Análisis de las propiedades reológicas

Al igual que se ha realizado la caracterización mecánica de las mezclas de HIPS reprocesado con PB y con SEBS también se ha realizado la caracterización reológica. En la Tabla II.1- 18 aparecen los valores del modelo de Cross WLF y la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula.

**Tabla II.1- 18. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF y viscosidades con velocidad de cizalla nula.**

Material	$n$ [-]	$\tau^*$ [Pa]	$D_1$ [Pa·s]	$D_2$ [°C]	$D_3$ [K/Pa]	$A_1$ [-]	$\tilde{A}_2$ [K]	$\eta_0$ [Pa/s]
<b>V</b>	0,2244	50854	$1,2780 \cdot 10^{13}$	359,15	0	31,9624	51,6	771,5
<b>R5</b>	0,2161	53724	$9,4113 \cdot 10^{14}$	359,15	0	38,0400	51,6	647,5
<b>R5+1%PB</b>	0,2145	51683	764,1	359,15	0	0,11285	51,6	699,4
<b>R5+2%PB</b>	0,2239	50663	428,6	359,15	0	-0,5858	51,6	656,0
<b>R5+4%PB</b>	0,2184	50382	605,0	359,15	0	-0,0855	51,6	644,3
<b>R5+8%PB</b>	0,2204	51274	$1,314 \cdot 10^{14}$	359,15	0	35,3877	51,6	637,4
<b>R5+1%SEBS</b>	0,2452	49640	$1,6399 \cdot 10^{14}$	359,15	0	36,0268	51,6	496,7
<b>R5+2%SEBS</b>	0,2346	53542	$7,2883 \cdot 10^{13}$	359,15	0	35,0449	51,6	454,8
<b>R5+4%SEBS</b>	0,2240	52229	$3,6119 \cdot 10^{13}$	359,15	0	33,9803	51,6	493,6
<b>R5+8%SEBS</b>	0,2416	47335	$2,6218 \cdot 10^{13}$	359,15	0	33,6123	51,6	469,8

La variación del valor de  $n$  aumenta ligeramente para el 2 % de PB y se mantiene constante para 4 % y 8 % de PB. El ligero aumento de  $n$  produce una ligera disminución de la pendiente que conlleva un ligero aumento de la viscosidad, con las mismas condiciones de partida de cizalla nula. De todos modos, la variación de  $n$  es mínima. Con respecto a las mezclas con SEBS se observa como aumenta ligeramente para el 1 % y se mantiene prácticamente constante para el resto. Esta ligera disminución de la pendiente conlleva también, un ligero aumento de la viscosidad.

La variación del valor de  $\tau^*$  disminuye con respecto a R5. Todas las mezclas de PB tienen valores parecidos y muy cercanos al del material virgen. Este comportamiento provoca que se desplace hacia la izquierda la curva de la viscosidad de todas las mezclas, originando una ligera disminución de la viscosidad. Con respecto a las mezclas con SEBS, también todos los valores son semejantes y no se observa ninguna tendencia. Se podría destacar que para las mezclas del 1 % y del 8 % de

SEBS este valor se iguala al del material virgen, mientras que para las mezclas de 2 % y 4 % el valor se asemeja más al R5, pero las variaciones son muy ligeras.

La variación del valor de  $\eta_0$ , se ha calculado con la ecuación de Williams-Landel-Ferry ecuación (8). La adicción de PB sobre el HIPS degradado (R5) provoca una ligerísima caída de este valor, pero todos se asemejan al de R5. Con respecto a las mezclas con SEBS se observa todo lo contrario, primero, una fuerte caída de este valor para todas las mezclas con respecto al material R5 y al virgen, y segundo, que no afecta la diferencia de porcentaje de SEBS, ya que todas las mezclas tienen el mismo valor de viscosidad a velocidad de cizalla nula.

$\eta_0$ , al igual que se observaba para el material virgen y reprocesados, es el factor determinante al calcular las curvas de viscosidad. Hace que la viscosidad de la mezclas al 1 % de PB sea algo superior al resto de mezclas con PB que se comportan de forma similar. Esto se puede ver en la Figura II.1- 42, gráfica de viscosidad. Con respecto a las mezclas con SEBS el comportamiento de las cuatro mezclas es similar a bajas velocidades de cizalla de, 0 a 200  $s^{-1}$ . La viscosidad es menor que la del Virgen o R5 (influenciado por el valor de  $\eta_0$ ) y con forme aumenta la velocidad de cizalla esta diferencia disminuye (influenciado por  $n$  que hace que disminuya la pendiente). Esto se puede ver en la Figura II.1- 43.

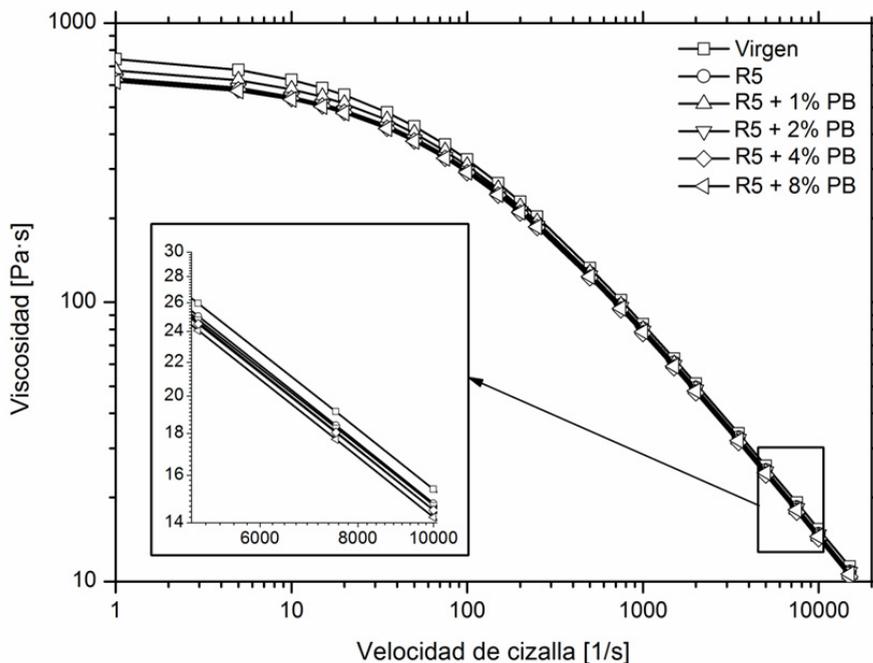


Figura II.1- 42. Viscosidad de R5 y sus mezclas con PB.

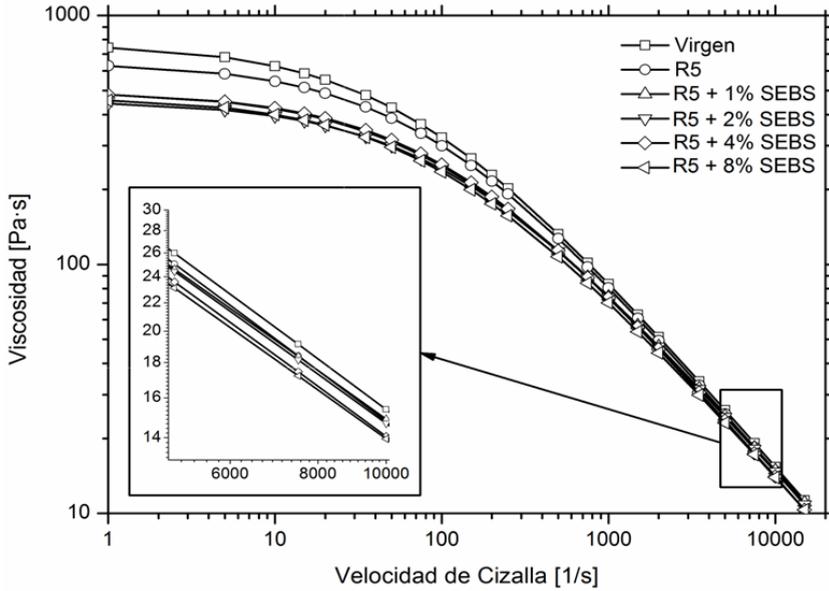


Figura II.1- 43. Viscosidad de R5 y sus mezclas con SEBS.

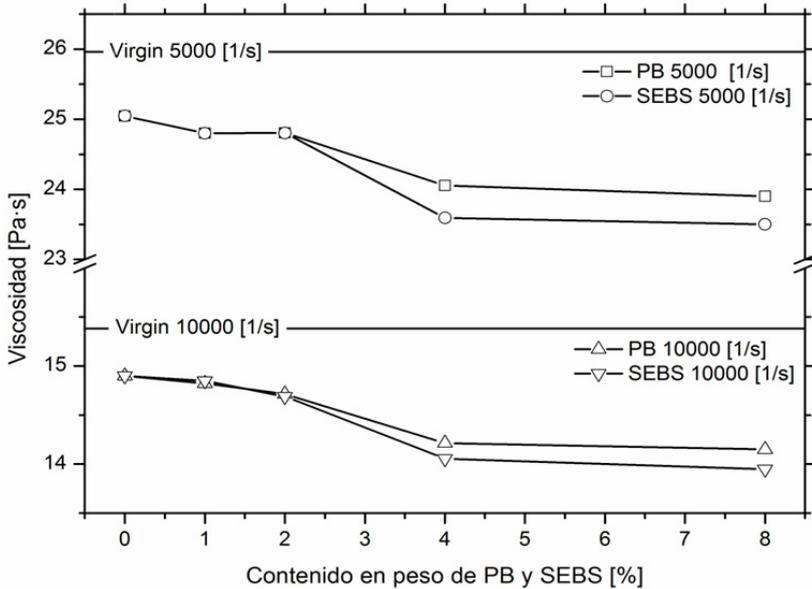


Figura II.1- 44. Viscosidad de R5 y sus mezclas con SEBS y PB a 5000 y 10000 s<sup>-1</sup>.

Nuevamente se ha realizado el estudio de la velocidad de cizalla en el intervalo entre  $5000 \text{ s}^{-1}$  y  $10000 \text{ s}^{-1}$ . En la Figura II.1- 44 se puede observar que la adición del 1 % y 2 % con ambos materiales al R5 no afecta prácticamente a la viscosidad, mientras que para las mezclas de 4 % y 8 % la disminuyen. También se puede observar que con el SEBS la caída es más notoria (hasta el 6,2 %) que con el PB (4,4 %).

#### **1.4.3 Estudio de las propiedades de las mezclas de HIPS/SEBS degradado y de HIPS/PB degradado después de varios ciclos de reprocesado**

La adición de compuestos a polímeros reciclados, en la mayoría de los casos, tiene efectos beneficiosos sobre el material reciclado. Sin embargo, es poco frecuente el estudio del efecto que el reciclaje de estos materiales compuestos podría tener cuando el material se somete a un número de ciclos de reprocesado.

En la sección anterior se estudió el efecto de incorporar PB y SEBS sobre las propiedades del HIPS degradado. En esta sección se analiza las propiedades mecánica y reológicas de esas mezclas después de múltiples ciclos de extrusión.

##### **1.4.3.1 Análisis de las propiedades mecánicas**

De las ocho mezclas (1 %, 2 %, 4 % y 8 % de SEBS y 1 %, 2 %, 4 % y 8 % de PB) se han elegido las mezclas del 2% de SEBS y la del 2% de PB para realizar el estudio de reprocesado. Se han elegido las mezclas del 2% ya que estas permiten la recuperación de las propiedades originales del HIPS. La evolución de los valores de resistencia a la tracción correspondientes con la adición de SEBS permanece prácticamente constante, mientras que con la adición de PB, se puede observar un pequeño aumento en resistencia en cada nuevo ciclo de extrusión (Tabla II.1- 19).

Por otro lado, los valores de alargamiento a la rotura se mantienen prácticamente constantes durante los primeros ciclos, descendiendo ligeramente a partir del tercer ciclo de procesado (Tabla II.1- 19).

**Tabla II.1- 19. Resistencia a la tracción y alargamiento del material virgen, del R5 y de los reprocesados de las mezclas al 2%.**

<b>Material</b>	<b>Tensión de tracción [MPa]</b>		<b>Alargamiento [%]</b>	
<b>V</b>	13,58		9,80	
<b>R5</b>	15,91		8,00	
	<b>Tensión de tracción [MPa] con PB</b>	<b>Tensión de tracción [MPa] con SEBS</b>	<b>Alargamiento [%] con PB</b>	<b>Alargamiento [%] con SEBS</b>
<b>R5+2%</b>	14,78	14,57	12,05	10,50
<b>R5+2%_R1</b>	16,05	14,27	11,60	10,40
<b>R5+2%_R2</b>	16,14	14,14	11,60	10,33
<b>R5+2%_R3</b>	16,47	14,04	11,13	9,83
<b>R5+2%_R4</b>	17,00	14,00	10,00	9,50

#### 1.4.3.2 Análisis de las propiedades reológicas

Se han calculado los valores del modelo de Cross WLF para estas mezclas reprocesadas. En la Tabla II.1- 20 aparecen dichos valores y la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula.

La variación del valor de  $n$  disminuye ligeramente conforme se realizan los reprocesados para las mezclas con PB. Este suave aumento de la pendiente conlleva una ligera disminución de la viscosidad. Para las mezclas con SEBS el efecto es el contrario, observándose como aumenta paulatinamente conforme se realizan los reprocesados. Esta disminución de la pendiente conllevaría a un ligero aumento de la viscosidad.

La variación del valor de  $\tau^*$  aumenta conforme se realizan los reprocesados, igualándose el último valor con el de R5 para las mezclas de PB. Este aumento de  $\tau^*$  provoca que se desplace hacia la derecha la curva de la viscosidad de todas las mezclas, originando un ligero aumento de la viscosidad conforme se realizan los reprocesados. Para la mezcla de SEBS el efecto es el contrario, se observándose como conforme se realizan los reprocesados este valor disminuye ligeramente, acercándose a los valores de R5 y R5 +2% de SEBS.

El valor de  $\eta_0$  sufre una fuerte caída para todos los reprocesados con respecto al material virgen. También se observa, para la mezcla de PB, que este valor es constante para el 1º y 2º reprocesado y tiene una caída continuada para el 3º y 4º

reprocesados. Con respecto a la mezcla de SEBS, se observan, una fuerte caída de este valor para todos los reprocesados con respecto al material virgen y R5 pero mucho más acusado que con la mezcla con PB. Comprobando que conforme aumenta el número de ciclos de reprocesado la viscosidad disminuye lentamente.

**Tabla II.1- 20. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF WLF y viscosidades con velocidad de cizalla nula**

Material	n [-]	$\tau^*$ [Pa]	$D_1$ [Pa·s]	$D_2$ [°C]	$D_3$ [K/Pa]	$A_1$ [-]	$\tilde{A}_2$ [K]	$\eta_0$ [Pa/s]
<b>V</b>	0,2244	50854	$1,2780 \cdot 10^{13}$	359,15	0	31,9624	51,6	771,5
<b>R5</b>	0,2161	53724	$9,4113 \cdot 10^{14}$	359,15	0	38,0400	51,6	647,5
<b>R5+2%PB</b>	0,2239	50663	428,6	359,15	0	-0,5858	51,6	656,0
<b>R5+2%PB_R1</b>	0,2352	47900	$8,9238 \cdot 10^{13}$	359,15	0	34,7990	51,6	667,4
<b>R5+2%PB_R2</b>	0,2295	48551	$1,9081 \cdot 10^{14}$	359,15	0	35,8446	51,6	660,9
<b>R5+2%PB_R3</b>	0,2266	51277	$3,9885 \cdot 10^{12}$	359,15	0	30,7383	51,6	592,9
<b>R5+2%PB_R4</b>	0,2189	54324	$3,0175 \cdot 10^{14}$	359,15	0	36,7014	51,6	556,2
<b>R5+2%SEBS</b>	0,2346	53542	$7,2883 \cdot 10^{13}$	359,15	0	35,0449	51,6	454,8
<b>R5+2%SEBS_R1</b>	0,2285	57291	$5,1422 \cdot 10^{12}$	359,15	0	31,5711	51,6	414,0
<b>R5+2%SEBS_R2</b>	0,2363	55460	$1,7146 \cdot 10^{13}$	359,15	0	33,2827	51,6	391,6
<b>R5+2%SEBS_R3</b>	0,2356	54509	$3,8082 \cdot 10^{13}$	359,15	0	34,3412	51,6	399,0
<b>R5+2%SEBS_R4</b>	0,2394	54743	$9,6750 \cdot 10^{14}$	359,15	0	38,8015	51,6	380,0

La gráfica de viscosidad de la mezcla con PB se observa en la Figura II.1- 45. El comportamiento del material reprocesado es la de tener algo menos de viscosidad conforme se realizan los reprocesados. Para velocidades de cizalla bajas de 0 a 1000 s<sup>-1</sup>, el 1º y 2º reprocesado se iguala al material R5 y los otros dos están claramente por debajo. Para velocidades de cizalla altas a partir de 1000 s<sup>-1</sup> la viscosidad de todos los reprocesado se iguala, pero siempre por debajo de la viscosidad del material V y R5. En la Figura II.1- 47 se puede observar las viscosidades para las velocidades de 5000 y 10000 s<sup>-1</sup>.

La grafica de viscosidad del material reprocesado con SEBS se puede observar en la Figura II.1- 46. Su comportamiento es tener también algo menos de viscosidad conforme se realizan los reprocesados. También se observa lo que ya sucedía en el

estudio del HIPS degradado con diferente porcentaje de SEBS, que a bajas velocidades de cizalla de 0 a  $200 \text{ s}^{-1}$ , hay una fuerte caída de la viscosidad (influenciado por el la caída del valor de  $\eta_0$ ) y conforme aumenta la velocidad de cizalla esta diferencia disminuye (influenciado por el aumento de  $n$  que hace que disminuya la pendiente).

Esta caída de viscosidad es beneficiosa durante el proceso de inyección ya que, con menos presión de inyección se pueden conseguir los mismos resultados que con el material virgen. Pero una caída fuerte de viscosidad puede producir piezas defectuosas por la aparición de rebabas. Para que no se produzca este posible defecto hay que aumentar la viscosidad. Para ello, como la viscosidad esta en función de la temperatura, solo hay que disminuir dicha temperatura.

Durante el proceso de inyección es muy usual que aparezcan velocidades de cizalla cercanas de  $5000 \text{ s}^{-1}$ . Utilizando la ecuación (7) se ha calculado la viscosidad para el material virgen y para esta velocidad de cizalla, obteniéndose un valor de  $25.9 \text{ Pa/s}$ . También se ha realizado lo mismo para el material R5+2%SEBS\_4R pero esta vez se ha ido disminuyendo la temperatura. Con una disminución de  $5^\circ \text{ C}$ , o sea inyectar a  $225^\circ \text{ C}$ , se obtiene un valor de viscosidad semejante,  $25.8 \text{ Pa/s}$ .

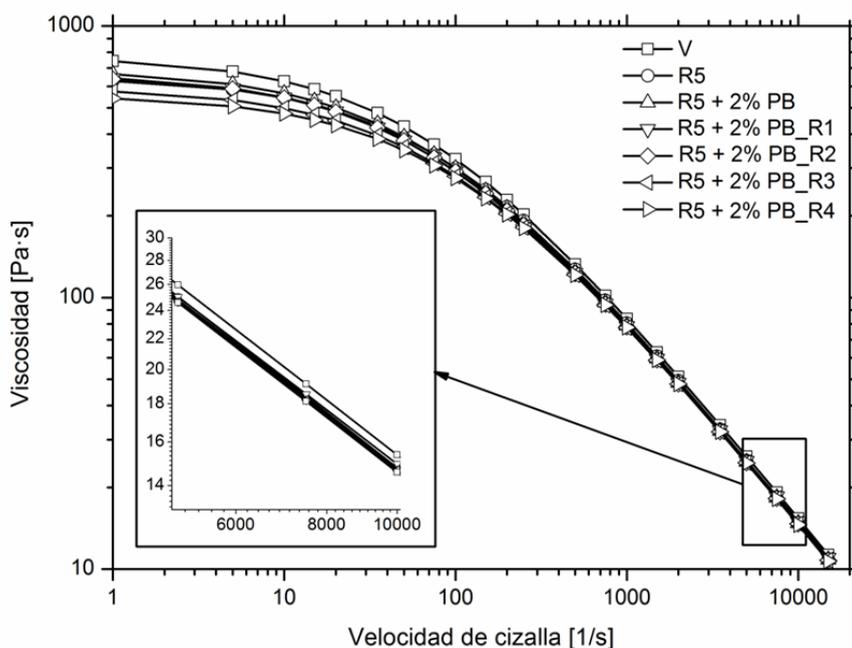


Figura II.1- 45. Viscosidad de V, R5, R5+2% de PB y sus reprocesados.

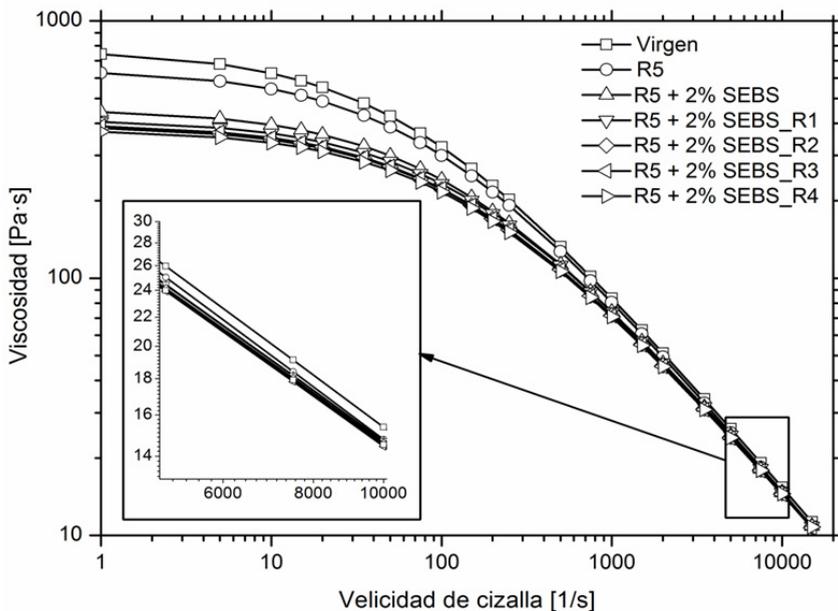


Figura II.1- 46. Viscosidad de V, R5, R5+2% de SEBS y sus reprocesados

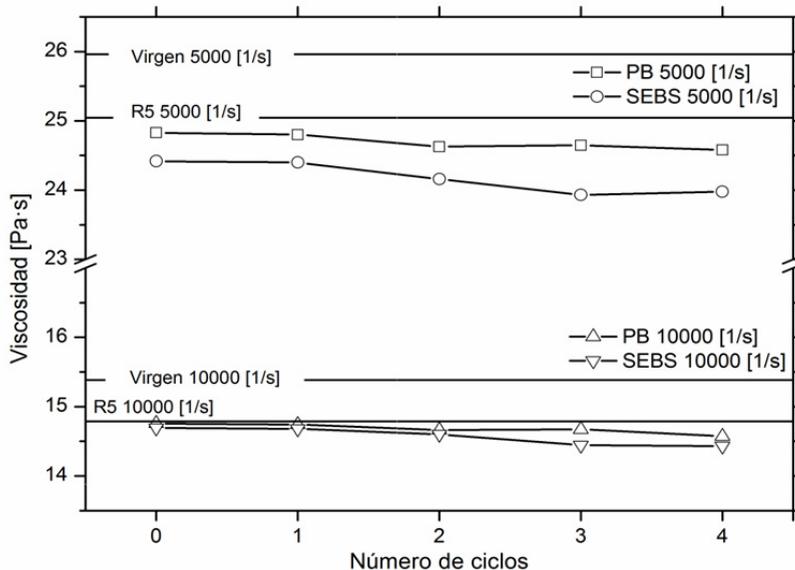


Figura II.1- 47. Viscosidad de las mezclas de R5+2% reprocesadas a 5000 s<sup>-1</sup> y 10000 s<sup>-1</sup>.

## 1.5 CONCLUSIONES

Se han analizado los efectos que el reprocesado del material termoplástico HIPS provoca en dos de sus propiedades más importantes: resistencia mecánica y viscosidad. Los resultados muestran una pérdida de propiedades mecánicas, la resistencia a tracción aumenta un 15 % mientras que el alargamiento disminuye un 18 %. Como ya se ha comentado, este comportamiento es provocado por el efecto crosslinking que se produce al elevar la temperatura del termoplástico una y otra vez. Con respecto al comportamiento reológico, la viscosidad disminuye conforme aumenta el número de ciclos de procesado. Siendo para el 5º reprocesado y para velocidad de cizalla cero una caída del 16 %. Este efecto se produce por la disminución del peso molecular debida a la degradación del material por las roturas de las cadenas de los polímeros que se hacen más cortas, al ser reprocesado repetidamente. Este efecto tiene más influencia que el entrecruzamiento del butadieno, que debería aumentar la viscosidad. Esto es así porque el reprocesado en la extrusora se ha realizado a una temperatura relativamente baja, 210 °C, que no ha producido gran cantidad de crosslinking, ya que este fenómeno comienza a partir de 190 °C aproximadamente.

También se ha mostrado el efecto de mezclar con el material del 5º reprocesado (material degradado) diferentes porcentajes de PB y SEBS para intentar recuperar las propiedades del material inicial. Nuevamente se obtuvieron datos de resistencia mecánica y comportamiento reológico (determinando los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF). Los resultados muestran que para el comportamiento mecánico, mezclas al 8% de PB o SEBS, recuperan los valores de las propiedades mecánicas del material virgen, mientras que para el comportamiento reológico, las mezclas con PB mantienen los valores de viscosidad del 5º reprocesado y en cambio disminuyen más con el SEBS.

Por último, se eligió el 2 % de mezcla, tanto con PB como con SEBS, ya que esta permite la recuperación de las propiedades originales del HIPS y se repitieron ciclos de reprocesado, para estudiar cómo afectará en un futuro reciclaje la incorporación del PB y del SEBS. Los resultados muestran que la mezcla con SEBS se comporta mejor respecto a tracción y alargamiento que la mezcla con PB. Estos resultados se deben a la presencia del butadieno, que provoca la aparición del efecto de crosslinking, con el consecuente aumento de la rigidez. Cuando observamos la viscosidad, la mezcla con SEBS disminuye más que la mezcla con PB, y esta viscosidad disminuye conforme se realizan los ciclos de procesado.

La adición de SEBS al HIPS baja la viscosidad. Esto conlleva que sea más fácil de inyectar en un molde, pero puede ser que al ser más fluido se obtenga piezas defectuosas (aparición de rebabas). Ya que el objeto principal es que la nueva mezcla tenga viscosidad similar al material virgen, una posible solución sería reducir la temperatura de inyección; de este modo se lograría un menor consumo de energía durante el procesado, además de una óptima reutilización del material reprocesado, con el beneficio medioambiental que ello conlleva.

## 1.6 AGRADECIMIENTOS

Agradecer a la Subdirección de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universitat Politècnica de València 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.

## 1.7 REFERENCIAS

- Balart, R., Lopez, J., Garcia, D., Salvador, M.D., 2005. Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. *European Polymer Journal* 41, 2150-2160.
- Boronat, T., Segui, V.J., Peydro, M.A., Reig, M.J., 2009. Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process. *Journal of Materials Processing Technology* 209, 2735-2745.
- Cross, M.M., 1965. Rheology of Non-Newtonian Fluids - a New Flow Equation for Pseudoplastic Systems. *Journal of Colloid Science* 20, 417-437.
- Garcia, D., Balart, R., Parres, F., Lopez, J., 2007. Compatibility study of recycled poly(vinyl chloride)/styrene-acrylonitrile blends. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 20-27.
- Kalfoglou, N.K., Chaffey, C.E., 1979. Effects Of Extrusion On The Structure And Properties Of High-Impact Polystyrene. *Polymer Engineering And Science* 19, 552-557.
- Michaeli, W., Höcker, H., Berghaus, U., Heidemeyer, P., Klee, D., Günzel, R., Rathmer, P., 1990. Extrusion von schlagzähem Polystyrol - Einfluß wiederholter Verarbeitung auf seine Eigenschaften. *Plastverarbeiter* 41, 102-111.
- Navarro, R., Ferrandiz, S., Lopez, J., Segui, V.J., 2008. The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate. *Journal of Materials Processing Technology* 195, 110-116.
- Reig, M.J., Segui, V.J., Ferrandiz, S., Zamanillo, J.D., 2007. An evaluation of processability by injection molding of ABS/PC blends obtained from recycled materials. *Journal of Polymer Engineering* 27, 29-54.
- Reig, M.J., Segui, V.J., Zamanillo, J.D., 2005. Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process. *Journal of Polymer Engineering* 25, 435-457.
- Santana, R.C., Manrich, S., 2002. Studies on thermo-mechanical properties of post-consumer high impact polystyrene in five reprocessing steps. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 18, 99-108.
- Santana, R.M.C., Manrich, S., 2003. Studies on morphology and mechanical properties of PP/HIPS blends from postconsumer plastic waste. *Journal of Applied Polymer Science* 87, 747-751.
- Soriano, F., Morales, G., de Leon, R.D., 2006. Recycling of high impact polystyrene in coextruded sheet: Influence of the number of processing cycles on the microstructure and macroscopic properties. *Polymer Engineering and Science* 46, 1698-1705.
- Su, K.H., Lin, J.H., Lin, C.C., 2007. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. *Journal of Materials Processing Technology* 192, 532-538.
- Tasdemir, M., Karatop, S., 2006. Effect of addition on the recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 559-566.
- Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D., 1955. Mechanical Properties of Substances of High Molecular Weight .19. the Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society* 77, 3701-3707.

## 2 ARTÍCULO 2º. RECUPERACIÓN DE ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO RECICLADO, MEDIANTE MEZCLA CON ESTIRENO-ETILENO/BUTADIENO-ESTIRENO.



Journal of Materials Processing Technology

Available online 4 March 2013

In Press, Accepted Manuscript — Note to users



### Recovery of recycled acrylonitrile–butadiene–styrene, through mixing with styrene–ethylene/butylene–styrene

M.A. Peydró  , F. Parres, J.E. Crespo, R. Navarro

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València (Campus de Alcoy), Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoy - Spain

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.02.012>, How to Cite or Link Using DOI

 Permissions & Reprints

#### Article history:

Received 27-SEP-2012

Received in revised form 4-FEB-2013

Accepted 23-FEB- 2013

Available online 4–MAR-2013

Journal of Materials Processing Technology, Volume 213 (8) Elsevier – Aug 1, 2013

Esta es la versión en español del proof del artículo siguiente: “Recovery of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene, through mixing styrene-ethylene/butadiene-styrene”, que ha sido publicado en forma definitiva en:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.02.012>

### RESUMEN

En el presente trabajo, se ha estudiado la recuperación de un acrílonitrilo-butadieno-estireno (ABS) reciclado mediante la adición de estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS). Para simular el ABS reciclado se ha reprocesado ABS virgen durante cinco ciclos de inyección a las dos temperaturas extremas de procesado, 220 °C y 260 °C. Los materiales ABS virgen, SEBS virgen, ABS reprocesado y las mezclas han sido caracterizados mecánica, térmica y reológicamente para evaluar sus propiedades correspondientes y correlacionarlo con el número de ciclos de proceso.

Con estos datos y utilizando la herramienta CAE (Computer Aided Engineering) se ha simulado el proceso de inyección obteniendo los parámetros del proceso de inyección más óptimos. La sensorización del molde ha permitido relacionar la contracción con la temperatura y la presión de compactación de las piezas inyectadas.

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 reprocesados a 220 °C permanecen prácticamente inalterables, mientras que para el de 260 °C disminuyen de forma notable. La adición de SEBS provoca, en ambos casos, un incremento de energía de impacto. La calorimetría diferencial de barrido ha permitido observar como la  $T_g$  se mantiene prácticamente constante independientemente del número de ciclos o de la temperatura; en cambio, el crosslinking es mucho mayor para las muestras reprocesadas a 260 °C. Finalmente, la viscosidad se reduce tanto por el reprocesado del ABS como, por la posterior adición de SEBS. En cuanto a la contracción de piezas inyectadas esta se reduce cuando se utilizan bajas temperaturas de proceso.

## **PALABRAS CLAVE**

Degradación, Recuperación, ABS, SEBS, Inyección, contracción.

## **2.1 INTRODUCCIÓN**

La actual crisis económica ha provocado un incremento de la competitividad de las empresas, las cuales han tenido que reducir al máximo los costes de producción, tales como precio de materias primas, reducción de residuos, optimización del proceso, 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 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. Así, Balart (Balart et al., 2005) analiza el comportamiento de mezclas de ABS-PC procedentes de residuos del sector eléctrico y electrónico, materiales que en muchas ocasiones están expuestos a la radiación solar. Otro autor, Liu (Liu et al., 2002) también tuvo resultados parecidos pero utilizando Poliamida (PA). Esta variación de propiedades es subsanada por diversos autores mediante el uso de aditivos, e incluso la incorporación de otros polímeros. Tasdemir utilizó styrene-butadiene-styrene (SBS) (Tasdemir, 2004) y

styrene-isopren-styrene (SIS) (Tasdemir and Karatop, 2006) como compatibilizadores en sus mezclas de ABS/PC. Otros ejemplos son el de Li (Li et al., 2010), que estudió mezclas de PPO/PA con SEBS-g-MA y ABS-g-MA y el de Yin (Yin et al., 2007), que estudió mezclas de PC/SAN con SEBS.

El ABS es un termoplástico técnico ampliamente utilizado en diversos sectores tales como la industria del automóvil, sector eléctrico y electrónico, etc. Su principal ventaja es su buena relación entre precio y propiedades, aunque la presencia de una fase de polibutadieno conlleva ciertos problemas cuando es sometido a ciclos de procesado, bien sea por inyección o extrusión. Los estudios de Bai (Bai et al., 2007b), Boronat (Boronat et al., 2009), Karahaliou (Karahaliou and Tarantili, 2009b) y Pérez (Perez et al., 2010) así lo demuestran. Todos los estudios señalan al proceso de entrecruzamiento de cadenas (Crosslinking) como causante de la variación de propiedades (pérdida de ductilidad). En estudios anteriores, como los de Tasdemir (Tasdemir, 2004; Tasdemir and Karatop, 2006), ha sido frecuente el uso de styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isopren-styrene (SIS) o styrene-butadiene rubber (SBR) con el fin de recuperar la ductilidad perdida en ciertos polímeros, pero el uso de estos polímeros pueden provocar fenómenos de entrecruzamiento con futuros reprocesados ya que en todos los casos existe un doble enlace C=C.

Una de las propiedades fundamentales en el procesado de los polímeros es su comportamiento reológico, ya que a partir de éste se conocen los parámetros que marcan una correcta transformación del polímero. La viscosidad real del polímero se obtiene mediante el uso de un reómetro capilar y la aplicación de las correcciones de Bagley y Rabinowitsc. La metodología utilizada en este trabajo para el cálculo de la viscosidad es el mismo que utilizó Peydró (Peydro et al., 2011) en su estudio del HIPS, donde se detalla la metodología empleada.

Por otra parte, algunos simuladores de procesos de inyección, como el Autodesk Moldflow Inside 2012 ®, utilizan como datos de viscosidad, los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF (Cross, 1965), (Williams et al., 1955). Otros autores como Reig en sus trabajos (Reig et al., 2005), (Reig et al., 2007) y Boronat (Boronat et al., 2009), aplicaron dichos modelos en sus estudios de reprocesado de ABS + Policarbonato (PC) y ABS respectivamente; donde llegan a determinar un índice de procesabilidad del material (MPI) partiendo de tres mezclas de ABS + PC con diferentes índices de fluidez (MFI).

El uso de software de simulación es cada vez más utilizado, así pues, Shin (Shin and Park, 2009) y Ozcelik (Ozcelik and Sonat, 2009) utilizan la simulación con Moldflow ® para estudiar el fallo de piezas en uso. En el primer caso, se analiza la rotura de un tornillo de una máquina de hielo, llegando a la conclusión que la rotura se produce por la presencia de tensiones residuales en las piezas originadas por una alta presión de inyección. Por otro lado Ozcelik mejora la ubicación del punto de inyección para minimizar las deformaciones producidas en la carcasa de un móvil.

Por último, Chang (Chang and Faison, 2001) simula con Dr. C-Mold ® y experimenta con un molde para obtener la contracción en las direcciones longitudinal y transversal al flujo.

Un objetivo principal del presente trabajo es el estudio del proceso de revalorización de ABS, en sus dos etapas; en primer lugar, en la fase de reprocesado desde su condición virgen hasta su quinto reprocesado utilizando las temperaturas límite de transformación (220 °C y 260 °C) y en segundo lugar, en la fase de recuperación de propiedades mediante la incorporación SEBS, analizando propiedades mecánicas, térmicas y reológicas.

Otro objetivo es la determinación de los parámetros del modelo de Cross-WLF tanto del material virgen como del reciclado y de las mezclas, para poder implementarlos en los simuladores de inyección de plásticos.

Y el último objetivo es la medición de la contracción de las piezas correlacionándolo con la presión medida en el molde sensorizado y con la temperatura de inyección.

## 2.2 EXPERIMENTAL

### 2.2.1 Material

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). La Tabla II.2- 21 muestra los valores de la caracterización mecánica proporcionados por el fabricante.

**Tabla II.2- 21. Valores de la caracterización mecánica del ABS y SEBS vírgenes.**

Material	Tensión de rotura [MPa]	Alargamiento [%]	Resistencia al impacto [kJ·m <sup>-2</sup> ]	Dureza	Fuente
ABS	44	12	19	75 (Shore D)	BASF
SEBS	6.0	600	-	50 (Shore A)	API

### 2.2.2 Preparación de las muestras

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).

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 y 10 % en peso).

Dado que existen diversas muestras se ha utilizado la codificación de la Tabla II.2- 22. Así, R X\_Y\_Z representaría: R: material reprocesado, X: n° de ciclos, Y: la temperatura de proceso; Z: cantidad en % de SEBS.

**Tabla II.2- 22. Codificación de las muestras**

<b>Material</b>	<b>Nº de ciclo</b>	<b>Temperatura de procesado</b>	<b>% de SEBS</b>
R (Reprocesado)	1	220	0
	2	260	2.5
	3		5
	4		10
	5		

### 2.2.3 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 mm de ancho y 4 mm de espesor, fueron ensayadas a 25 °C y 50 % de humedad relativa usando una velocidad de tracción de 50 mm·min<sup>-1</sup> con una célula de 5 KN. Se ensayaron un mínimo de diez probetas, para cada material y se calculó la media del alargamiento a la rotura y la resistencia mecánica.

El ensayo de impacto se realizó con el péndulo de impacto Charpy (Metrotec ®, San Sebastián, España) con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J. según la ISO 179. También se ensayaron un mínimo de diez probetas de tamaño 60 mm de longitud y 10·4 mm<sup>2</sup> de sección.

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.

### 2.2.4 Caracterización térmica

La degradación del ABS y la miscibilidad con el SEBS de las diferentes mezclas fueron estudiadas mediante los cambios en la temperatura de transición vítrea, la temperatura

de crosslinking y entalpia de crosslinking, usando 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 lento 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, temperatura de crosslinking y entalpia de crosslinking se hicieron en la segunda curva de calentamiento.

### 2.2.5 Caracterización reológica

El análisis reológico de todos los materiales se ha desarrollado utilizando el reómetro capilar ThermoHaake Rheofixer MT® de ThermoHaake, Dieselstr – Karlsruhe, Alemania. Las temperaturas utilizadas en el reómetro han sido 220 °C y 260 °C para el ABS, para los dos ciclos de reprocesado (220 °C y 260 °C) y las mezclas. Para el SEBS has sido 180 °C y 200 °C. Las velocidades de cizalla se han estudiado en el rango de  $100\text{s}^{-1}$  a  $10000\text{s}^{-1}$ . El reómetro va equipado con tres boquillas distintas, todas con 1 mm de diámetro y con relaciones L/D (longitud/diámetro) de 10, 20 y 30. La presión en el cilindro y la velocidad del pistón se han convertido en tensión de cizalla ( $\tau$ ) y velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ), respectivamente, utilizando las correcciones de Bagley y Rabinowitsch. Los ensayos se han realizado siguiendo la norma ISO 11443. Los valores de viscosidad para cada boquilla corresponden a la media de cinco ensayos medidos. El tiempo de residencia en el reómetro ha sido de 5 minutos. La Figura II.2- 48 se muestra las curvas reológicas del ABS virgen a 220 °C y 260 °C y las del SEBS virgen a 180 °C y 200 °C.

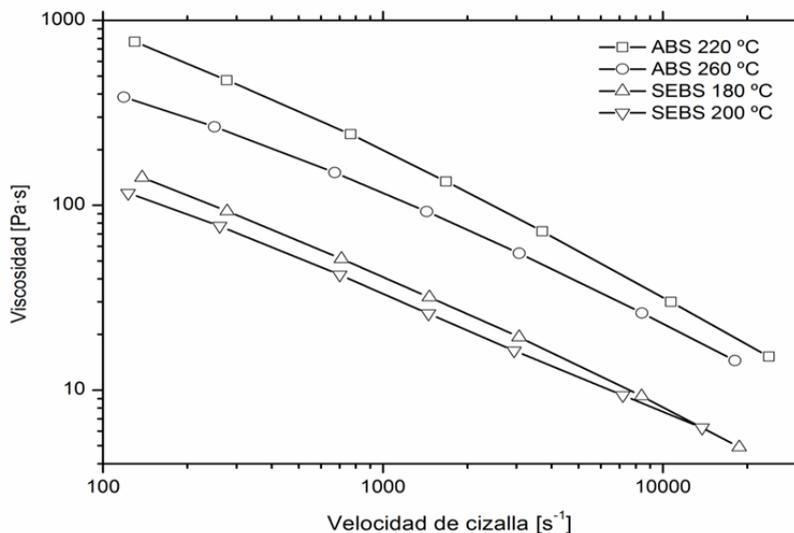


Figura II.2- 48. Curvas reológicas del ABS virgen a 220 °C y 260 °C y SEBS Virgen a 180 °C y 200 °C.

### 2.2.6 Simulación de la inyección y molde

Los análisis de simulación de inyección se han calculado utilizando el software de ingeniería asistida por ordenador Autodesk Moldflow Insight (versión 2012) ®. Los resultados de la simulación se han utilizado para determinar las mejores condiciones de inyección a las temperaturas extremas de 220 °C y 260 °C. La Figura II.2- 49 muestra la geometría utilizada en el estudio. Se trata de una cavidad rectangular plana y delgada de 160 mm de longitud, 60 mm de ancho y 2 mm de espesor. Las muestras se han inyectado en un molde equipado con dos sensores de presión y dos sensores térmicos. Los sensores de presión, modelo Kistler 6157BA, se colocaron en el fondo del bebedero y en la entrada de la cavidad al lado de un sensor térmico, modelo Kistler 6192A. El otro sensor térmico se colocó en el otro extremo de la cavidad como se muestra en la Figura II.2- 49.

Las presiones obtenidas en el molde se han comparado con las obtenidas en la simulación. La temperatura del molde se ha mantenido a 50 °C para todos los ensayos. Dado que existen diversas muestras, para identificar el punto donde se mide la presión, se ha utilizado la codificación de la

Tabla II.2- 22 añadiéndole una P1 o una P2 dependiendo si se trata del punto en el fondo del bebedero o en la entrada de la cavidad respectivamente. Por ejemplo: R4\_260\_2.5\_P1.

También la contracción simulada de las muestras se ha comparado con la medida con el micrómetro TESA ® de TESA, Renens, Suiza, de rango de medida 150-175 y Kalkum Ezquerria ® de Kalkum Ezquerria, Los Fresnos – Haro - La Rioja, España, de rango de medida 50-75, ambos de 0.001 mm de precisión.

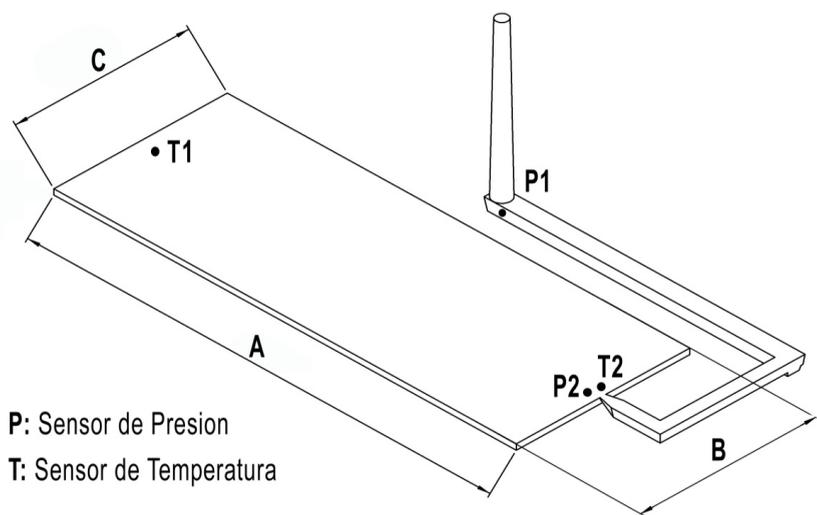


Figura II.2- 49. Geometría de la pieza inyectada y situación de los sensores de presión y temperatura.

## 2.3 METODOLOGÍA

### 2.3.1 Metodología del cálculo de la viscosidad con el modelo de cross-WLF

Para la caracterización reológica de los materiales virgen y reprocesados se ha utilizado la reología capilar porque este equipo incluye las velocidades de cizalla que aparecen en la inyección. A fin de conseguir una caracterización reológica completa de las muestras procesadas, estas han sido ensayadas a dos temperaturas, 220 °C y 260 °C, que coinciden con las temperaturas extremas de procesamiento según el fabricante. La presión obtenida y la velocidad del pistón se han convertido en la tensión de cizalla ( $\tau$ ) y la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ), utilizando las correcciones de Bagley y Rabinowitsch respectivamente. La viscosidad se ha calculado como el cociente entre la tensión de cizalla y la velocidad de cizalla, ecuación (1). Como se han utilizado tres boquillas, se obtienen tres curvas de viscosidad para cada material.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

El modelo de Cross (Cross, 1965), ecuación (2), ha sido elegido para evaluar la viscosidad del material ya que es el modelo más adecuado para estudiar las dos fases de llenado y compactación. Además permite calcular la viscosidad del material a cualquier temperatura partiendo de una curva de viscosidad a una temperatura dada.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\eta_0}{\tau^* \cdot \dot{\gamma}} \right)^{1-n}} \quad (2)$$

Donde:

$\eta_0$  [Pa·s] es la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.

$\tau^*$  [Pa] es la constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material.

$n$  [-] es la constante del modelo que simboliza, con la forma  $(1-n)$ , la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material.

Para la determinación de la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula se ha considerado la expresión de Williams-Landel-Ferry (Williams et al., 1955), ecuación (3).

$$\eta_0 = D_1 \cdot e^{\frac{-A_1(T-\tilde{T})}{A_2+(T-\tilde{T})}}, \text{ si } T \geq \tilde{T} \quad \text{o} \quad \eta_0 = \infty, \text{ si } T \leq \tilde{T} \quad (3)$$

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 \cdot p$$

$$\tilde{T} = D_2 + D_3 \cdot p$$

Donde:

$\tilde{T}$  [K] es la temperatura de transición del material, dependiente de la presión

$D_2$  [K] es la constante del modelo que marca la temperatura de transición del material a presión atmosférica

$D_3$  [K/Pa] es la constante del modelo que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión

$D_1$  [Pas] es la constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica

$A_1$  [-] es la constante del modelo que marca la sensibilidad de la viscosidad a cizalla nula, a la temperatura de ensayo y a la temperatura de transición vítrea

$\tilde{A}_2$  [K] es un parámetro del modelo que depende del tipo de material.

**Los parámetros independientes** del modelo de Cross son los que sólo dependen del material y se han obtenido de los datos del simulador Autodesk Molflow Insight (versión 2010) ® y del DSC, Figura II.2- 51a.

$$\tilde{A}_2 = 51.6 \text{ K.}$$

$$D_2 = T_g = 105 \text{ °C} = 378.15 \text{ K.}$$

$$D_3 = \frac{\partial T_g}{\partial p} = 0 \text{ K/Pa}$$

**Los parámetros dependientes** del modelo de Cross y por lo tanto los que hay que calcular son:  $n$  [-];  $\tau^*$  [Pa];  $D_1$  [Pa·s];  $A_1$  [-]. Para el cálculo de estos parámetros se ha utilizado el programa informático MathCad 2001 ® por iteración y utilizando de los datos de viscosidad de las tres boquillas a las dos temperaturas.

Una vez que se han obtenido los parámetros, se han introducido en la base de datos del Autodesk Molflow Insight (versión 2012) ® obteniendo las gráficas de viscosidad de los materiales. La gráfica de viscosidad del material virgen se muestra en la Figura II.2- 50, reflejando la viscosidad a cinco temperaturas diferentes.

### 2.3.2 Metodología del cálculo de la capacidad calorífica específica.

Para la determinación de la capacidad calorífica específica ( $c_p$ ) se ha utilizado el método del zafiro, que se usa desde hace más de 30 años. Las señales del DSC de la muestra se comparan con las señales del DSC de la muestra de calibración con calor

específico conocido. Ambas curvas son corregidas por una curva en vacío. Por lo tanto, se necesitan un total de tres medidas:

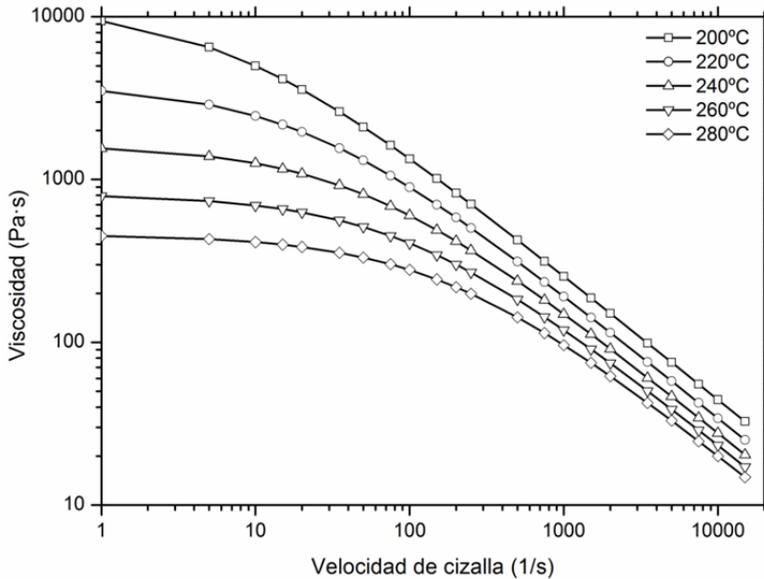


Figura II.2- 50. Viscosidad del ABS virgen a 200, 220, 240, 260 y 280 °C.

- 1) medición en vacío (los crisoles, el de la probeta de ensayo y el de la referencia, estarán vacíos);
- 2) medición para calibrar (la probeta de calibración estará en el crisol de la probeta de ensayo y el crisol de la referencia estará vacío);
- 3) medición de la probeta de ensayo (la probeta de ensayo estará en el crisol de ensayo y el crisol de la referencia estará vacío).

La siguiente expresión se obtiene basándose en el principio de DSC (vea ISO 11357-1) y en la definición de calor específico.

$$c_p^{sp} = c_p^{cal} \cdot \frac{m^{cal} \cdot (P_{specimenrun} - P_{blankrun})}{m^{sp} \cdot (P_{calibrationrun} - P_{blankrun})} \tag{4}$$

Una vez obtenidas y procesadas las gráficas del DSC, Figura II.2- 51a, se necesita el cp de calibración (en este caso zafiro) y aplicar la formula (4). Finalmente se obtiene la gráfica de la Figura II.2- 51b.

El dato de capacidad calorífica específica del material virgen en la base de datos del simulador, tenía un valor orientativo, en este caso era de 2,155 J/(g·°C) para 200 °C. Tras el cálculo se obtuvo el valor de 2,850 J/(g·°C) para el material virgen y 2,904 J/(g·°C) para el material reciclado.

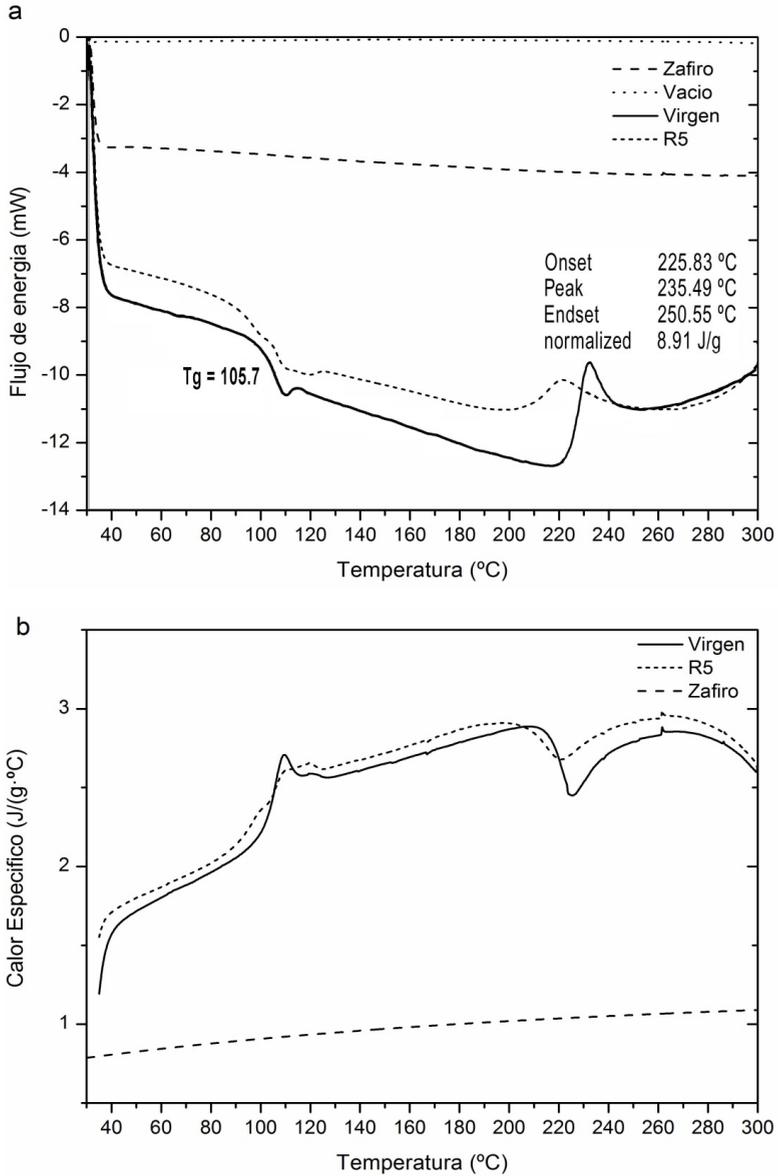


Figura II.2- 51. Calorimetría del ABS virgen y R5. Cp del zafiro, del ABS virgen y del R5.

### 2.3.3 Metodología del sistema de simulación

La simulación de inyección es una herramienta muy útil, ya que, se pueden detectar errores de diseño en las piezas antes de fabricar el molde. También es muy útil porque predice los valores aproximados de los parámetros de inyección que hay que introducir en las inyectoras, dando pie a seleccionar de antemano el tamaño de la inyectora y por lo tanto poder hacer una estimación de los costes de producción.

Antes de comenzar la simulación se han introducido en el simulador de inyección todos los datos de los materiales caracterizados. Estos datos han sido, los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF y la capacidad calorífica específica.

A continuación se va a explicar la metodología utilizada para la simulación del material virgen. Para el resto de materiales, la metodología seguida es idéntica.

El **primer paso** ha sido la simulación del llenado. Se han realizado varias simulaciones a distintos tiempos de inyección, hasta llegar a la que proporciona mejores condiciones de inyección. En la Tabla II.2.- 23 aparecen los resultados de los procesos de simulación en la fase de llenado para poder compararlos.

**Tabla II.2.- 23. Resultados del proceso de simulación.**

<b>Simulaciones</b>	<b>1º</b>	<b>2ª</b>	<b>3ª</b>	<b>4ª</b>	<b>5ª</b>	<b>6ª</b>
<b>Temperatura de inyección (°C)</b>	220	220	220	260	260	260
<b>Tiempo de inyección hasta Switch-over (s)</b>	1	1,3	1,5	0,5	0,8	1,1
<b>Fuerza de cierre de máquina máxima (toneladas)</b>	20,82	21,08	22,36	13,75	13,95	14,31
<b>Presión de inyección máxima (MPa)</b>	94,52	96,55	97,81	71,75	69,11	69,53
<b>Velocidad de cizalla máxima (1/s)</b>	3881	2987	3235	9361	4658	3842
<b>Tensión de cizalla máxima (MPa)</b>	0,34	0,3	0,31	0,26	0,20	0,20
<b>Temperatura máxima alcanzada (°C)</b>	235,5	234,5	234,3	275	271,4	270,6
<b>Máxima diferencia de Temp. del frente de avance (°C)</b>	3,8	5	5,4	1,5	3,1	3,5

Al analizar la Tabla II.2.- 23, se puede observar que para las simulaciones a 220 °C, es la 2ª simulación la única que no supera el límite de 0,3 MPa de tensión de cizalla máxima, que especifica el fabricante. De las simulaciones a 260 °C es la 5ª la que

presenta la presión de inyección y la tensión de cizalla mínima y la fuerza de cierre la segunda menor. Así pues, se ha fijado el tiempo de llenado en 1.3 s para la inyección a 220 °C y 0.8 s para 260 °C.

El **segundo paso** ha sido la simulación de la compactación. En nuestro caso, antes de nada, se habían realizado unas inyecciones en máquina para observar los límites de esta. Encontrándonos que había que bajar la presión de compactación al 80 % de la presión máxima alcanzada en el llenado para 220 °C y 70 % para 260 °C. Si no se hacía así, el molde se abría, con la consecuente aparición de rebabas en la pieza. Además se fijó el Switch-over al 95% de la carrera.

En la Figura II.2- 52 se observan las presiones frente al tiempo de ciclo para la simulación de la inyección a 220 °C, en los dos puntos estudiados (bebedero - P1 y pieza - P2). Estos puntos son los que coinciden con los lugares en los que hay sensores en el molde. Se observa en el punto del bebedero un pico de presión máximo de 82,13 MPa y una compactación de 73,04 MPa. En cambio, se observa en el punto de la pieza (P2) un pico máximo de 53,57 MPa, en la zona de compactación.

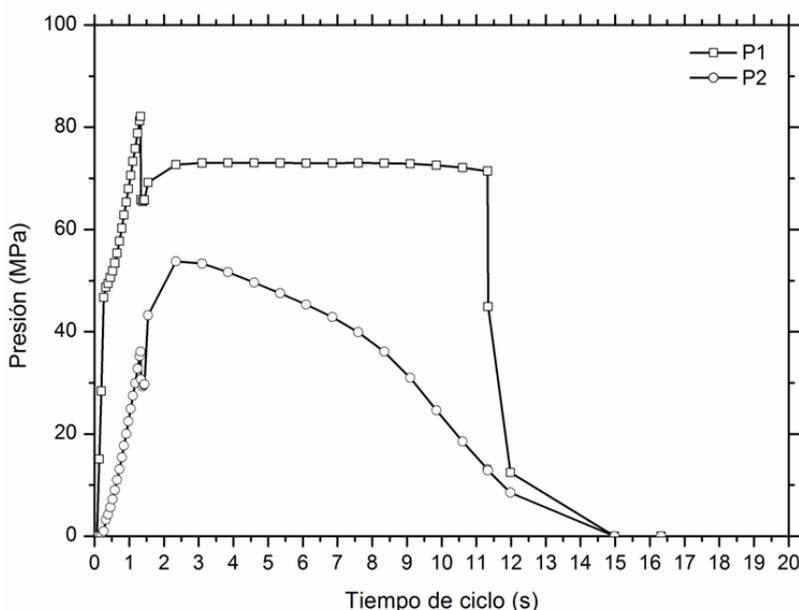
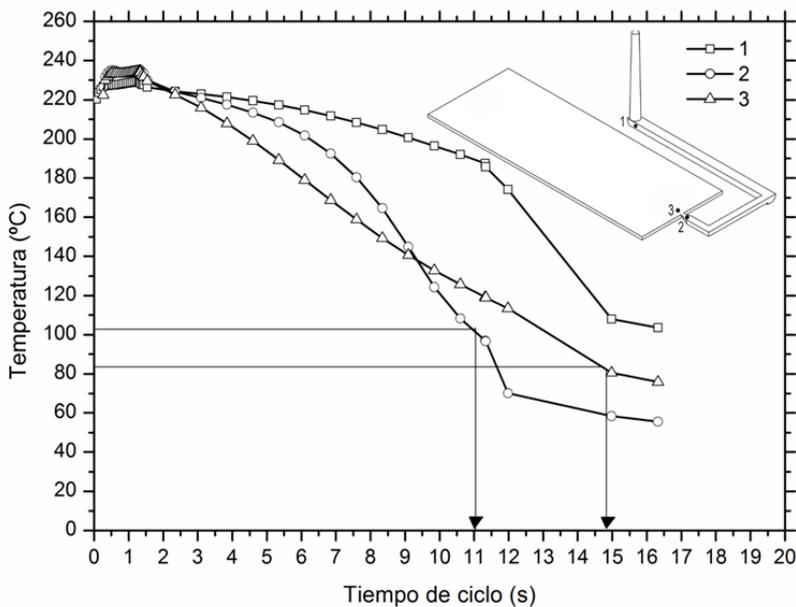


Figura II.2- 52. Presiones obtenidas en el simulador inyectando a 220°C ABS virgen.

El **tercer paso** ha sido simular el enfriamiento. Para la simulación a 220 °C, en la Figura II.2- 53 se observa la gráfica de temperaturas de los puntos estudiados (1 y 3) además del punto de entrada (punto 2). En ella se destaca que en el instante 11 segundos (correspondiente a una compactación de 10 segundos) la temperatura del

punto de entrada está por debajo de los 105 °C (temperatura de transición vítrea) y por lo tanto, el material no se puede compactar más. También se observa que, sobre los 15 segundos, la pieza (punto 3) también se encuentra por debajo de los 85 °C (temperatura de expulsión) y puede extraerse la pieza. De estos datos se deduce que el tiempo de enfriamiento ha de ser de 15 segundos. Pero al hacer las pruebas en máquina se ha observado que el tiempo mínimo que se necesita para la carga de material ronda los 5 segundos. Por lo tanto, 5 segundos ha de ser el tiempo de molde cerrado, que se le añade a los 11 segundos del tiempo de llenado y compactación para obtener un tiempo de enfriamiento de 16 segundos. La pieza se puede extraer aunque la temperatura del bebedero (punto 1) esté por encima de la temperatura de expulsión, ya que, el bebedero no forma parte de la pieza final.



**Figura II.2- 53. Temperaturas en pieza y bebedero frente a tiempo de ciclo, para ABS virgen inyectado a 220 °C.**

Los resultados de los parámetros de salida del simulador, tanto para la temperatura de inyección 220 °C como para la de 260 °C, se encuentran en la Tabla II.2- 24. Estos datos se utilizan como datos de entrada de la máquina de inyección para realizar los ensayos.

Tabla II.2- 24. Resumen de los parámetros de salida.

Temperatura de inyección (°C)	220	260
Tiempo de llenado (s)	1,3	0,8
Tiempo de compactado (s)	10	12
Tiempo de molde cerrado (s)	5	5
Tiempo de abrir, expulsar y cerrar molde (s)	5	5
Tiempo de ciclo total (s)	21,3	22,8

## 2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.4.1 Caracterización del ABS degradado mediante ciclos de inyección

#### 2.4.1.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son fundamentales para el su uso en cualquier aplicación. Las pruebas de tracción e impacto son de elevada importancia porque nos permiten obtener propiedades tales como resistencia a la tracción, el alargamiento a rotura y la resistencia al impacto.

La Tabla II.2- 25 muestra los valores obtenidos tras la caracterización mecánica del ABS en función del número de ciclos, tanto para 220 °C como para 260 °C. Se puede observar una elevada estabilidad del ABS frente a sucesivos ciclos de inyección, ya que, los valores de tensión de rotura y alargamiento a la rotura permanecen prácticamente constantes. Otros autores como Bai (Bai et al., 2007b), Eguiazabal (Eguiazabal and Nazabal, 1990), Pérez (Perez et al., 2010), o Salari (Salari and Ranjbar, 2008) ya obtuvieron este comportamiento sobre el ABS cuando era sometido a ciclos de reprocesado.

En cambio, la evolución de los valores de energía de impacto es distinta para las dos temperaturas (220 °C y 260 °C). 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. Este fenómeno también fue observado por Bai (Bai et al., 2007b) y Eguiazabal (Eguiazabal and Nazabal, 1990), y se debe a un fenómeno de entrecruzamiento de cadenas por la rotura del doble enlace C=C, el cual limita el posterior uso y aplicación del ABS reciclado. Con respecto a la dureza, 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 inyección es más lento y se necesita mayor presión de inyección por la elevada viscosidad que presenta el ABS a 220 °C.

**Tabla II.2- 25. Valores de la caracterización mecánica del ABS reprocesado a 220 °C y 260 °C**

Temperatura [°C]	Material (ciclos)	Tensión de rotura [MPa]	Alargamiento [%]	Resistencia al impacto [kJ·m <sup>-2</sup> ]	Dureza [Shore D]
	V	40,96 ± 0,54	9,64 ± 0,32	18,43 ± 0,16	75,5 ± 1,87
220	1	41,58 ± 0,56	8,57 ± 1,06	18,32 ± 0,41	76,0 ± 0,35
	2	40,93 ± 0,38	8,38 ± 1,23	18,33 ± 0,17	75,6 ± 0,89
	3	41,83 ± 0,23	8,48 ± 0,92	18,85 ± 0,17	74,9 ± 2,13
	4	41,28 ± 0,47	7,75 ± 0,28	18,95 ± 0,29	75,9 ± 1,14
	5	41,10 ± 1,07	8,93 ± 0,76	17,91 ± 0,17	75,6 ± 0,89
	V	40,96 ± 0,54	9,64 ± 0,32	18,43 ± 0,16	75,5 ± 1,87
260	1	41,12 ± 0,94	8,54 ± 1,73	18,50 ± 0,14	74,6 ± 0,89
	2	41,32 ± 0,43	7,47 ± 1,60	17,35 ± 0,85	75,8 ± 3,11
	3	41,65 ± 0,65	7,38 ± 0,46	14,98 ± 0,48	75,7 ± 0,44
	4	41,68 ± 0,54	9,07 ± 1,00	12,59 ± 0,33	75,6 ± 0,65
	5	41,95 ± 0,37	7,20 ± 0,50	11,68 ± 0,87	77,0 ± 1,41

#### 2.4.1.2 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 ( $T_2$ ). Aunque también es posible observar otros fenómenos como la cristalización en frío, típico del PET, estudiado por Flores (Flores et al., 2008), o reacciones de entrecruzamiento por la presencia de dobles enlaces de carbono.

La Figura II.2- 51a muestra la curva térmica del ABS virgen, donde es posible observar la  $T_g$  de la fase estirénica y el proceso de entrecruzamiento de la fase polibutadiénica.

El proceso de reciclado de los polímeros termoplásticos se ve afectado por la temperatura y los ciclos térmicos que se hayan producido. Estos dos factores temperatura y ciclos térmicos provocan alteraciones estructurales que se reflejan en variaciones de las diversas transiciones térmicas. La Figura II.2- 54 muestra la

evolución de la  $T_g$  de la fase estirénica en función de los ciclos de procesado, tanto para 220 °C como para 260 °C. Los valores de la  $T_g$  se mantienen prácticamente constantes independientemente del número de ciclos y la temperatura utilizada. Otros autores como Pérez (Perez et al., 2010), ya observaron este mismo comportamiento cuando sometieron al ABS a diversos ciclos de procesado.

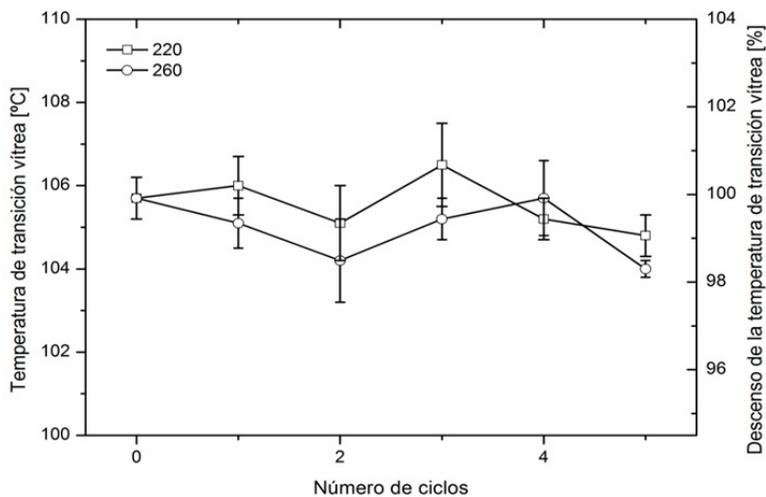


Figura II.2- 54. Valores de  $T_g$  en función de ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C.

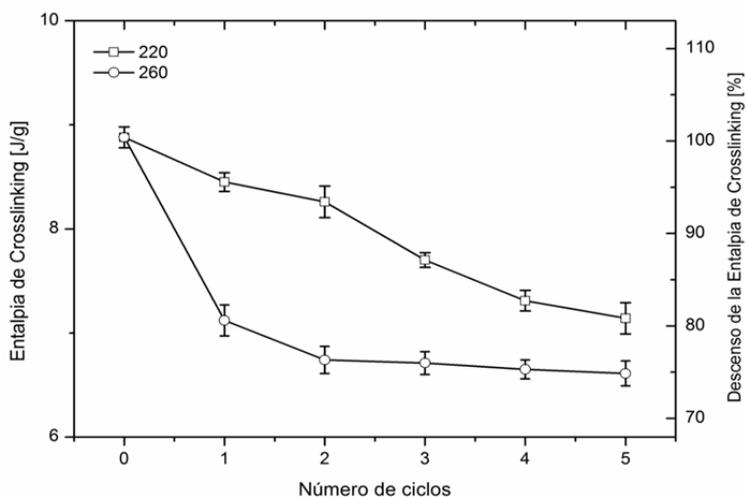


Figura II.2- 55. Entalpia de crosslinking en función de los ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C.

Por otro lado, la reacción de entrecruzamiento de la fase polibutadiénica sí presenta variaciones en sus valores, tanto a 220 °C como a 260 °C. En ambos casos, el valor de la entalpia de entrecruzamiento desciende 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 alcanzan estas temperaturas, lo que conlleva a que solo algunos dobles enlaces reaccionen en cada ciclo. Sin embargo para el reprocesado a 260 °C, la reacción se produce de forma muy rápida durante en el primer y segundo reprocesado, en cambio la reacción de entrecruzamiento se ralentiza a partir del tercer ciclo, Figura II.2- 55.

### 2.4.1.3 Análisis de las propiedades reológicas.

Una de las propiedades fundamentales en el procesado de los polímeros es su comportamiento reológico, ya que a partir de éste se conocen los parámetros que marcan una correcta inyección o extrusión del polímero. A fin de conseguir una caracterización reología completa de las muestras procesadas, estas han sido ensayadas en el reómetro capilar a 220 °C y 260 °C. En la Tabla II.2- 27 aparecen los valores del modelo de Cross WLF y la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula a las temperaturas de 220 °C y 260 °C. Estos valores del modelo de Cross WLF son imprescindibles para poder hacer una simulación de inyección con rigor utilizando material reprocesado, ya que no existen estos datos en ninguna base de datos.

Para el cálculo de estos parámetros se ha utilizado el programa informático MathCad 2001 © por interacción y utilizando los datos de viscosidad de las tres boquillas. La ecuación de cálculo es la mostrada en la ecuación (5).

$$\text{ChiCuadrado}(D1, A1, \tau, n, \text{datos}) := \sum_{i=0}^{\text{rows}(\text{datos})-1} \left[ \frac{(\text{datos}_{i,2} - \eta(\text{datos}_{i,0}, \text{datos}_{i,1}, D1, A1, \tau, n))^2}{\eta(\text{datos}_{i,0}, \text{datos}_{i,1}, D1, A1, \tau, n)} \right] \quad (5)$$

El ajuste que se ha utilizado ha sido mediante la  $\chi^2$  (chi-cuadrado) y para determinar la bondad del ajuste se ha realizado el Test de Pearson. En la Tabla II.2- 26 aparecen los datos de correlación, probabilidad y la Chi cuadrado. De esta manera, la incertidumbre de las gráficas de las Figura II.2- 56 y Figura II.2- 57 viene representada por los datos de esta Tabla II.2- 26.

Tabla II.2- 26. Datos de correlación, probabilidad y la Chi cuadrado.

Material	Correlación	Probabilidad (%)	$\chi^2$	$\chi^2_t (r-1)(k-1)$
V	0,99944	100	6,628	56,942
R1_220	0,99957	100	6,530	56,942
R2_220	0,99943	100	8,450	56,942
R3_220	0,99908	100	12,964	56,942
R4_220	0,99914	100	9,851	56,942
R5_220	0,99838	99,99	15,067	56,942
R1_260	0,99918	100	9,497	56,942
R2_260	0,99935	100	8,008	56,942
R3_260	0,99989	100	12,092	56,942
R4_260	0,99688	99,53	21,286	56,942
R5_260	0,99873	99,99	13,244	56,942

Tabla II.2- 27. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF.

Material	n (-)	$\tau^*$ (Pa)	$D_1$ (Pa·s)	$D_2$ (°C)	$D_3$ (K/Pa)	$A_1$ (-)	$\bar{A}_2$ (K)	$\eta_0$ (Pa/s)	
								220 °C	260 °C
V	0.23493	81101	$2.3369 \cdot 10^{11}$	378.15	0	25.96	51.6	3855.0	812.7
R1_220	0.24513	73057	$1.4461 \cdot 10^{11}$	378.15	0	25.10	51.6	4325.3	960.2
R2_220	0.25578	67698	$7.4067 \cdot 10^{11}$	378.15	0	27.39	51.6	4547.3	879.8
R3_220	0.26693	60166	$1.0151 \cdot 10^{12}$	378.15	0	27.68	51.6	5110.6	971.8
R4_220	0.25071	72508	$1.974 \cdot 10^{11}$	378.15	0	25.69	51.6	3922.9	840.5
R5_220	0.25999	68512	$1.6844 \cdot 10^{11}$	378.15	0	25.46	51.6	3920.8	851.7
R1_260	0.25629	71543	$5.2396 \cdot 10^{11}$	378.15	0	27.10	51.6	3940.9	776.0
R2_260	0.25184	73316	$3.2680 \cdot 10^{11}$	378.15	0	26.40	51.6	3985.9	818.5
R3_260	0.26261	68648	$5.6148 \cdot 10^{11}$	378.15	0	27.15	51.6	4081.8	801.4
R4_260	0.27416	65688	$6.0714 \cdot 10^{11}$	378.15	0	27.35	51.6	3848.6	746.7
R5_260	0.25142	82034	$3.1169 \cdot 10^{11}$	378.15	0	26.69	51.6	3114.7	628.7

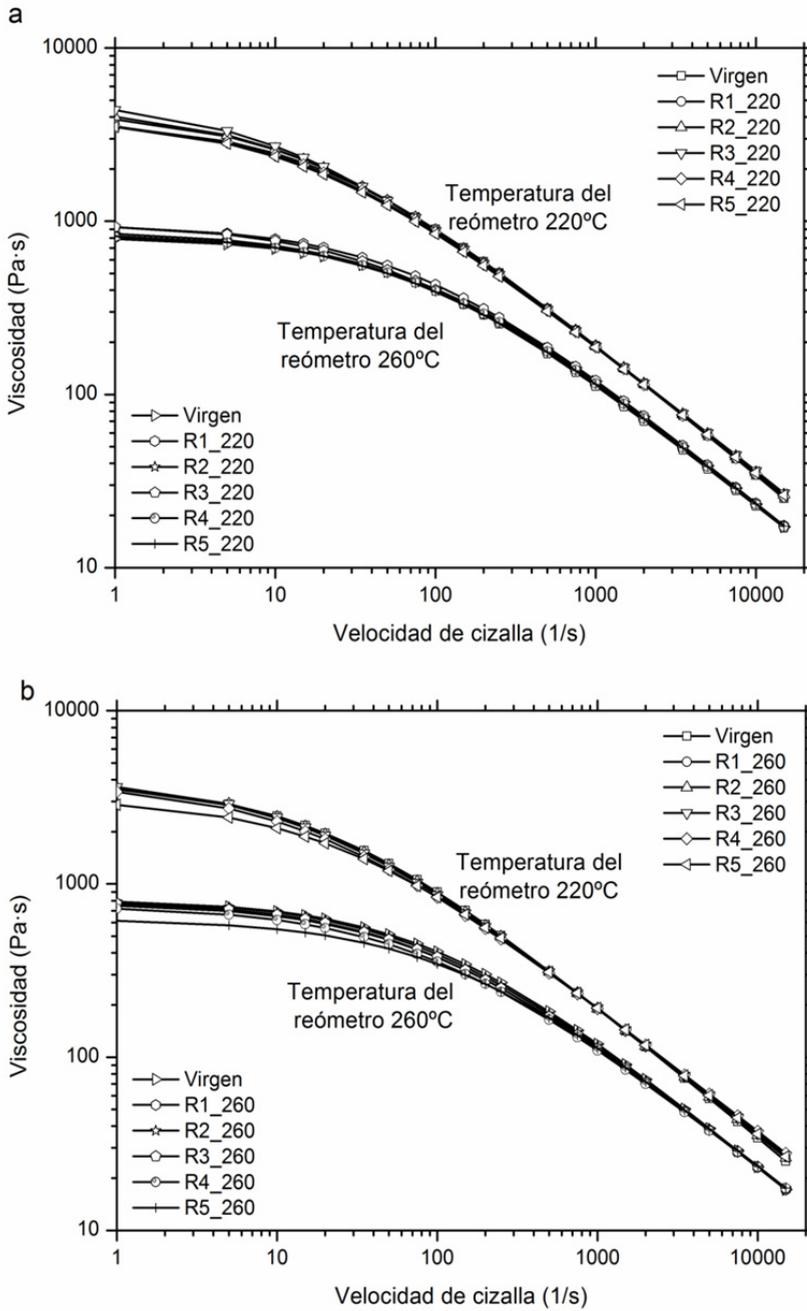


Figura II.2- 56. Viscosidad del ABS reprocesado a 220 y 260 °C.

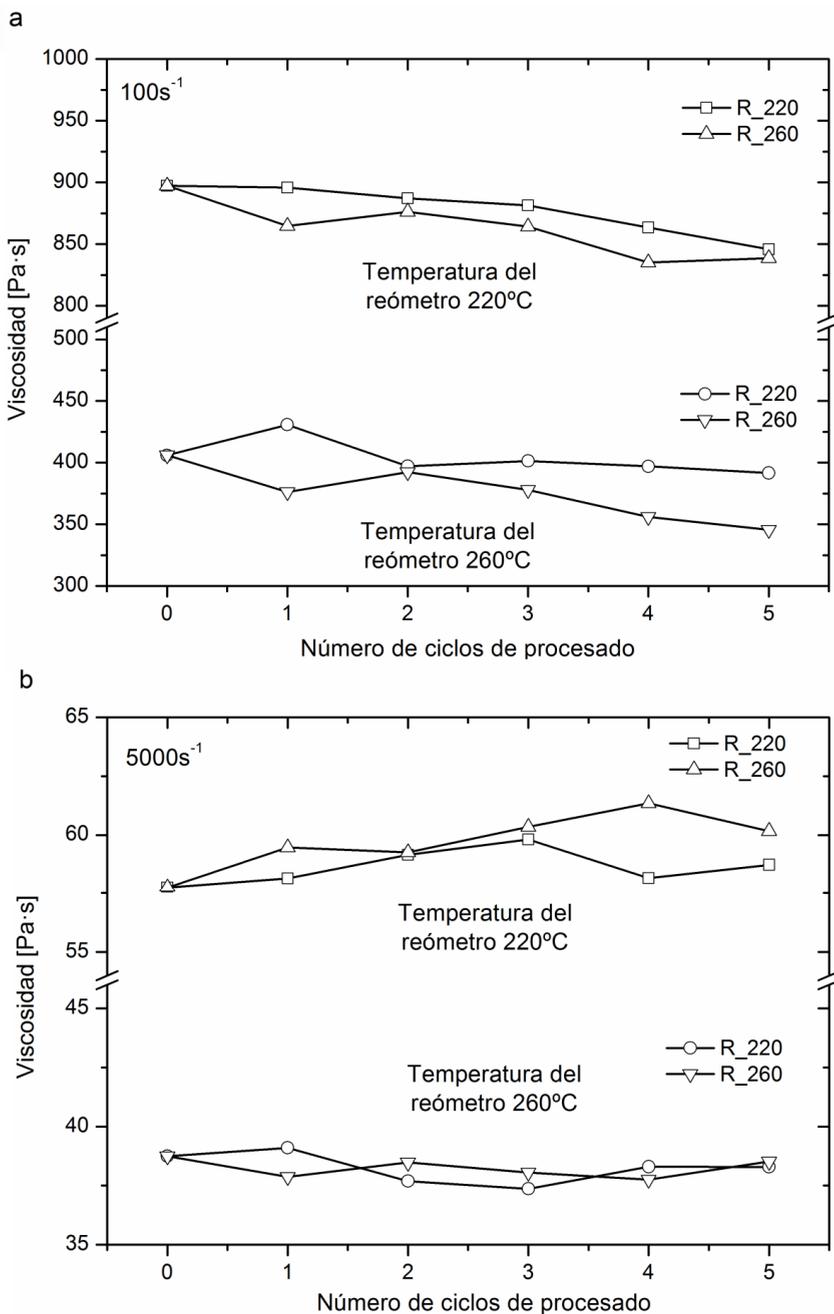


Figura II.2- 57. Viscosidad a velocidades de cizalla 100 s<sup>-1</sup> y 5000 s<sup>-1</sup>.

La variación del valor de  $n$  (constante del modelo que simboliza con la forma  $(1-n)$  la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material) aumenta ligeramente conforme se realizan los reprocesados, tanto a 220 °C como a 260 °C. Este ligero aumento de  $n$  provoca una ligera caída de la pendiente y esto conlleva un ligero aumento de la viscosidad, con las mismas condiciones de partida de cizalla nula.

La variación del valor de  $\tau^*$ , que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material, disminuye ligeramente con los reprocesados. Este comportamiento provoca que se desplace hacia la izquierda la curva de la viscosidad, originando una ligera disminución de la viscosidad.

El parámetro  $D_1$  (constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica) y el parámetro  $A_1$  (constante del modelo que marca la sensibilidad de la viscosidad a cizalla nula a la temperatura) no se representan ya que el modelo realizado con MathCad 2001 ® puede dar el mismo valor de viscosidad para pares de  $D_1$  y  $A_1$  diferentes.

La variación del valor de  $\eta_0$ , viscosidad del material con velocidad de cizalla nula, para ambas temperaturas de ensayo (220 °C y 260 °C), se pueden observar en la Tabla II.2- 27. Este valor permanece más o menos constante a la temperatura de 220 °C, sin embargo, para la temperatura de 260 °C y reprocesado a 260 °C se observa una ligera caída a medida que se incrementa el número de ciclos. Para la temperatura de 260 °C y reprocesado a 220 °C este valor permanece más o menos constante.

Las curvas de viscosidad, Figura II.2- 56, se han obtenido de la sustitución de los datos de la Tabla II.2- 27 en la ecuación 2. El comportamiento reológico de ambos reprocesados, a 220 °C (Figura II.2- 56a) y a 260 °C (Figura II.2- 56b), es prácticamente el mismo. Cuando el material es calentado a temperaturas bajas, 220 °C, el aumento de  $n$  (que disminuye la pendiente de la curva) y la disminución de,  $\tau^*$  (que desplaza la curva hacia la izquierda) provoca, que las curvas se crucen en la zona de velocidades de cizalla medias (sobre 2000 s<sup>-1</sup>). Este cruce de curvas conlleva a una ligera caída de la viscosidad a velocidades de cizalla bajas y un ligerísimo aumento de la viscosidad para las altas, conforme el material es reprocesado.

Cuando el material es calentado a temperaturas altas, 260 °C, la variación de  $n$  y  $\tau^*$  provocan, que las curvas se unan en la zona de altas velocidades de cizalla. De esta manera aparece una ligera caída de la viscosidad a velocidades de cizalla bajas y se mantienen constantes para las altas, conforme el material es reprocesado.

Esta variación de viscosidad es más fácil de observar si se extraen valores de viscosidad para velocidades de cizalla bajas (100 s<sup>-1</sup>) Figura II.2- 57a y altas (5000 s<sup>-1</sup>) Figura II.2- 57b.

El estudio de la viscosidad del polímero a bajas y altas velocidades de cizalla es de elevada importancia ya que durante el proceso de inyección las velocidades de cizalla se producen tanto en el proceso de llenado (altas velocidades de cizalla) como en la etapa de compactación (bajas velocidades de cizalla). Navarro (Navarro et al., 2008)

en sus trabajos hace mención de la importancia de estudiar estas dos etapas de la inyección por separado.

La viscosidad es una propiedad extremadamente sensible a la variación del peso molecular. Este comportamiento de ligera caída de la viscosidad a bajas velocidades de cizalla es debida a la degradación del material al ser reprocesado repetidamente. El material se degrada (rotura de las cadenas de los polímeros haciéndose más cortas) por causa de la temperatura y la cizalla que aparece en el proceso de inyección. Unos resultados parecidos ya lo obtuvieron otros autores como Boronat (Boronat et al., 2009) que observó con un ABS de baja viscosidad (como el nuestro) el mismo efecto, es decir, caída de la viscosidad solo a bajas velocidades de cizalla.

#### **2.4.1.4 Comparativa entre presiones en simulación y en molde.**

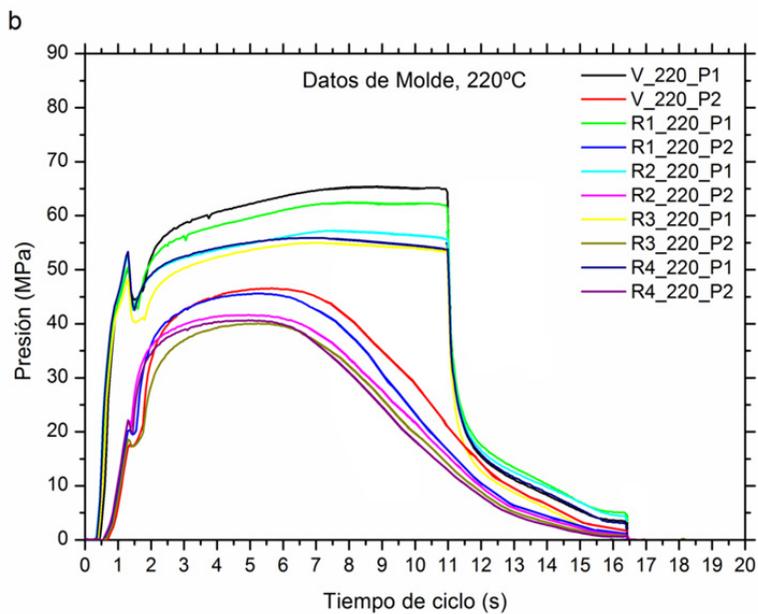
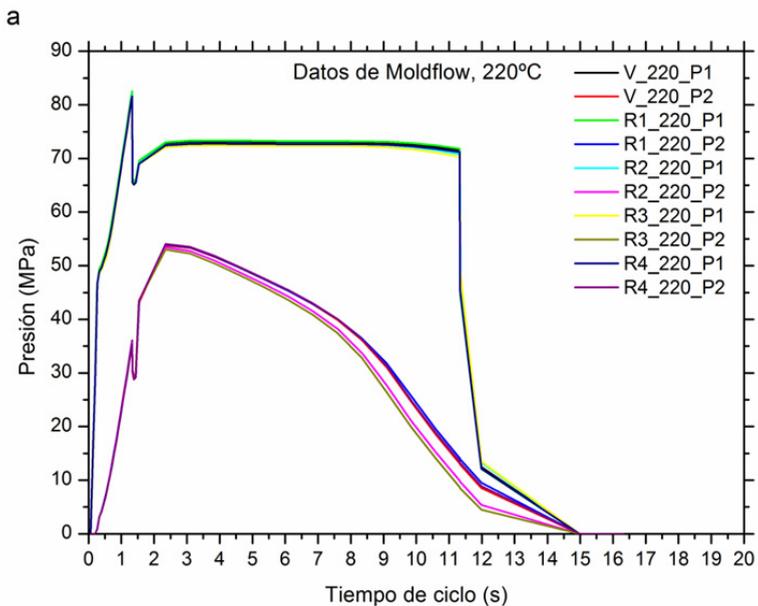
La calidad de las piezas moldeadas por inyección está en gran medida determinada por el molde. La obtención de la curva de presión en la cavidad durante todos los ciclos, ofrece una relación cronológica y cualitativa del perfil de llenado de moldes que pueden ser utilizados para evaluar algo más que la calidad del proceso. También hace que sea posible decidir en cada ciclo individual si la pieza que se está moldeando cumple con los requisitos de calidad. La medición y evaluación de la presión del molde consecuentemente hace posible la producción de cero defectos.

En la Figura II.2- 58 se pueden observar las presiones obtenidas en el simulador y en el molde de los puntos P1 y P2 de la pieza representada en la Figura II.2- 49. A simple vista se puede observar, como era previsible, que a mayor temperatura de inyección se necesita menos presión para llenar la cavidad. Exactamente, para una diferencia de 40 °C de temperatura, hay una caída de 30 % de presión. También se puede observar que no hay gran diferencia entre los datos obtenidos en el simulador (Figura II.2- 58a y Figura II.2- 58c) y los del molde (Figura II.2- 58b y Figura II.2- 58d). Aunque el simulador ha predicho con bastante exactitud lo que sucederá dentro del molde, a la temperatura de 220 °C hay mayor dispersión en las presiones obtenidas en el molde, causado porque el material es procesado en su límite inferior de temperatura, Figura II.2- 58b. En cambio, a la temperatura de 260 °C aunque hay menor dispersión, se detecta en el molde (Figura II.2- 58d) que la pieza aún tiene algo de presión cuando el simulador indica que no la hay. Esta pequeña presión residual que tiene la pieza no es significativa.

Además, el motivo de que aparezca también presión en el bebedero después del tiempo de enfriado (18 s) es debido a que el interior del bebedero todavía esta fundido, cosa que no impide la extracción de la pieza y que esta está bien inyectada.

Por otro lado las pequeñas variaciones en la viscosidad de los materiales reciclados no influyen en las presiones obtenidas en el molde.

Autores como Shin, también utilizan las presiones en la cavidad para realizar sus estudios. Así Shin (Shin and Park, 2009) soluciona un problema de rotura de una pieza



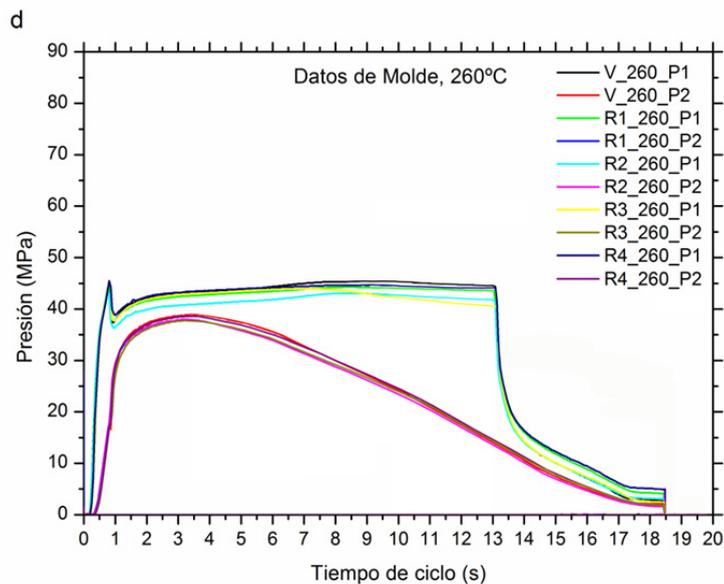
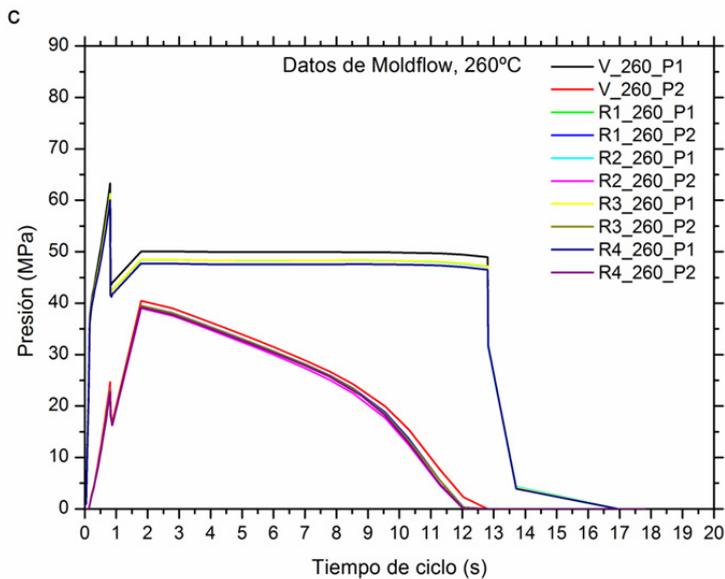


Figura II.2- 58. Grafico “Presión - Tiempo de ciclo” en Moldflow y en molde, para la temperatura de 220 °C y 260 °C.

de inyección utilizando la simulación. Él utiliza las presiones en la cavidad para comparar la pieza defectuosa y la correcta.

**2.4.1.5 Análisis de la contracción.**

El análisis de las contracciones en las piezas inyectadas es muy importante, ya que la pieza final debe cumplir con las especificaciones del plano de diseño. Un buen análisis puede prever la contracción que tendrá la pieza para poder así aumentar el tamaño del molde y así contrarrestar la contracción. Pero además de la contracción, hay que estudiar también las deformaciones que pueden aparecer en las piezas. En el caso que se trata, una pieza plana y larga inyectada por un extremo, hay que observar además, que el ancho de la pieza sea lo más constante posible.

**Tabla II.2- 28. Longitudes medidas en las piezas.**

	Pieza real (mm)				Simulación Moldflow (mm)			
	A	B	C	B-C	A	B	C	B-C
Molde	160,000±0,003	60,000±0,003	60,000±0,003	0,000	160,000	60,000	60,000	0,000
V_220	159,259±0,009	59,797±0,008	59,699±0,004	0,098	159,057	59,760	59,574	0,186
R1_220	159,261±0,008	59,802±0,004	59,710±0,008	0,092	159,177	59,750	59,579	0,171
R2_220	159,237±0,012	59,786±0,007	59,703±0,004	0,083	159,148	59,740	59,572	0,168
R3_220	159,250±0,007	59,799±0,010	59,695±0,022	0,104	159,144	59,730	59,568	0,162
R4_220	159,242±0,008	59,795±0,007	59,703±0,008	0,092	159,173	59,750	59,585	0,165
V_260	159,233±0,014	59,765±0,011	59,731±0,007	0,034	158,995	59,720	59,563	0,157
R1_260	159,250±0,011	59,778±0,004	59,727±0,004	0,051	159,116	59,720	59,566	0,154
R2_260	159,241±0,007	59,774±0,002	59,726±0,005	0,048	159,104	59,720	59,560	0,160
R3_260	159,261±0,007	59,783±0,004	59,727±0,003	0,056	159,114	59,720	59,565	0,155
R4_260	159,261±0,004	59,778±0,008	59,746±0,004	0,032	159,115	59,720	59,566	0,154

En la Tabla II.2- 28 aparecen las longitudes A, B y C de la Figura II.2- 49 medidas sobre las piezas reales y obtenidas del simulador. Se puede observar como las piezas inyectadas a mayor temperatura miden menos, por lo que han tenido más contracción.

En este estudio la contracción se ha calculado usando la siguiente formula:

$$S = \left( \frac{L_{cavity} - L_{part}}{L_{cavity}} \right) \times 100 \tag{6}$$

En la Figura II.2- 59b, para las tres longitudes obtenidas por simulación, las piezas inyectadas a menor temperatura siempre tienen algo menos de contracción que las inyectadas a mayor temperatura. En las piezas reales (la Figura II.2- 59a) también ocurre esto, exceptuando la longitud C, en la que hay mayor contracción cuando la temperatura es más baja. Esta excepción se debe a que al estar el plástico en su límite inferior de temperatura de procesamiento; la presión llega con más dificultad al final de la pieza, que el de mayor temperatura. De todos modos, al comparar las medidas reales con las de la simulación se puede observar como las reales han tenido menos contracción, sobre todo para la dimensión C. Esto significa que ha llegado más presión de lo esperado al final de la pieza.

Otro aspecto a tener en cuenta para que las piezas sean aceptadas o no, es que los laterales sean lo más paralelos posibles. Esto se ha estudiado observando la diferencia que aparece entre la longitud B y la C, Figura II.2- 59c.

Es fácil observar que es la temperatura, y no, los ciclos de reprocesado, el factor que más afecta a la diferencia de medidas de la pieza. A mayor temperatura hay menor diferencia de medidas. En la realidad, se han obtenido las piezas con menos diferencia de medidas de las que predecía el simulador.

Se puede concluir que la contracción de las piezas reprocesadas no depende de los ciclos de reprocesado, sino que, depende de la temperatura de inyección. A menor temperatura se obtiene menor contracción. Pero por el contrario a mayor temperatura se obtienen piezas con los laterales más paralelos. Por lo tanto la contracción principalmente depende de la presión máxima alcanzada en la cavidad y la diferencia de medidas depende de la diferencia de estas presiones. Así autores como Shen (Shen et al., 2007) obtuvieron como resultado que a más temperatura se producía más contracción y a más presión de compactación se producía menos contracción, o Tang (Tang et al., 2007) que midió la deformación de una pieza de 120 mm de longitud por 50 mm de ancho, obteniendo que a menor temperatura de inyección se producía menor deformación.

Otros autores obtuvieron resultados parecidos. Chang (Chang and Faison, 2001) experimentó a las temperaturas de 218 °C y 252 °C y a presiones de inyección de 64 MPa y 71 MPa con piezas de dimensiones de 127 mm de longitud por 12,8 mm de ancho por 3,18 mm de espesor, obteniendo las contracciones en las dos direcciones longitudinal y transversal al flujo. Chang también observó como las piezas obtenidas en el molde (contracción longitudinal media, 0,76 % y transversal, 0,51 %) eran menores que la obtenidas por simulación (contracción longitudinal, 1,11 % y transversal, 0,72 %).

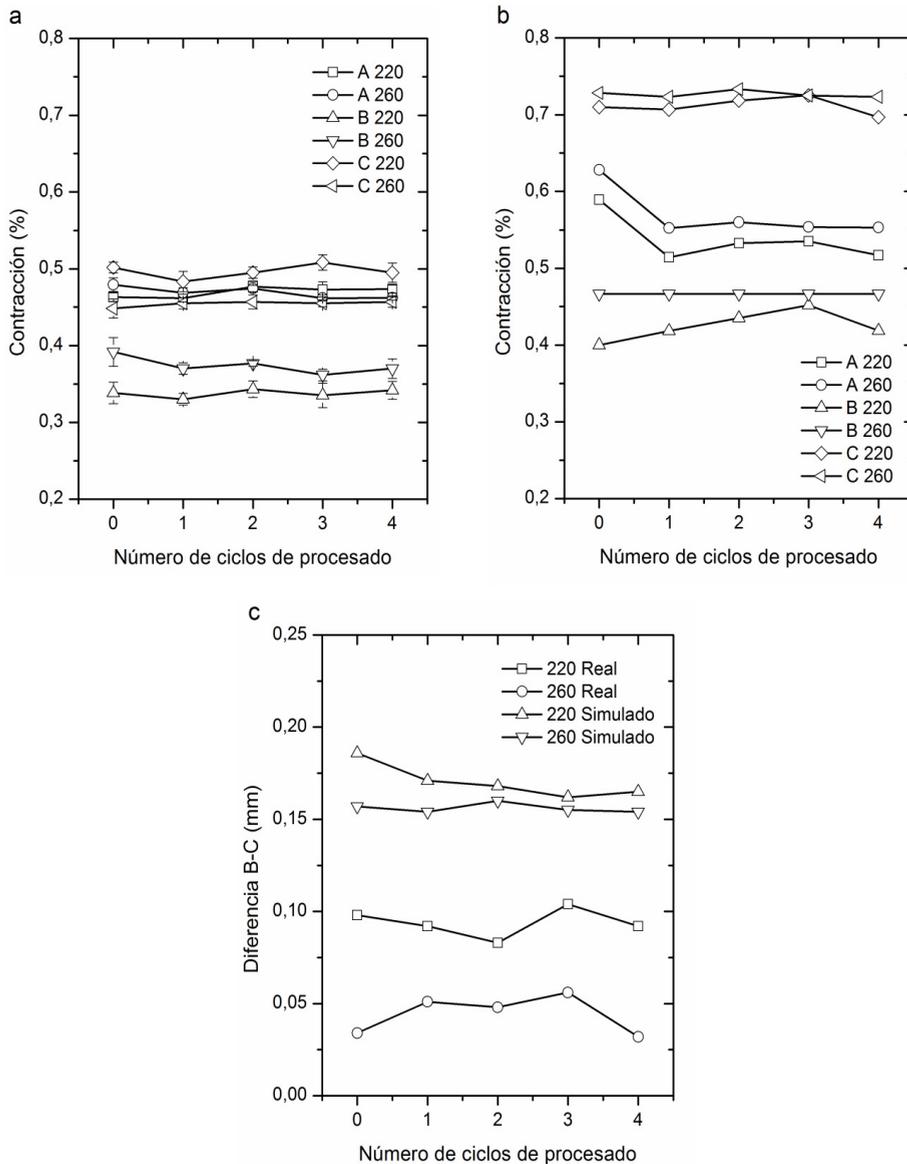


Figura II.2- 59. a) Contracción real en pieza, b) Contracción simulada en piezas y c) Diferencia en el ancho de las piezas

## **2.4.2 Influencia de la adición de SEBS sobre las propiedades del ABS degradado**

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 ductilidad que limita enormemente el uso y aplicación del ABS degradado. El objetivo de este segundo apartado es recuperar la ductilidad a través de la incorporación de SEBS en el ABS degradado y comprobar cómo, la incorporación de SEBS en el ABS degradado afecta a la viscosidad, presiones en cavidad y contracciones de la pieza. 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, y no haría falta estudiar las muestras reprocesadas a 220 °C; este apartado investiga el efecto del SEBS sobre el ABS reprocesado a 220 °C y 260 °C.

### **2.4.2.1 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 al utilizar temperatura de procesado de 260 °C.

La Figura II.2- 60 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, Figura II.2- 61.

Finalmente, la adición de SEBS sobre el ABS reprocesado provoca un aumento de la energía de impacto, en ambas muestras, ABS reprocesado a 220 °C y ABS reprocesado a 260 °C. Aunque se pueden observar algunas diferencias: en el caso de las muestras procesadas a 220 °C el incremento de la ductilidad es muy acusado hasta el 5 % de SEBS no encontrando grandes diferencias entre el 5 % y el 10 % de SEBS. En cambio, la muestra reprocesada a 260 °C muestra un crecimiento lineal desde el 2,5 % de SEBS hasta el 10 % de SEBS, Figura II.2- 62.

La incorporación de SEBS y otros termoplásticos elásticos fueron utilizados por otros autores como Ganguly (Ganguly et al., 2008), Tasdemir (Tasdemir, 2004; Tasdemir and Karatop, 2006) and Yin (Yin et al., 2007) con resultados similares.

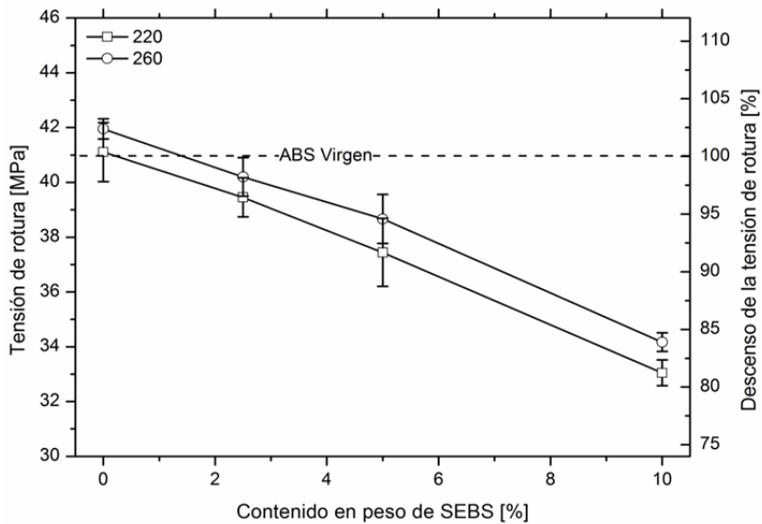


Figura II.2- 60. Tensión de rotura de las mezclas de R5 + SEBS.

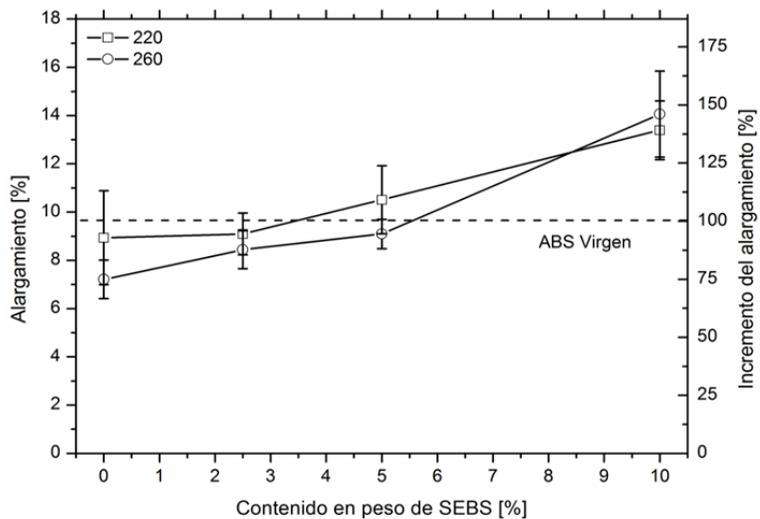


Figura II.2- 61. Alargamiento a la rotura de las mezclas de R5 + SEBS.

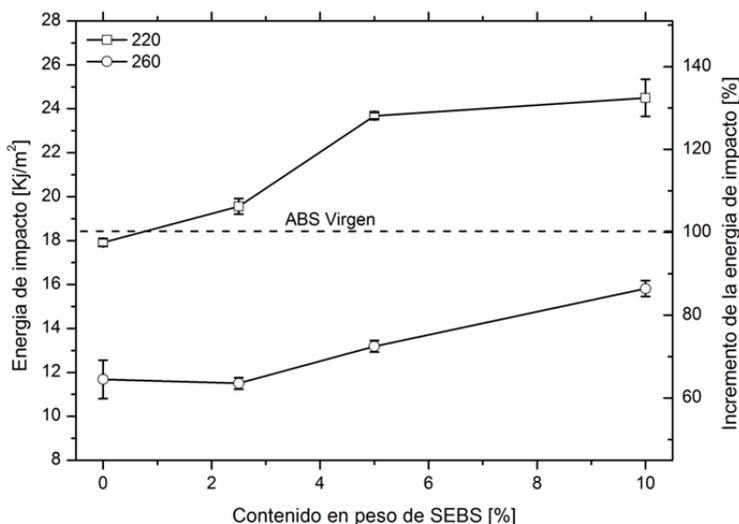


Figura II.2- 62. Resistencia al impacto de las mezclas de R5 + SEBS.

#### 2.4.2.2 Caracterización reológica.

La incorporación de aditivos a cualquier polímero provoca variaciones en el comportamiento reológico. En este caso, la presencia de SEBS provoca un descenso de la viscosidad para todas las muestras analizadas. En la Tabla II.2- 29 aparecen los valores del modelo de Cross WLF y la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula a las dos temperaturas de ensayo, 220 °C y 260 °C.

Otra vez, se ha realizado la conversión de la viscosidad (datos las tres boquillas del reómetro) en las ecuaciones (2) y (3) utilizando el programa informático MathCad 2001 ®. Para el ajuste se ha vuelto a utilizar el método de la  $\chi^2$  (chi-cuadrado) y para determinar la bondad del ajuste se ha realizado el Test de Pearson. En la Tabla II.2- 30 aparecen los datos de correlación, probabilidad y la Chi cuadrado. De esta manera la incertidumbre de las gráficas de las Figura II.2- 63 y Figura II.2- 64 vienen representadas por los datos de esta Tabla II.2- 30.

Al observar la Tabla II.2- 29, se puede destacar que, el valor de  $n$  aumenta por igual, para cualquier porcentaje de incorporación de SEBS. Se observa que es algo más acusado para el material reprocesado a 260 °C que para el reprocesado a 220 °C. El aumento de  $n$  produce una caída de la pendiente que conlleva un ligero aumento de la viscosidad, con las mismas condiciones de partida de cizalla nula.

**Tabla II.2- 29. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF y viscosidades con velocidad de cizalla nula.**

Material	n [-]	$\tau^*$ [Pa]	D <sub>1</sub> [Pa·s]	D <sub>2</sub> [°C]	D <sub>3</sub> [K/Pa]	A <sub>1</sub> [-]	$\tilde{A}_2$ [K]	$\eta_0$	$\eta_0$
								[Pa/s]	[Pa/s]
								220 °C	260 °C
V	0,23493	81101	2,34·10 <sup>11</sup>	378,15	0	25,9608	51,6	3855,0	812,7
R5_220_0	0,25999	68512	1,68·10 <sup>11</sup>	378,15	0	25,4620	51,6	3920,8	851,7
R5_220_2.5	0,30177	57350	6,80·10 <sup>8</sup>	378,15	0	17,9979	51,6	2733,8	929,1
R5_220_5	0,29537	50105	1,28·10 <sup>11</sup>	378,15	0	25,0074	51,6	4065,4	907,5
R5_220_10	0,30309	37978	9,70·10 <sup>12</sup>	378,15	0	30,8345	51,6	5537,4	871,5
R5_260_0	0,25142	82034	3,12·10 <sup>11</sup>	378,15	0	26,6870	51,6	3114,7	628,7
R5_260_2.5	0,32680	40695	7,10·10 <sup>10</sup>	378,15	0	24,2341	51,6	3855,0	901,4
R5_260_5	0,32003	41271	2,05·10 <sup>11</sup>	378,15	0	25,6348	51,6	4240,8	911,7
R5_260_10	0,32131	34023	3,47·10 <sup>12</sup>	378,15	0	29,4056	51,6	5303,3	909,4

**Tabla II.2- 30. Datos de correlación, probabilidad y la Chi cuadrado.**

Material	Correlación	Probabilidad (%)	$\chi^2$	$\chi^2_t (r-1)(k-1)$
V	0,99944	100	6,628	56,942
R5_220_0	0,99838	99,99	15,067	56,942
R5_220_2.5	0,99555	86,50	31,232	56,942
R5_220_5	0,99110	14,22	50,712	56,942
R5_220_10	0,99618	97,034	25,700	56,942
R5_260_0	0,99873	99,99	13,244	56,942
R5_260_2.5	0,99615	97,42	25,296	56,942
R5_260_5	0,99278	38,456	43,025	56,942
R5_260_10	0,99599	96,680	26,032	56,942

La incorporación de diferentes porcentajes de SEBS a las dos series de materiales degradados, provoca que el valor de  $\tau^*$  disminuya significativamente conforme aumenta al porcentaje de SEBS. Este comportamiento provoca que se desplace hacia la izquierda la curva de la viscosidad de todas las mezclas, originando una disminución considerable de la viscosidad. Para el material reprocesado a 220 °C la caída de  $\tau^*$  es lineal lo que provoca que el desplazamiento hacia la izquierda sea progresivo conforme aumenta la cantidad de SEBS. Este comportamiento se puede comprobar en la Figura II.2- 63a observando como las curvas de viscosidad (caracterizado a 220 °C) están unas al lado de las otras. Para el material procesado a 260 °C (caracterizado a 220 °C) (Figura II.2- 63b) el descenso de  $\tau^*$  es más brusco, provocando la separación de las curvas dos grupo. El primer grupo son las curvas de V y R5\_260 y el segundo grupo son las curvas con cualquier porcentaje de SEBS, que están todas por debajo de las dos anteriores. Este comportamiento se puede observar mejor en la Figura II.2- 64a. En ella se observa estos dos niveles de viscosidad en la curva con el material R5\_260 caracterizado a 220 °C.

Otro comportamiento que se puede observar en la Figura II.2- 63b es que la cantidad de SEBS tiene más influencia en la viscosidad cuando el material es procesado a alta temperatura que ha baja. Esto es así porque la separación de las curvas de viscosidad a alta temperatura es mayor que a baja.

La variación del valor de  $\eta_0$ , viscosidad del material con velocidad de cizalla nula, se puede observar en la Tabla II.2- 29. Nuevamente, la variación del valor de  $\eta_0$ , se ha calculado con la ecuación de Williams-Landel-Ferry ecuación (3) y con los datos de velocidades de cizalla del reómetro. Reiteramos, que los datos reales de menor viscosidad obtenidos con el reómetro son los de 100 s<sup>-1</sup>, hasta la velocidad cizalla de cero se realiza por aproximación con la ecuación, así que no son muy relevantes.

Se ha realizado otra vez el estudio de la velocidad de cizalla de 100 s<sup>-1</sup> y 5000 s<sup>-1</sup>. En la Figura II.2- 64a (viscosidad mediada a 100 s<sup>-1</sup>) se puede observar que para las mezclas caracterizadas a 220 °C la incorporación de cualquier cantidad de SEBS al ABS reduce su viscosidad, aproximadamente un 17 %.

Las mezclas caracterizadas a 260 °C se comportan de forma más regular. Conforme se aumenta la cantidad de SEBS disminuye la viscosidad, llegando a un reducción de un 23 % para la cantidad de 10 % de SEBS, para ambos reprocesados.

Para las velocidades de cizalla de 5000 s<sup>-1</sup> (Figura II.2- 64b.) el comportamiento también depende de la temperatura de caracterización. Para temperaturas bajas de procesado (220 °C), la adición de bajos porcentajes de SEBS a cualquiera de los dos reprocesados, no provoca cambios en la viscosidad y es sólo cuando se llega al 10 % de SEBS cuando baja algo la viscosidad, exactamente un 5 %. Cuando los materiales son elevados a altas temperaturas (260 °C), la incorporación de SEBS si afecta a la viscosidad del ABS, que disminuye progresivamente y de forma lineal según se va aumentado el porcentaje de SEBS, obteniendo para el 10 % de SEBS una caída del 20 %.

Otros autores han obtenido resultados similares. Por ejemplo, Tasdemir obtuvo los mismos resultados de caída de viscosidad. Él utilizó styrene-butadiene-styrene (SBS) (Tasdemir, 2004) y styrene-isopren-styrene (SIS) (Tasdemir and Karatop, 2006) como compatibilizadores en sus mezclas de ABS/PC.

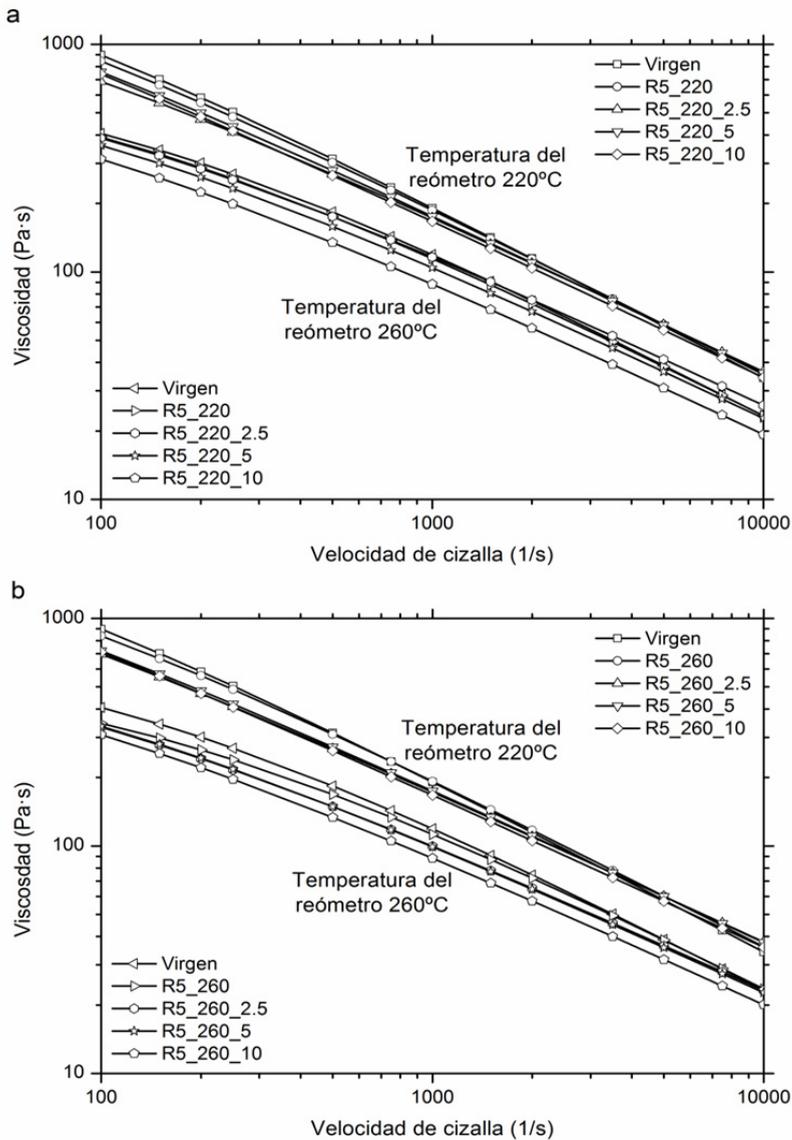


Figura II.2- 63. Viscosidad del ABS con SEBS reprocesado a 220 °C y 260 °C.

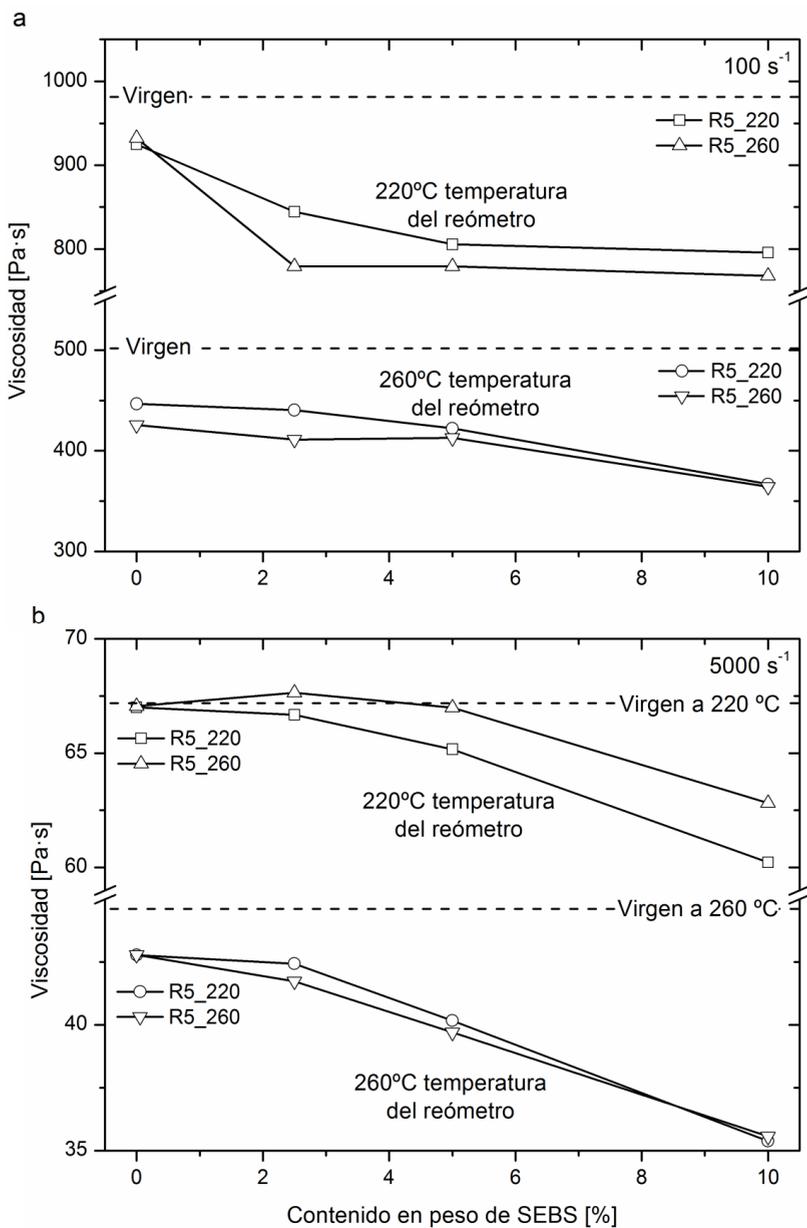


Figura II.2- 64. Viscosidad de las mezclas a 100 s<sup>-1</sup> y 5000 s<sup>-1</sup>.

El SBS y el SIS son materiales muy aparecidos al SEBS. La caída de viscosidad es debida a la baja viscosidad que presenta el SEBS, el cual permite la fluidificación de las mezclas generadas.

#### **2.4.2.3 Análisis de presiones en molde**

La caída de viscosidad de las mezclas de ABS reprocesado con los diferentes porcentajes de SEBS, también se ve reflejada en la caída de las presiones en cavidad del molde. Así en la Tabla II.2- 31 se puede observar como la presión máxima alcanzada en el llenado va disminuyendo conforme aumenta el porcentaje de SEBS.

Además del descenso de la presión necesaria para inyectar las piezas, la incorporación de SEBS, ha provocado el ya citado descenso de la viscosidad, que a su vez ha provocado la aparición de rebabas. Para evitar ese defecto de inyección se ha bajado el porcentaje de presión de remanencia conforme se iba aumentando la cantidad de SEBS. Este efecto se puede observar perfectamente en las gráficas de la Figura II.2- 65. Nuevamente se puede comprobar como los datos obtenidos en la cavidad del molde son parecidos a los predichos por la simulación.

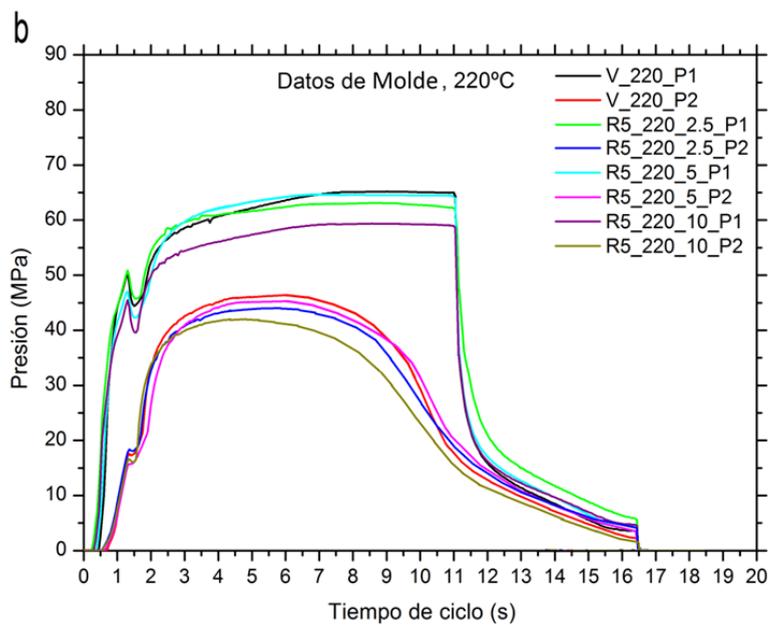
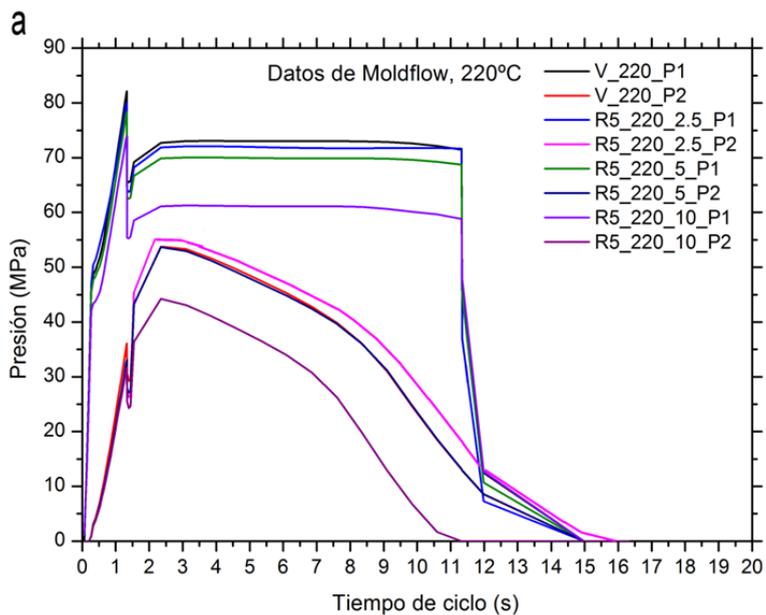
Las presiones que aparecen en la Tabla II.2- 31 son las obtenidas del circuito hidráulico de la inyectora. Estos datos son interesantes porque, aunque no se puedan comparar directamente con los valores de presión en el molde, la variación de estos valores refleja la variación de presión en el molde. Para poder compararlos hay que tener en cuenta que la relación de compresión entre el husillo de la inyectora y el circuito de aceite es de 10/1 y que la inyectora tiene unas pérdidas de presión. De esta manera, los valores de la tabla expresados en bares son comparables con los obtenidos en el molde en MPa.

Así, para la temperatura de 220 °C, la variación de la presión del circuito hidráulico en la fase de compactación (Presión de remanencia de la Tabla II.2- 31) entre el material virgen y la mezcla con 10 % SEBS pasa de 96 bares a 85 bares (caída del 11,4 %), y la caída de presión del punto P1 en el molde (Figura II.2- 65b) pasa de 66 MPa a 59 MPa, obteniéndose una caída del 10,6 %, muy parecida a la del circuito hidráulico.

Tabla II.2- 31. Parámetros introducidos y obtenidos en la inyectora.

Temperatura de inyección (°C)	220				260			
	V	R5_2.5	R5_5	R5_10	V	R5_2.5	R5_2.5	R5_2.5
<b>Material</b>	V	R5_2.5	R5_5	R5_10	V	R5_2.5	R5_2.5	R5_2.5
<b>Tiempo de llenado (s)</b>	1,3	1,3	1,3	1,3	0,8	0,8	0,8	0,8
<b>Tiempo de compactación (s)</b>	10	10	10	10	12	12	12	12
<b>Tiempo de molde cerrado (s)</b>	5	5	5	5	5	5	5	5
<b>Llenado al 100% (dmm)</b>	340	340	340	340	300	300	300	300
<b>Llenado hasta swich-over; 95% (dmm)</b>	323	323	323	323	285	285	285	285
<b>Colchón (dmm)</b>	200	200	200	200	200	200	200	200
<b>Distancia de inyección (dmm)</b>	523	523	523	523	485	485	485	485
<b>Distancia de succión (dmm)</b>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Velocidad de inyección (%)</b>	22	22	22	22	35	35	35	35
<b>Presión máxima en el llenado (bar)</b>	120	118	115	110	95	95	90	90
<b>Presión de remanencia (%) *</b>	80	80	80	75	70	70	65	60
<b>Presión de remanencia (bar)</b>	96	94	92	85	66	66	60	55
<b>Carro Fijo (offset)</b>	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640	1640
<b>Temperatura del molde (°C)</b>	50	50	50	50	50	50	50	50
<b>Fuerza de cierre; en simulación (Tm)</b>	52,95	59,05	53,29	42,77	41,59	41,26	34,56	27,05

(\* Porcentaje sobre la máxima presión en el llenado)



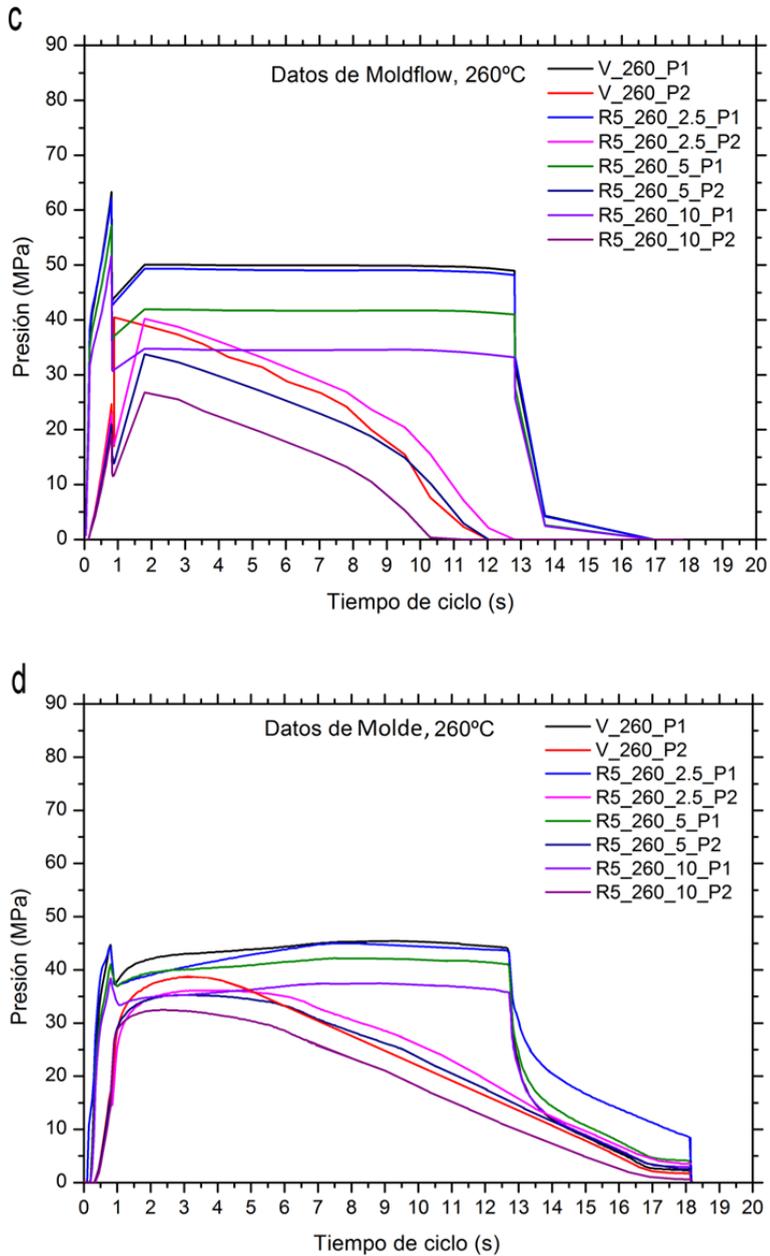


Figura II.2- 65. Grafico “Presión - Tiempo de ciclo” en Moldflow y en molde, para 220 °C y 260 °C de ABS con SEBS.

**2.4.2.4 Análisis de la contracción.**

Nuevamente, se han medido las longitudes A, B y C de las piezas obtenidas de ABS con SEBS (Tabla II.2- 32). También es este caso, las piezas inyectadas a más temperatura han sufrido mayor contracción. Se ha vuelto a calcular la contracción utilizando la formula (4) y los resultados de las mezclas se reflejan en la Figura II.2- 66.

En la Figura II.2- 66b se representa la contracción obtenida por simulación. Se puede observar como la incorporación de SEBS provoca que el porcentaje de contracción aumenta ligeramente conforme se incrementa la cantidad de SEBS para ambas temperaturas de inyección. En cambio, los datos obtenidos de las piezas reales (Figura II.2- 66a), muestran que la incorporación de SEBS provoca dos comportamientos diferentes. Para una temperatura de 220 °C la contracción se mantiene prácticamente constante, mientras que para la temperatura de 260 °C aumenta conforme aumenta la cantidad de SEBS.

También en este apartado se ha calculado el paralelismo de la pieza. En la Figura II.2- 66c se representa la diferencia de la medida B-C con respecto al contenido de SEBS. Los datos del simulador reflejan que la incorporación de SEBS no afecta al paralelismo de la pieza en ninguna de las dos temperaturas inyectadas. Sin embargo, en las piezas reales a mayor temperatura hay menor diferencia de medidas, como ya se obtuvo en el apartado 2.4.1.5 Además, para la temperatura de 220 °C la diferencia de medidas disminuye ligeramente al aumentar el porcentaje de SEBS, en cambio, para la temperatura de 260 °C se mantiene constante esta diferencia con la presencia de SEBS.

**Tabla II.2- 32. Longitudes medidas en las piezas y obtenida de simulación.**

	Pieza real (mm)				Simulación Moldflow (mm)			
	A	B	C	B-C	A	B	C	B-C
MOLDE	160,000±003	60,000±003	60,000±003	0,000	160,000	60,000	60,000	0,000
V_220	159,259±009	59,797±008	59,699±004	0,098	159,057	59,760	59,574	0,186
R5_220_2,5	159,269±013	59,782±008	59,705±007	0,077	159,328	59,790	59,645	0,145
R5_220_5	159,266±010	59,792±015	59,700±000	0,092	159,190	59,740	59,585	0,155
R5_220_10	159,279±017	59,771±022	59,704±010	0,067	159,059	59,700	59,539	0,161
V_260	159,233±014	59,765±011	59,731±007	0,034	158,995	59,720	59,563	0,157
R5_260_2,5	159,243±014	59,762±008	59,717±008	0,045	159,148	59,720	59,580	0,140
R5_260_5	159,190±024	59,733±010	59,691±014	0,042	159,109	59,710	59,559	0,151
R5_260_10	159,174±012	59,721±008	59,683±026	0,038	159,006	59,680	59,516	0,164

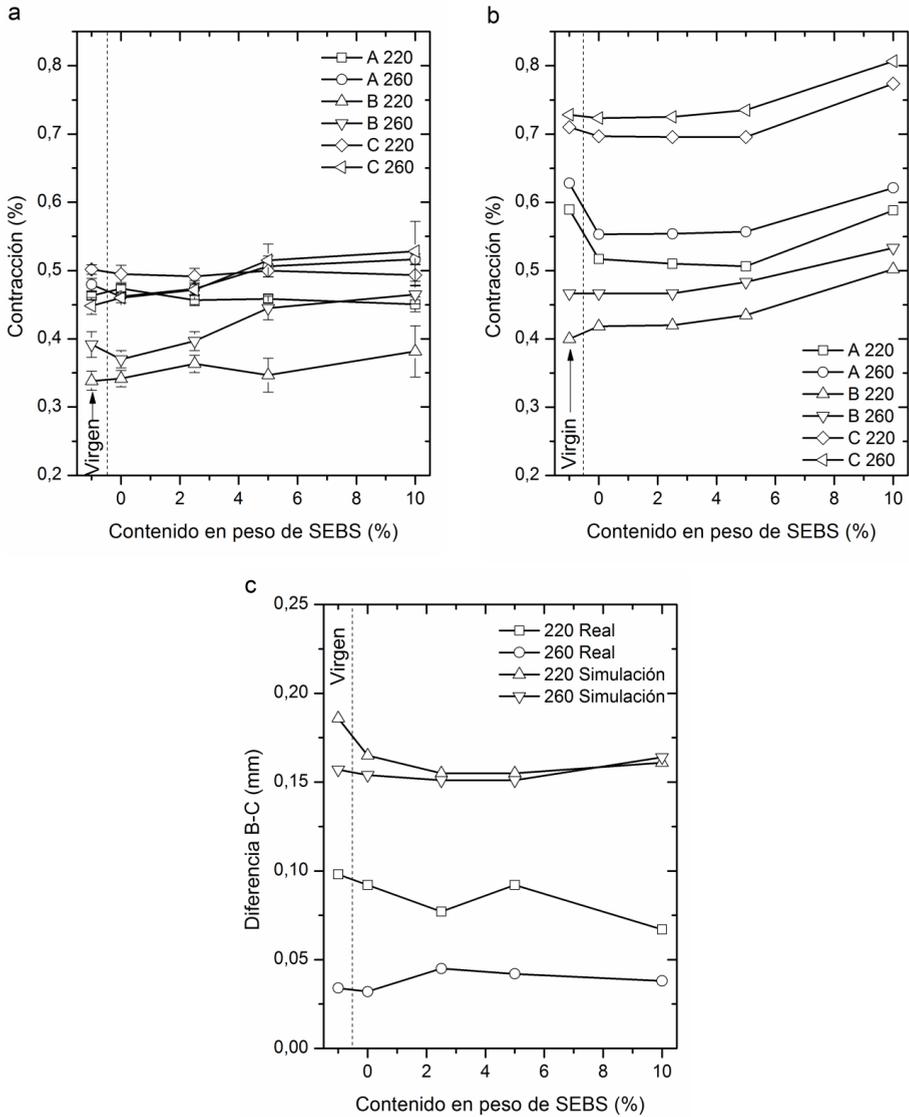


Figura II.2- 66. a) Contracción real en pieza, b) Contracción simulada en piezas y c) Diferencia en el ancho de las piezas con SEBS.

## 2.5 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 temperaturas límite (220 °C y 260 °C) muestra diferencias significativas en la evolución de sus propiedades.

Las propiedades (mecánicas y reológicas) del ABS reprocesado a 220 °C permanecen prácticamente inalterables con el número de ciclos. En cambio, cuando el ABS es reprocesado a 260 °C podemos observar variaciones tanto en las propiedades mecánicas como en las reológicas, siendo destacable un descenso importante de la ductilidad del ABS. La pérdida de la ductilidad es debido al efecto de entrecruzamiento de cadenas (crosslinking) del ABS. Este fenómeno es observable fácilmente mediante el uso de técnicas DSC. Se puede observar un descenso de la entalpía 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.

Por otro lado, el efecto de crosslinking debería aumentar la viscosidad del material, pero aunque en este caso, el número total de entrecruzamientos aumenta con el número de reprocesados, el efecto de degradación por temperatura y cizalla (rotura de las cadenas del polímero) es mayor que el efecto de crosslinking, provocando ligeros descensos de la viscosidad del ABS reprocesado.

Con respecto a las presiones en cavidad, a mayor temperatura de inyección se necesita menos presión para llenar la cavidad, exactamente para la diferencia de 40 °C de temperatura entre 260 °C y 220 °C, hay una caída de 30 % de presión.

Con respecto a la contracción de la pieza, a menor temperatura se obtienen contracciones ligeramente menores. Pero por el contrario a mayor temperatura se obtienen piezas con los laterales algo más paralelos.

Con objeto de recuperar la ductilidad del ABS degradado, éste se ha mezclado con SEBS. La presencia de SEBS en el ABS degradado ha permitido recuperar ductilidad, aunque 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 al menos con un 5 % de SEBS. Esta mezcla recuperaría hasta el 75 % de la energía de impacto. Mezclas con mayores porcentajes de SEBS producirían un excesivo descenso de la tensión de rotura.

En lo que se refiere a las propiedades reológicas, el SEBS reduce la viscosidad; hecho que permite disminuir la temperatura y el tiempo de inyección en el proceso de transformación. Estos resultados permitirían al transformador incrementar su producción y reducir el consumo energético.

Con respecto a las presiones en cavidad, la caída de viscosidad de las mezclas ha provocado el descenso de la presión necesaria para inyectar las piezas. Esto es beneficioso, ya que se necesita menos consumo eléctrico en la inyectora para llenar las piezas. Pero el descenso de la viscosidad también provoca que se produzcan

rebabas si se mantiene el mismo porcentaje de presión de remanencia. Para solucionar este defecto de inyección, se ha disminuido la presión de remanencia.

Si se observa la contracción, a más temperatura la contracción es mayor. En cambio, la incorporación de SEBS provoca dos respuestas diferentes. Para la temperatura de 220 °C la contracción se mantiene practicante constante, mientras que para la temperatura de 260 °C aumenta conforme aumenta la cantidad de SEBS, aproximadamente un 14 % para un 10 % de SEBS.

De este trabajo se concluye que la cantidad de 5 % de SEBS, para el material reprocesado a 260 °C, es la cantidad ideal que recupera parte de las propiedades mecánicas perdidas por los sucesivos procesos de transformación.

## 2.6 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.

## 2.7 REFERENCIAS

- Bai, X.J., Isaac, D.H., Smith, K., 2007. Reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: Structure-property relationships. *Polymer Engineering and Science* 47, 120-130.
- Balart, R., Lopez, J., Garcia, D., Salvador, M.D., 2005. Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. *European Polymer Journal* 41, 2150-2160.
- Boronat, T., Segui, V.J., Peydro, M.A., Reig, M.J., 2009. Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process. *Journal of Materials Processing Technology* 209, 2735-2745.
- Cross, M.M., 1965. Rheology of Non-Newtonian Fluids - a New Flow Equation for Pseudoplastic Systems. *Journal of Colloid Science* 20, 417-437.
- Chang, T.C., Faison, E., 2001. Shrinkage behavior and optimization of injection molded parts studied by the Taguchi method. *Polym. Eng. Sci.* 41, 703-710.
- Eguiazabal, J.I., Nazabal, J., 1990. Reprocessing polycarbonate Acrylonitrile-Butadiene-Styrene blends - influence on physical-properties. *Polymer Engineering and Science* 30, 527-531.
- Flores, A., Pieruccini, M., Nochel, U., Stribeck, N., Calleja, F.J.B., 2008. Recrystallization studies on isotropic cold-crystallized PET: Influence of heating rate. *Polymer* 49, 965-973.
- Ganguly, A., Saha, S., Bhowmick, A.K., Chattopadhyay, S., 2008. Augmenting the performance of acrylonitrile-butadiene-styrene plastics for low-noise dynamic applications. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 1467-1475.
- Karahaliou, E.K., Tarantili, P.A., 2009. Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. *Polymer Engineering and Science* 49, 2269-2275.
- Li, B., Wan, C.Y., Zhang, Y., Ji, J.L., 2010. 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* 115, 3385-3392.
- Liu, X.D., Boldizar, A., Rigdahl, M., Bertilsson, H., 2002. Recycling of blends of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polyamide. *Journal of Applied Polymer Science* 86, 2535-2543.

- Navarro, R., Ferrandiz, S., Lopez, J., Segui, V.J., 2008. The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate. *Journal of Materials Processing Technology* 195, 110-116.
- Ozcelik, B., Sonat, I., 2009. Warpage and structural analysis of thin shell plastic in the plastic injection molding. *Mater. Des.* 30, 367-375.
- Perez, J.M., Vilas, J.L., Laza, J.M., Arnaiz, S., Mijangos, F., Bilbao, E., Leon, L.M., 2010. Effect of Reprocessing and Accelerated Weathering on ABS Properties. *Journal of Polymers and the Environment* 18, 71-78.
- Peydro, M.A., Parres, F., Crespo, J.E., Juarez, D., 2011. Study of Rheological Behavior During the Recovery Process of High Impact Polystyrene Using Cross-WLF Model. *Journal of Applied Polymer Science* 120, 2400-2410.
- Reig, M.J., Segui, V.J., Ferrandiz, S., Zamanillo, J.D., 2007. An evaluation of processability by injection molding of ABS/PC blends obtained from recycled materials. *Journal of Polymer Engineering* 27, 29-54.
- Reig, M.J., Segui, V.J., Zamanillo, J.D., 2005. Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process. *Journal of Polymer Engineering* 25, 435-457.
- Salari, D., Ranjbar, H., 2008. Study on the recycling of ABS resins: Simulation of reprocessing and thermo-oxidation. *Iranian Polymer Journal* 17, 599-610.
- Shen, C.Y., Wang, L.X., Li, Q., 2007. Optimization of injection molding process parameters using combination of artificial neural network and genetic algorithm method. *Journal of Materials Processing Technology* 183, 412-418.
- Shin, H., Park, E.S., 2009. Analysis of Crack Phenomenon for Injection-Molded Screw Using Moldflow Simulation. *Journal of Applied Polymer Science* 113, 2702-2708.
- Tang, S.H., Tan, Y.J., Sapuan, S.M., Sulaiman, S., Ismail, N., Samin, R., 2007. The use of Taguchi method in the design of plastic injection mould for reducing warpage. *Journal of Materials Processing Technology* 182, 418-426.
- Tasdemir, M., 2004. Properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate blends with styrene-butadiene-styrene block copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 93, 2521-2527.
- Tasdemir, M., Karatop, S., 2006. Effect of styrene-isopren-styrene addition on the recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 101, 559-566.
- Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D., 1955. Mechanical Properties of Substances of High Molecular Weight .19. the Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society* 77, 3701-3707.
- Yin, N.A.W., Zhang, Y.X., Zhang, Y., Zhang, X.F., Zhou, W., 2007. Preparation and properties of PC/SAN alloy modified with styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* 106, 637-643.

### **3 ARTÍCULO 3º. INFLUENCIA DEL ESTIRENO-ETILENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SEBS) SOBRE LA MEZCLA DE ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS) CON POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS)**

#### **Influence of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) on the mixture of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) with High Impact Polystyrene (HIPS)**

*M. A. Peydró, F. Parres, R. Navarro, J. E. Crespo*

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València (Campus de Alcoy),  
Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoy, España

Received 4 mar 2013

Accepted 11 Nov 2013

DOI 10.1177/0095244313516886

Published online 24 December 2013 in Journal of Elastomers & Plastics (<http://jep.sagepub.com/>).

**Journal of Elastomers & Plastics, Vol. XX, XXXX-XXXX (2014) © 2014**

Esta es la versión en español del pre-peer del artículo siguiente: "Influence of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) on the mixture of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) with High Impact Polystyrene (HIPS)", que ha sido publicado en forma definitiva en:

<http://jep.sagepub.com>

#### **RESUMEN**

En el presente trabajo se ha preparado una mezcla binaria (ABS - HIPS al 50% en peso) en una extrusora de doble husillo a 190-210 °C. Posteriormente se han analizado las diferentes propiedades obtenidas a través de los ensayos de tracción, impacto, índice de fluidez (MFI), análisis termogravimétricos (TGA) y espectroscopía por infrarrojos (FTIR). El análisis de las propiedades mecánicas ha mostrado una disminución en el alargamiento a la rotura y en la energía absorbida durante el impacto. El análisis FTIR ha indicado una distribución heterogénea de la mezcla en las

piezas inyectadas y las micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) han corroborado dicha distribución heterogénea entre ambos polímeros (ABS y HIPS). Por otra parte, se han preparado mezclas ternarias de ABS – HIPS - SEBS, variando el porcentaje de SEBS de 10 % a 30 % en peso usando la extrusora a 190 - 210 °C. La incorporación de SEBS al sistema binario (ABS-HIPS) ha permitido recuperar las propiedades dúctiles (alargamiento a la rotura y energía de impacto), así como reducir los valores de viscosidad.

## **PALABRAS CLAVE:**

Aditivos, mezclas, compatibilidad, ABS, HIPS, SEBS

## **3.1 INTRODUCCIÓN**

El estudio de las mezclas de los materiales poliméricos ha sido el tema de interés durante las últimas décadas (Meireles et al., 2007), Dawson (Dawson and Landry, 2005), Olabisi (Olabisi, 1981), y Weber (Weber, 2001). Sin embargo, a pesar de estos estudios, aún existen muchos problemas asociados con la producción de estos materiales, los cuales necesitan ser estudiados y analizados para que se encuentre una solución. La actual crisis económica ha provocado que las compañías necesiten optimizar aún más los procesos productivos reduciendo al máximo los costes de producción a fin de ser más competitivos. La reducción de los costes incluye la minimización de las mermas en dichos procesos o dando nuevo valor a estas mermas a un bajo precio.

De acuerdo con Rejewski (Rejewski and Kijenski, 2010), una de las principales fuentes de suministro de las empresas recuperadoras son los residuos generados por el consumo humano. Las empresas recuperadoras han afrontado una enorme reducción en sus suministros de material debido a una reducción del consumo originado por la crisis económica.

Todo ello ha ocasionado que a fin de no detener el proceso productivo, el cambio de material en la línea de producción es más frecuente. Este es uno de los problemas en los procesos de recuperación de residuos estirénicos, donde el HIPS y el ABS son los materiales más comunes, de acuerdo con Brennan (Brennan et al., 2002) y Hosseini (Hosseini et al., 2010).

La viabilidad económica de los procesos de recuperación de residuos poliméricos reside en recuperar una gran cantidad de material. Dada la gran variedad de polímeros en existencia, y como no es posible tener líneas de producción separadas para cada tipo de material, la línea debe ser usada para diversos polímeros. Esta configuración en el proceso de recuperación produce una significativa cantidad de material mezclado que no tiene salida comercial. Durante los procesos de recuperación de residuos de estireno a menudo es producida la mezcla de ABS y HIPS, la cual no puede ser

comercializada ni como HIPS ni como ABS, pero sí puede ser comercializada como una mezcla con características particulares.

A partir de estos precedentes el objetivo de este estudio es caracterizar la mezcla ABS – HIPS y después utilizar SEBS para revalorizar dicha mezcla. De acuerdo con Jiang (Jiang et al., 2007), Cataño (Cataño et al., 2007), Equiza (Equiza et al., 2007) y Rek (Rek et al., 2008) es frecuente el uso de compatibilizadores entre polímeros.

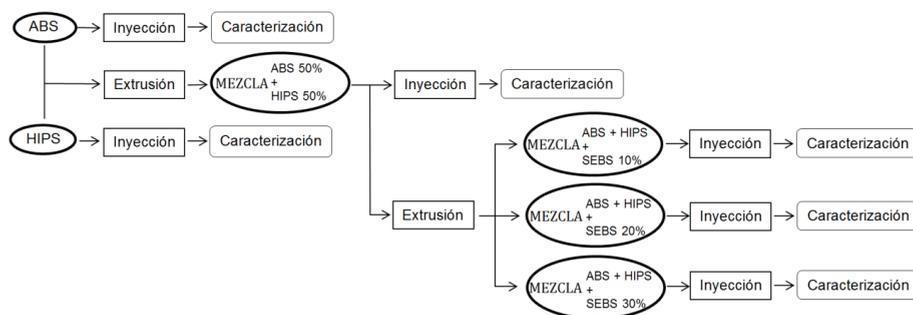
## 3.2 EXPERIMENTAL

### 3.2.1 Materiales

El HIPS, el ABS y el SEBS usados en la experimentación son productos comerciales, exactamente el HIPS es el PS Impact 6541 de Total Petroquímica, Bélgica, el ABS es el Terluran® GP22 de BASF, Alemania y el SEBS es el Megol® TA 50 de Applicazioni Plastiche Industriali, Italia.

### 3.2.2 Preparación de las mezcla

La mezcla binaria (50 % ABS – 50 % HIPS en peso) se llevó a cabo en una extrusora convencional de doble husillo cuyas zonas tenían las temperaturas de 190 – 195 – 200 – 210 °C. Finalmente, las mezclas ternarias se han preparado variando el contenido de SEBS desde 10 % hasta 30 % en peso, con las mismas condiciones que las mezclas de ABS-HIPS. En la **Figura II.3- 67** se presenta un diagrama de flujo del proceso de fabricación de las mezclas.



**Figura II.3- 67.** Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las mezclas.

### 3.2.3 Propiedades mecánicas

Para la obtención de las probetas planas utilizadas en la caracterización mecánica se ha utilizado la inyectora convencional Meteor 270/75 de Mateu & Solé® Barcelona, España a una temperatura de inyección de 230 °C. Previo al proceso de inyección, el material para cada muestra fue secado a 80 °C durante 4 horas en un deshumidificador MDEU1/10 de Industrial y Comercial Marsé S.L.®, Barcelona España. En la Figura II.3- 68 se puede observar la forma y las medidas de dichas probetas.

Las propiedades mecánicas de las mezclas se han evaluado usando la máquina universal de ensayos de Ibertest de S.A.E. Ibertest, Madrid, España, utilizando una célula de carga de 5 kN. Todos los ensayos se han llevado a término según la norma UNE-EN ISO 527, a una velocidad de desplazamiento de 50 mm·min<sup>-1</sup>.

Los resultados de los ensayos de impacto se han determinado usando la máquina de impacto Charpy de S.A.E. Ibertest, Madrid, España según la norma ISO-179.

Los valores de todos los parámetros mecánicos se han calculado mediante el promedio de 5 ensayos para cada mezcla.

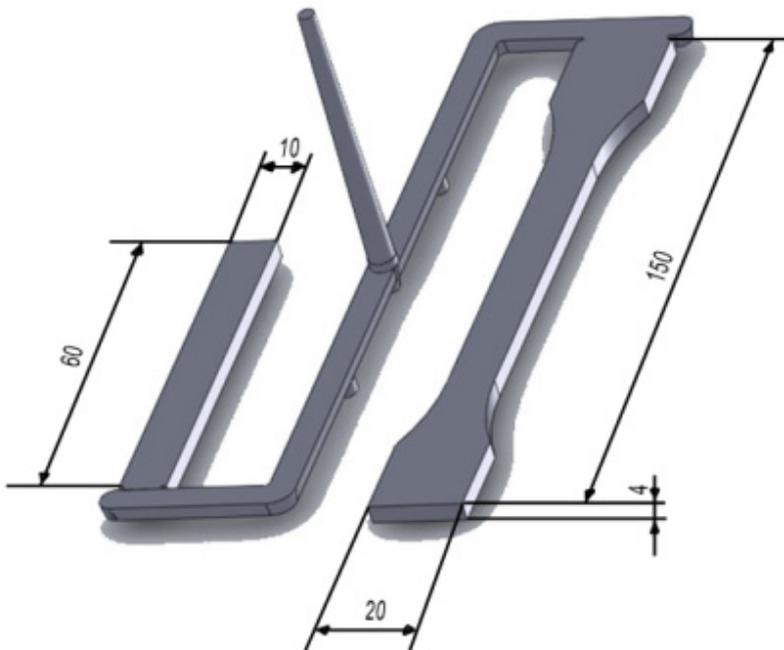


Figura II.3- 68. Probetas inyectadas para la realización de los ensayos mecánicos.

### 3.2.4 Análisis térmicos (MFI, DSC, TGA)

Los ensayos del índice de fluidez (MFI) se han obtenido con un plastómetro de extrusión de Ats Faar S.p.A, Vignate, Italia, equipado con una cámara de calentamiento donde la granza mezclada se introdujo para ser elevada a las temperaturas de 200 °C y 220 °C. Después del tiempo necesario para la completa fusión del material, este fue forzado a pasar por el capilar mediante la aplicación de 5 y 10 Kg de peso.

Los análisis de calorimetría se han llevado a cabo utilizando el equipo DSC Mettler-Toledo 821 de Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza. Las muestras usadas tenían un rango de peso entre 6 y 7 mg. Se ha realizado un primer calentamiento (30 °C – 120 °C a 5 °C·min<sup>-1</sup>) seguido de un proceso de enfriamiento (120 °C – 75 °C a 5 °C·min<sup>-1</sup>) para eliminar el historial térmico, y finalmente se ha realizado un segundo calentamiento (75 °C – 120 °C a 5 °C·min<sup>-1</sup>). Los valores de la T<sub>g</sub> se determinaron a partir del segundo proceso de calentamiento. Los ensayos se realizaron con una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 30 ml·min<sup>-1</sup>.

Los análisis termogravimétricos se han realizado utilizando el equipo TGA/SDTA 851 de Mettler-Toledo Inc, Schwerzenbach, Suiza, calentando las muestras desde 30 °C de temperatura inicial hasta 600 °C de temperatura final a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Las muestras pesaban aproximadamente 7 mg aproximadamente. Los ensayos se realizaron con una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 ml·min<sup>-1</sup>.

### 3.2.5 Análisis FTIR

Las medidas obtenidas mediante los análisis FTIR (espectroscopía por infrarrojos mediante la transformada de Fourier) han sido realizadas utilizando el espectrómetro Perkin–Elmer Spectrum BX de Perkin–Elmer España, S.L., Madrid España. Para realizar el análisis, se obtuvieron láminas con suficiente transparencia mediante disolución con tolueno y con su posterior secado para eliminar los restos de disolvente. Para mejora la precisión, se realizaron cien barridos a la resolución de 4 cm<sup>-1</sup> para cada muestra.

### 3.2.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se ha realizado el análisis morfológico de la superficie de las fracturas de las mezclas utilizando un equipo SEM (microscopio electrónico de barrido). Exactamente el JEOL JSM-6300 de Jeol, Peabody, USA, utilizando un acelerador de voltaje de 15 kV. Previo a la observación, las muestras fueron recubiertas con una capa de oro de 5 a 7 nm en condiciones de vacío.

### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1 Sistema ABS-HIPS

Las propiedades mecánicas de los materiales son fundamentales para su uso en algunas aplicaciones en particular. Los ensayos de tracción e impacto son extremadamente importantes porque permiten entender propiedades como la resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y la energía absorbida durante el impacto.

En el estudio del sistema binario ABS - HIPS, el gráfico de la Figura II.3- 69 muestra la tensión de rotura a la tracción de los materiales vírgenes (ABS y HIPS) y de su mezcla al 50 %, en la que se observa una evolución lineal de los valores, donde la mezcla al 50 % toma valores comprendidos entre el ABS virgen y el HIPS virgen.

Sin embargo, los valores del alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto de la mezcla al 50 % son muy bajos; incluso menores que los del material virgen.

Mientras que los valores de resistencia a la tracción indican una cierta compatibilidad de los componentes, las propiedades relativas a la ductilidad muestran lo contrario, que dicha mezcla es incompatible, Figura II.3- 70.

Brennan, (Brennan et al., 2002) en su trabajo describe este comportamiento sobre las propiedades de las mezclas obtenidas de la recuperación de materiales de desecho de los sectores eléctricos y electrónicos; formados principalmente por ABS y HIPS.

El análisis de la superficie de rotura puede aportar información relevante de los valores obtenidos de la caracterización mecánica. La observación de la sección de la rotura de los materiales vírgenes (ABS y HIPS) y el de la mezcla al 50 %, indica algunas diferencias en el proceso de rotura. En primer lugar, ambos materiales vírgenes presentan una sección de rotura completamente perpendicular al esfuerzo aplicado, en cambio la grieta de la mezcla de ABS y HIPS avanza en primer instante en forma de abanico inclinado para avanzar posteriormente de forma perpendicular a las tensiones, Figura II.3- 71.

Las características superficiales tras el proceso de rotura permite entender con más facilidad el comportamiento mecánico del material ensayado; este proceso de rotura incluye tanto el inicio de la grieta como el proceso de avance de esta.

Del mismo modo, la sección de rotura de la mezcla ABS - HIPS después del ensayo de impacto muestra un avance de la grieta ondulado, no presentando signos de deformación plástica en la superficie de la rotura obtenida. Por el contrario, tanto el ABS virgen como el HIPS virgen presentan un avance de grieta lineal, Figura II.3- 72.

El estudio de las muestras mediante micrografías mediante SEM indica falta de interacción entre ambas fases, Figura II.3- 73. La razón de la pérdida de las propiedades mecánicas de ductilidad puede ser debida a una distribución heterogénea de los dos materiales a lo largo de la sección de la pieza inyectada.

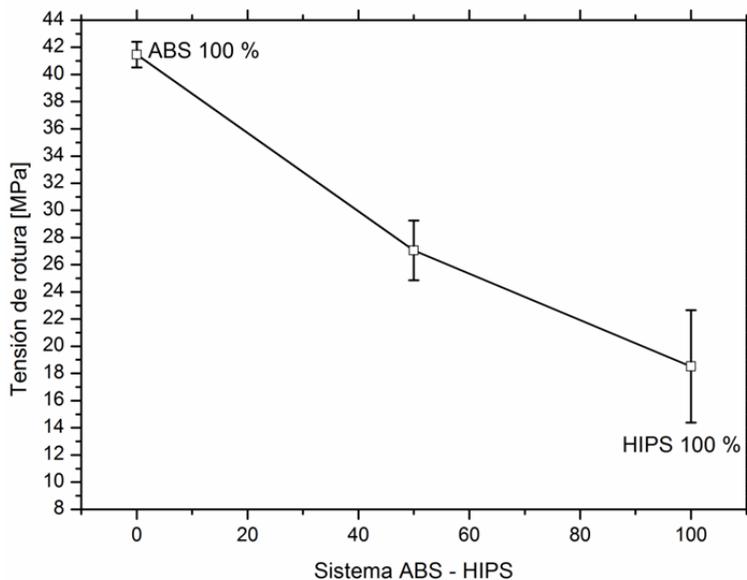


Figura II.3- 69. Representación gráfica de la tensión de rotura del sistema ABS-HIPS.

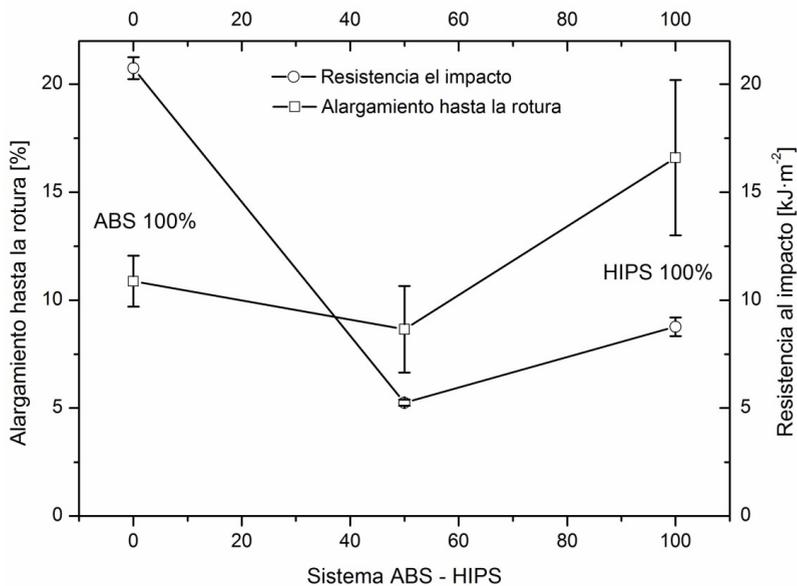
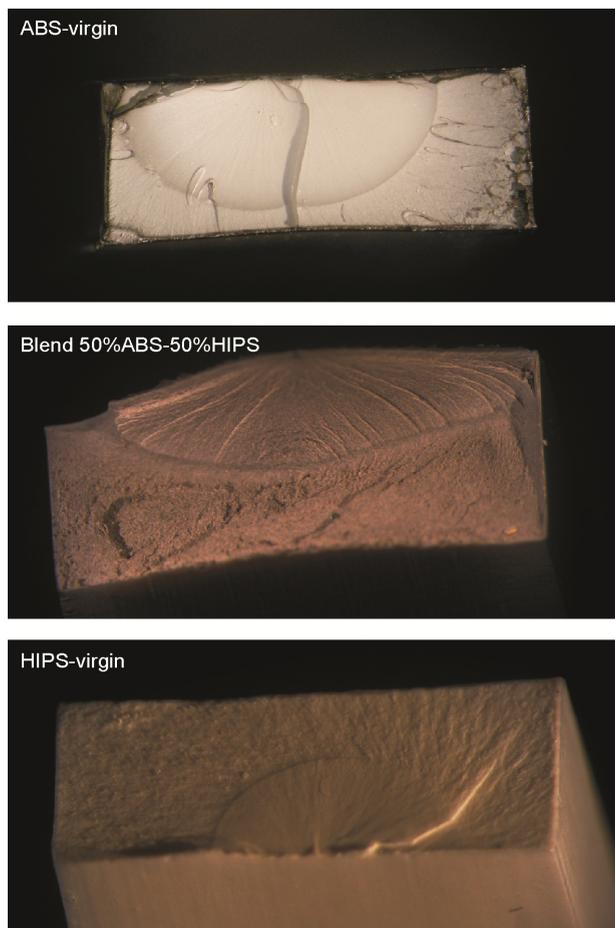


Figura II.3- 70. Variación del alargamiento a la rotura y resistencia al impacto del sistema ABS-HIPS.



**Figura II.3- 71. Micrografías de las secciones de fractura obtenidas tras el ensayo de tracción de las diversas muestras.**

La espectroscopia por infrarrojos es una técnica extremadamente sensible la cual nos permite identificar cualquier polímero a través de las bandas de absorción del infrarrojo. La Figura II.3- 74 muestra el espectro IR del ABS, del HIPS y la mezcla ABS - HIPS. El ABS y el HIPS tienen una estructura muy similar y no se puede observar diferencias significativas entre ambos espectros IR, a excepción de la presencia de un pico correspondiente al enlace Carbono – Nitrógeno (CN), alrededor de  $2238\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con Bai (Bai et al., 2007a) y Karahaliou (Karahaliou and Tarantili, 2009c), este pico es indicativo de la presencia de la cantidad de Acrilonitrilo en el ABS.

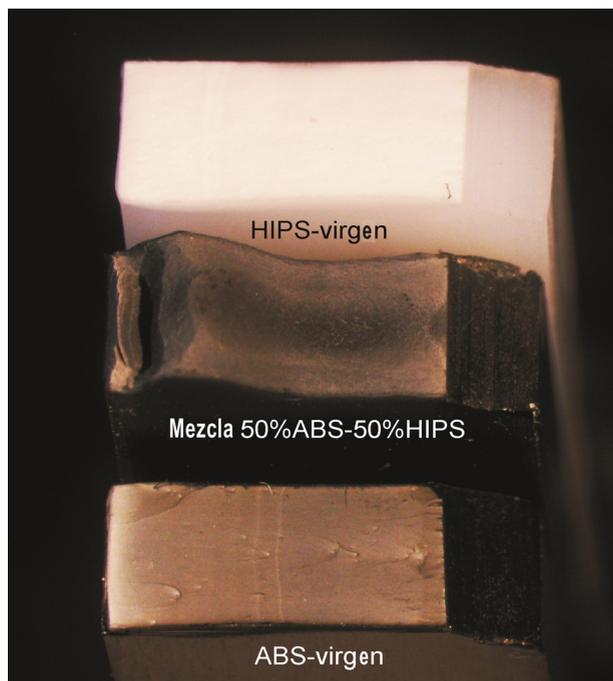


Figura II.3- 72. Micrografías de las secciones obtenidas tras un ensayo de impacto.

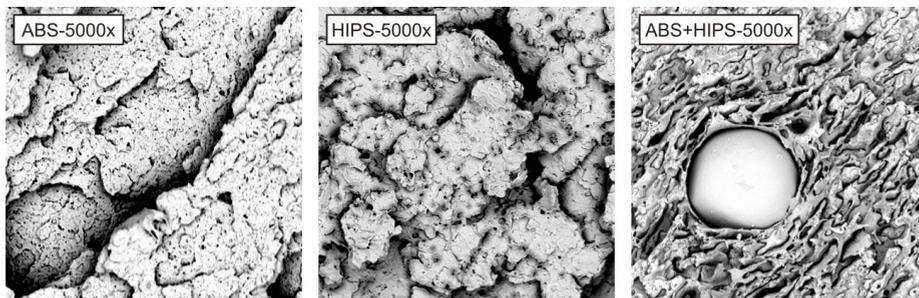


Figura II.3- 73. Micrografías de las secciones obtenidas tras un ensayo de impacto a 5000x.

A partir de la relación de las áreas de picos característicos,  $2238\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CN}$ ),  $1603\text{ cm}^{-1}$  (anillo bencénico) y  $966\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) es posible conocer la distribución de la mezcla por toda la superficie.

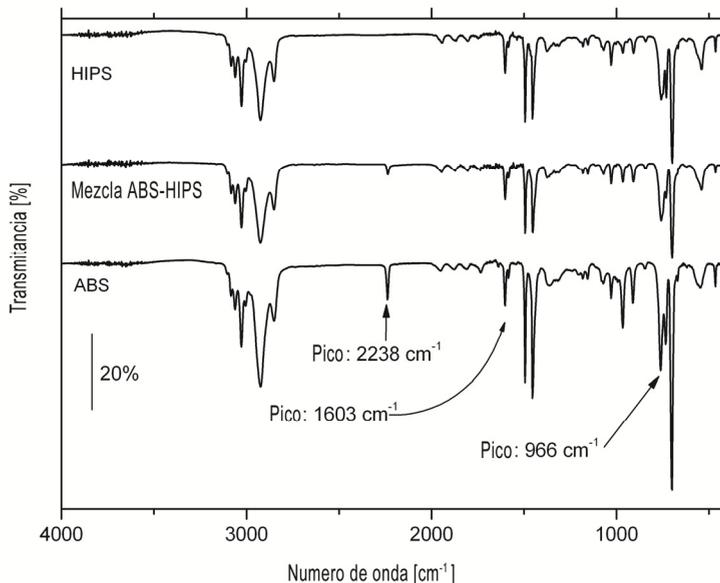


Figura II.3- 74. Espectro FTIR del ABS, del HIPS and de la mezcla ABS-HIPS.

La **Tabla II.3- 33** muestra la relación entre las áreas de distintas bandas de absorción. Se puede observar como la relación de dichas áreas es distinta para la cara externa y para la cara interna de las muestras analizadas. Este resultado indica una distribución heterogénea a lo largo de la superficie de rotura de la mezcla causante de una pérdida de ductilidad en el material.

Tabla II.3- 33. Relación entre áreas de bandas de absorción.

Material	761/966		761/2238	
	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
ABS	7,3	0,01	12,84	0,17
HIPS	23,04	0,11	-	-
Mezcla (ABS-HIPS)	12,70	0,37	36,87	0,19
Mezcla (ABS-HIPS) externo	11,93	0,14	32,33	0,35
Mezcla (ABS-HIPS) interno	14,15	0,28	40,57	0,57

De este estudio se observa que en la parte interior de las probetas hay más ABS (por la presencia de más cantidad de Nitrilos) y por la parte exterior más HIPS (por la menor cantidad de Nitrilos). Este resultado es lógico ya que el material con mayor fluidez tiende a rodear al de menor fluidez.

La caracterización mecánica es de elevada importancia para la posterior aplicación del material polimérico, pero no hay que olvidar que existen otras propiedades como la viscosidad de gran importancia a la hora de transformar los materiales poliméricos. El índice de fluidez permite obtener de forma rápida y sencilla la fluidez de un polímero a través del uso de un plastómetro de extrusión.

La Figura II.3- 75 muestra el valor de fluidez del sistema ABS – HIPS. Las condiciones de ensayo de los materiales vírgenes se realizaron de diferente manera, para el caso del HIPS la normativa indica el uso de 200 °C y 5 kg de peso, por otro lado, el ABS requiere de 220 °C y 10 kg de peso. Dadas estas condiciones se ha ensayado tanto los materiales vírgenes como la mezcla de estudio en ambas condiciones. El valor del índice de fluidez de la mezcla queda ubicado entre los valores de fluidez del ABS y del HIPS virgen tanto para las condiciones de ensayo del ABS como en las condiciones de ensayo del HIPS. Hasta aquí, se puede concluir que las condiciones de proceso efectivas para la mezcla estarían comprendidas entre las de los materiales vírgenes.

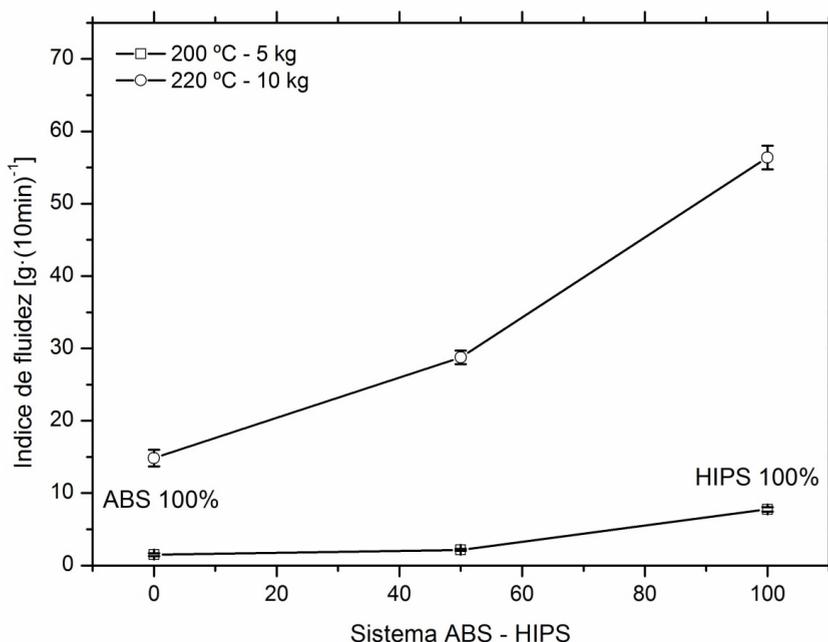


Figura II.3- 75. Valores del índice de fluidez del sistema ABS – HIPS.

El estudio de la compatibilidad de la mezcla de polímeros también se basa en el estudio del cambio de las medidas de la temperatura de transición vítrea obtenidas con el DSC. Los valores de la  $T_g$  obtenidas ha sido de 106,00 °C para el ABS y 91,96 °C para el HIPS, valores usuales para esta tipo de polímeros. Pero la mezcla de ABS-HIPS al 50 % en peso tiene dos transiciones claramente diferenciadas, la primera de ellas corresponde a la  $T_g$  de la fase HIPS y la segunda corresponde a la  $T_g$  de la fase de ABS. Este comportamiento conduce a la conclusión de que los dos polímeros no son compatibles, Figura II.3- 76.

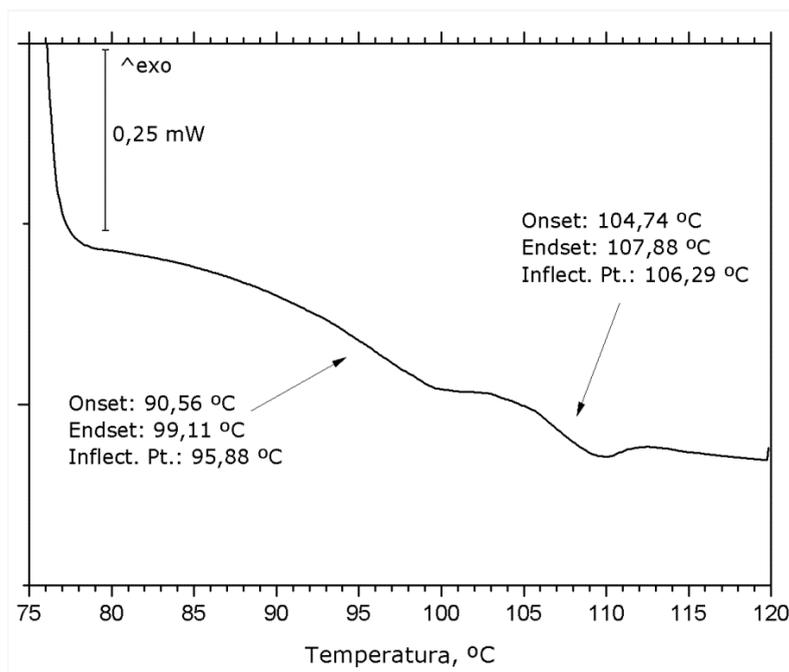
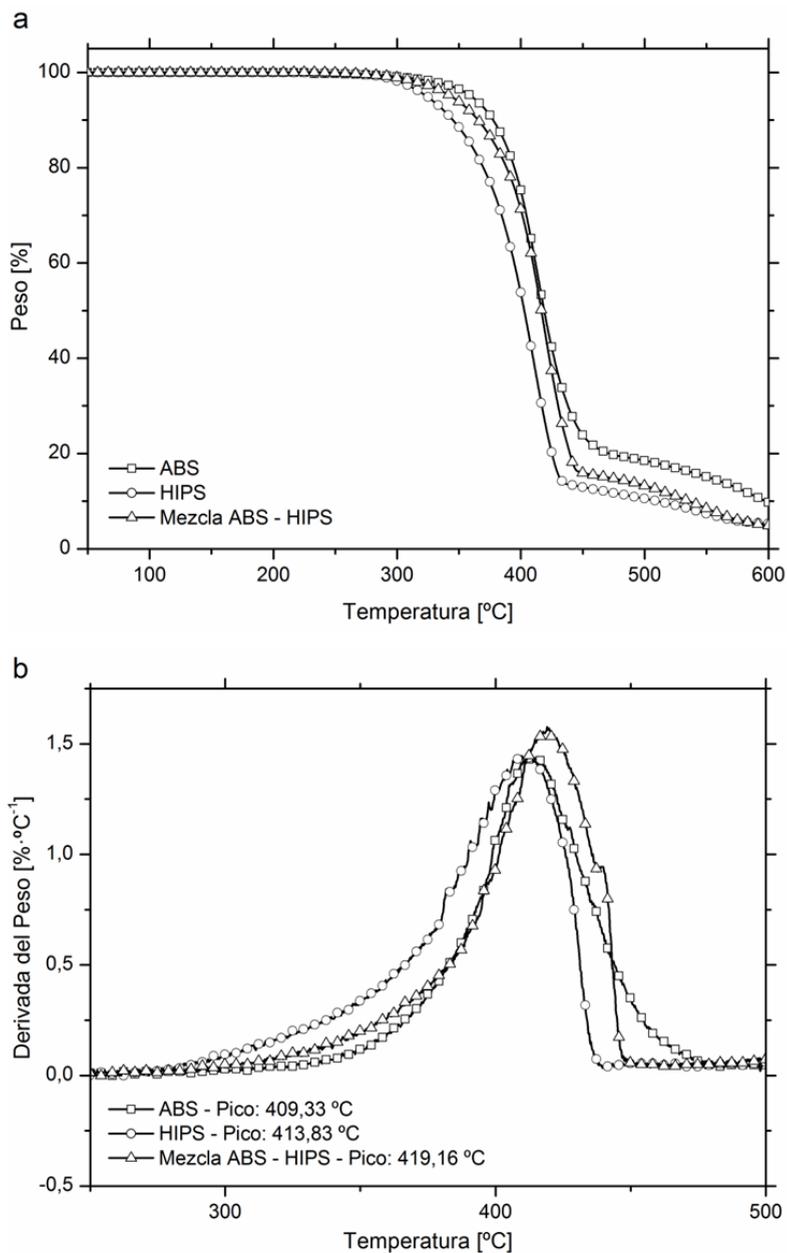


Figura II.3- 76. DSC de la mezcla ABS - HIPS

Finalmente, la termogravimetría permite, entre otras cosas, determinar la estabilidad térmica. En este caso, el proceso de descomposición es muy similar entre todos los materiales, Figura II.3- 77a, pero los datos DTG, Figura II.3- 77b muestran la velocidad de descomposición máxima de ABS-HIPS mezcla (419.16 °C).

Aunque inicialmente la tensión de rotura de la mezcla presente un valor intermedio, el resto de propiedades mecánicas (alargamiento a la rotura y resistencia al impacto) descienden y por lo tanto limitan el campo de aplicación de dicha mezcla.



**Figura II.3- 77. Análisis TG correspondiente a la degradación térmica del ABS, HIPS y mezcla ABS-HIPS al 50 %.**

### 3.3.2 Sistema ABS – HIPS – SEBS

Tras los resultados obtenidos de la mezcla de ABS – HIPS, se analiza la influencia de la adición de Styrene-Ethylene-Buthylene-Styrene (SEBS) a fin de mejorar básicamente la ductilidad de la mezcla.

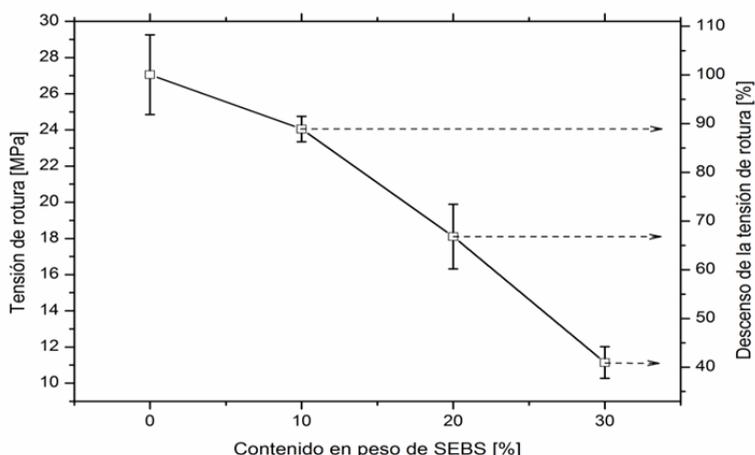
Según Jiang (Jiang et al., 2007), Rek (Rek et al., 2008), Jazani (Jazani et al., 2009), Jelcic (Jelcic et al., 2010) y Jazani (Jazani et al., 2010) el SEBS se ha utilizado como un elemento para lograr la compatibilidad entre los polímeros, a menudo con resultados excelentes, por lo tanto, a priori, la opción de utilizar el SEBS en el sistema ABS – HIPS es buena.

La incorporación de un nuevo elemento en la mezcla puede provocar dos efectos: el nuevo polímero en sí puede actuar como interfase entre los polímero de la mezcla inicial y así conseguir mejorar de forma general las propiedades iniciales o también puede tener un efecto totalmente contrario provocando la pérdida generalizada de propiedades por falta de interacción entre los componentes del sistema inicial.

Antes de realizar cualquier mezcla se plantea la siguiente hipótesis de trabajo:

Según Agari et al (Agari et al., 2006)., HIPS es compatible con SEBS, y el ABS es compatible con SEBS, entonces hay la probabilidad de que el SEBS actúe como agente compatibilizador entre el ABS y el HIPS.

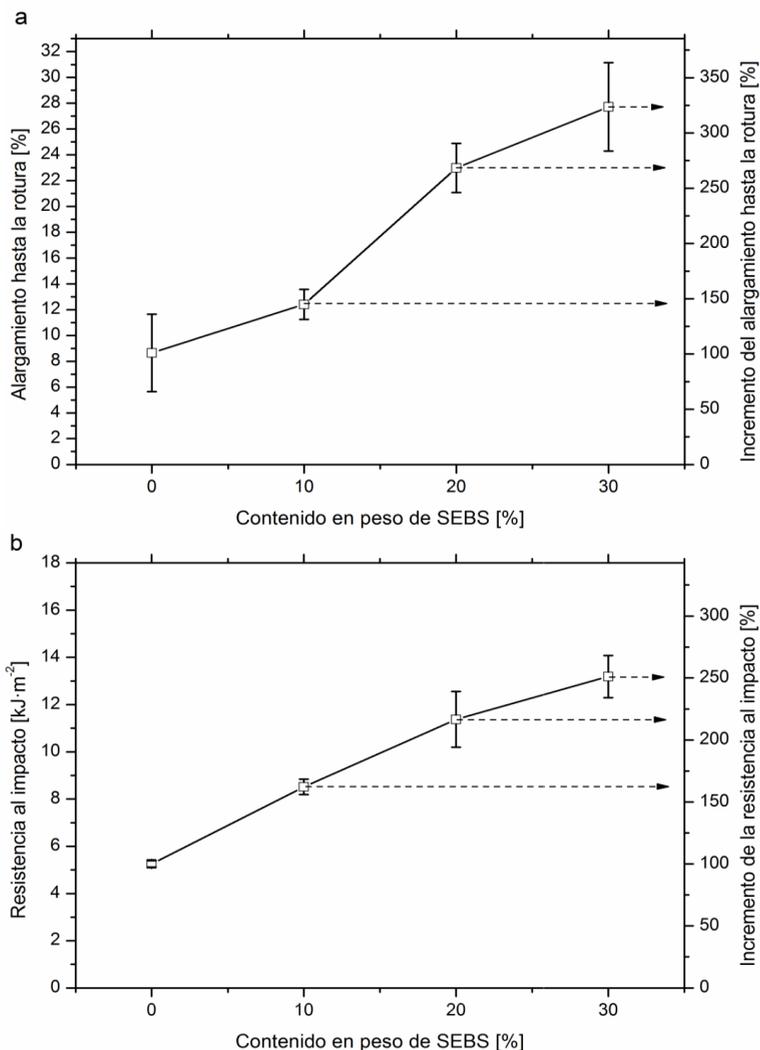
El carácter elástico del SEBS debe aportar ductilidad al sistema ABS – HIPS. Uno de los primeros efectos que se puede observar en la Figura II.3- 78 es un descenso de la tensión de rotura a medida que aumenta la presencia de SEBS. Este descenso es más suave para un contenido del 10 %, ya que posteriormente el descenso se agudiza y se produce un descenso del 60 % de la tensión de rotura para un 30 % de SEBS.



**Figura II.3- 78. Resistencia a la tracción del sistema ABS – HIPS en función del contenido de SEBS.**

A pesar de la pérdida de la tensión de rotura, la recuperación del alargamiento a la rotura y la energía de impacto compensan dicha pérdida, Figura II.3- 79.

Analizando de forma conjunta los resultados obtenidos por la adición de SEBS en la mezcla de ABS – HIPS el porcentaje más idóneo es el 10 % de SEBS ya que sólo supone una pérdida del 10 % respecto la tensión de rotura, pero dicho porcentaje supone un incremento del alargamiento a la rotura y de la energía de impacto del 50 % respecto el valor de la mezcla sin SEBS.



**Figura II.3- 79. Variación del alargamiento a la rotura y resistencia al impacto para el sistema ABS - HIPS en función del contenido de SEBS.**

La respuesta a esta recuperación de la ductilidad se encuentra en el análisis de las secciones de rotura, donde la incorporación de SEBS a la mezcla ABS – HIPS provoca un cambio radical de la superficie de rotura. Donde inicialmente se observaba una zona de cierta rugosidad, la adición de SEBS provoca la aparición de una cima que aumenta en tamaño a medida que aumenta el porcentaje de SEBS. La presencia de esta cima indica la capacidad de deformación plástica que recupera la mezcla en presencia de SEBS, Figura II.3- 80.

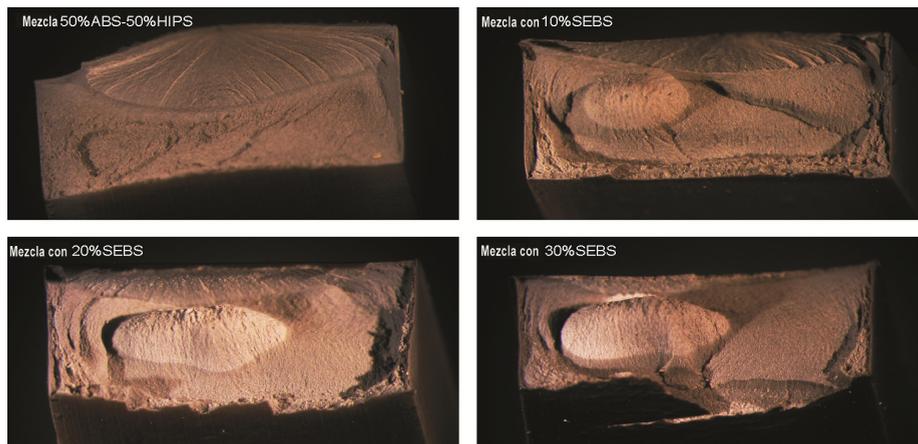


Figura II.3- 80. Micrografías de la superficie de rotura tras el ensayo de tracción en función del contenido en SEBS.

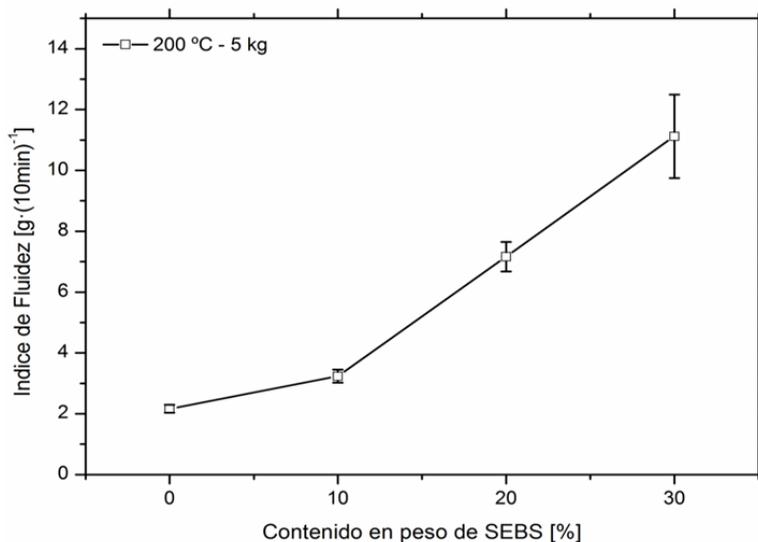
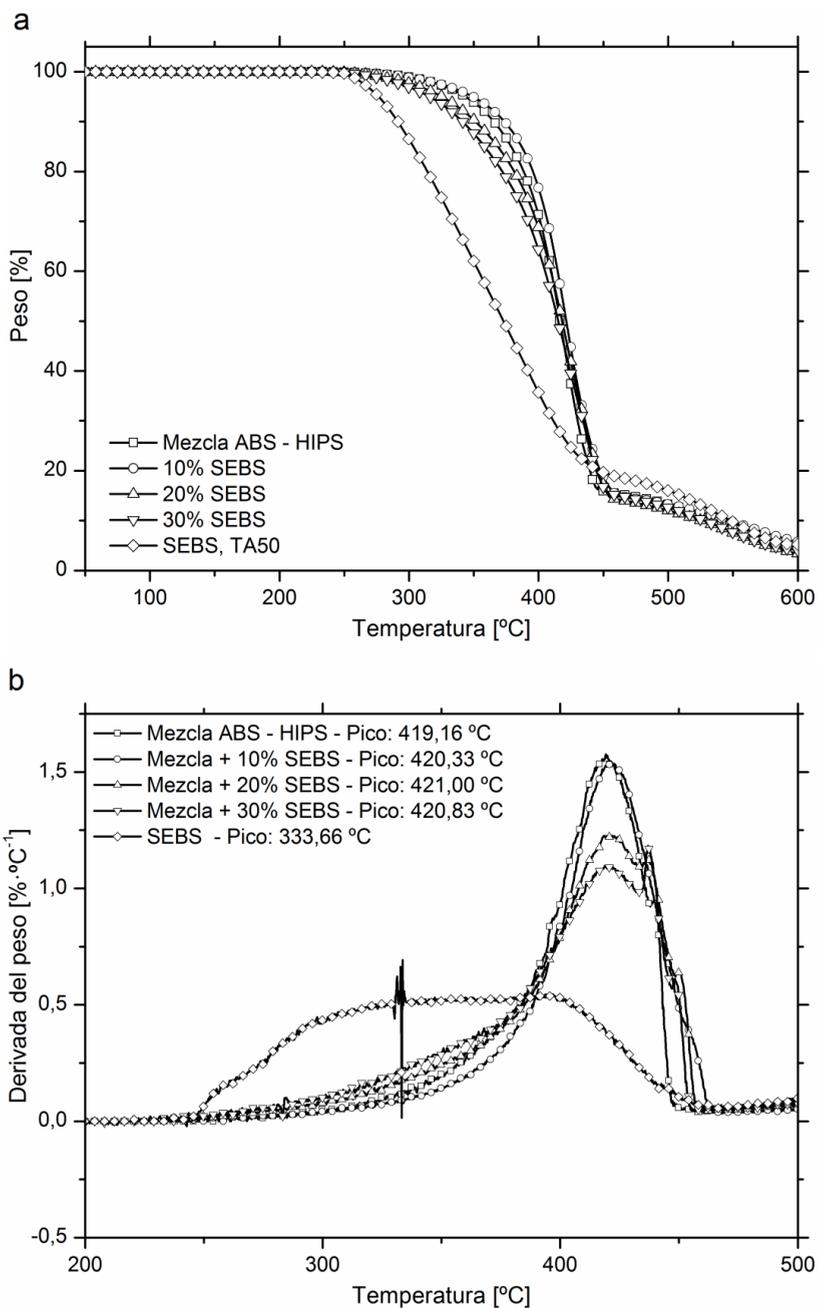


Figura II.3- 81. Índice de fluidez de las mezclas (ABS – HIPS) en función del contenido de SEBS.



**Figura II.3- 82. Curvas termogravimétricas y DTG, de las mezclas de ABS-HIPS-SEBS y SEBS virgen.**

Por otro lado, a fin de completar la caracterización de las mezclas ternarias, se midió el MFI de todas las mezclas. La elevada fluidez del SEBS ( $194,88 \pm 13 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$   $200 \text{ }^\circ\text{C} - 5 \text{ kg}$ ) provoca un incremento de la fluidez de las mezclas en presencia de este. Este incremento en los valores de fluidez es muy interesante porque reduce considerablemente el consumo energético en el proceso de transformación de dichas mezclas, Figura II.3- 81.

Finalmente, el proceso de degradación producido en un solo paso indica la interacción entre los elementos que forman la mezcla ternaria. Podemos observar que el proceso de degradación de las mezclas se encuentra entre el proceso de degradación de la mezcla del 50 % ABS – 50 % HIPS y el SEBS virgen, Figura II.3- 82a. Por otro lado, las curvas DTG no muestran diferencias significativas, incluso el ratio de degradación es muy similar entre todas las muestras, a pesar de utilizar porcentajes altos de SEBS, Figura II.3- 82b.

### 3.4 CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio obtenidos de las probetas inyectadas a partir de la mezcla de ABS-HIPS / ABS-HIPS-SEBS, sugieren que la compatibilidad entre el ABS y el HIPS es una compatibilidad parcial ya que se produce una pérdida importante de propiedades dúctiles en la mezcla del 50 % de ABS y HIPS. El estudio de las superficies de rotura, tanto en los ensayos de tracción como en los de impacto, muestra un avance de grieta distinto al de los materiales vírgenes, indicando una distribución heterogénea de la composición a lo largo de la superficie de rotura.

El uso de una técnica de elevada sensibilidad, como la espectroscopia infrarroja, ha permitido observar diferencias entre la cara externa y la parte interna de las probetas inyectadas corroborando los fenómenos observados en las superficies de rotura.

La adición de SEBS permite recuperar las propiedades dúctiles de la mezcla ABS-HIPS con cierta pérdida de la tensión de rotura. De nuevo, el análisis de las superficies de rotura permite entender con mayor facilidad los resultados obtenidos en la caracterización mecánica ya que se observa un aumento de la deformación plástica a medida que la cantidad de SEBS es mayor. En lo que respecta a la fluidez, la adición de SEBS aporta una ventaja, ya que la fluidez es mayor y este hecho permite bajar las condiciones de proceso con el consecuente ahorro energético que ello supondría. Finalmente, en ambos apartados, la termogravimetría indica un elevado grado de compatibilidad entre los materiales que forman la mezcla. La adición de SEBS provoca un pequeño adelanto de la temperatura de inicio de la degradación de las diversas mezclas, aunque es de resaltar como el ratio de degradación se mantiene prácticamente constante incluso cuando se adiciona un 30 % de SEBS.

### 3.5 AGRADECIMIENTOS

A la Subdirección de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universidad Politécnica de Valencia por la ayuda concedida al proyecto: "Ternario investigación de sistemas aplicada a los materiales poliméricos para la mejora de estireno residuos", Ref.: 20091056 dentro del programa de los primeros proyectos de investigación (PAID 06-09) donde se enmarca este trabajo.

### 3.6 REFERENCIAS

- Agari, Y., Yamamoto, T., Nomura, R., 2006. Preparation and properties of polystyrene/SEBS blends with compositional gradients in their sheet direction. *Macromolecular Symposia* 242, 1-4.
- Bai, X., Isaac, D.H., Smith, K., 2007. Reprocessing Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Plastics: Structure-Property Relationships. *Polym Eng Sci* 47, 120-130.
- Brennan, L.B., Isaac, D.H., Arnold, J.C., 2002. Recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene and High-Impact Polystyrene from Waste Computer Equipment. *Journal of Applied Polymer Science* 86, 572 - 578.
- Cataño, L., Albano, C., Karam, A., Perera, R., Silva, P., 2007. Thermal Stability Evaluation of PA6/LLDPE/SEBS-g-DEM Blends. *Macromolecular Symposia* 257, 147 - 157.
- Dawson, R.B., Landry, S.D., 2005. Recyclability of Flame Retardant HIPS, PC/ABS, and PPO/HIPS used in Electrical and Electronic Equipment. *International Symposium on Electronics and the Environment*, 77 - 82.
- Equiza, N., Yave, W., Quijada, R., Yazdani-Pedram, M., 2007. Use of SEBS/EPR and SBR/EPR as Binary Compatibilizers for PE/PP/PS/HIPS Blends: A Work Oriented to the Recycling of Thermoplastic Wastes. *Macromolecular Materials and Engineering* 292, 1001 - 1011.
- Hosseini, S.M., Madaeni, S.S., Khodabakhshi, A.R., 2010. Preparation and Characterization of ABS/HIPS Heterogeneous Anion Exchange Membrane Filled with Activated Carbon. *Journal of Applied Polymer Science* 118, 3371-3383.
- Jazani, O.M., Arefazar, A., Beheshty, M.H., 2010. Study on the effect of processing conditions on the mechanical properties of PP/PC/SEBS ternary blends using Taguchi experimental analysis. *e-Polymers* 117, 1 - 14.
- Jazani, O.M., Arefazar, A., Saeb, M.R., Ghaemi, A., 2009. Evaluation of Mechanical Properties of Polypropylene/Polycarbonate/SEBS Ternary Polymer Blends Using Taguchi Experimental Analysis. *Journal of Applied Polymer Science* 116, 2312-2319.
- Jelcic, Z., Vranjes, N., Rek, V., 2010. Long-Range Processing Correlation and Morphological Fractality of Compatibilized Blends of PS/HDPE/SEBS Block Copolymer. *Macromolecular Symposia* 290, 1-14.
- Jiang, G.J., Wu, H., Guo, S.Y., 2007. A study on compatibility and properties of POE/PS/SEBS ternary blends. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics* 46, 533-545.
- Karahaliou, E.K., Tarantili, P.A., 2009. Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. *Polym Eng Sci* 49, 2269-2275.
- Meireles, C.D.S., Filho, G.R., de Assuncao, R.M.N., Zeni, M., Mello, K., 2007. Blend compatibility of waste materials-cellulose-acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science* 104, 909 - 914.
- Olabisi, O., 1981. Interpretations of Polymer-Polymer Miscibility. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 181, 83-CHED.
- Rejewski, P., Kijenski, J., 2010. Waste Polymers - An available and perspective raw materials for recycling processes. *Polimery* 55, 711-717.

- Rek, V., Vranjes, N., Slouf, M., Fortelny, I., Jelcic, Z., 2008. Morphology and properties of SEBS block copolymer compatibilized PS/HDPE blends. *Journal of Elastomers and Plastics* 40, 237-251.
- Weber, M., 2001. Polymer blends: Materials with versatile properties. *Macromolecular Symposia* 163, 235-250.

## 4 ARTÍCULO 4. INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE ESTIRENO-ETILENO/BUTADIENO-ESTIRENO (SEBS) EN MEZCLAS DE ACRILONITRILÓ-BUTADIENO-ESTIRENO Y POLIETILENO (ABS / LDPE).

*M. A. Peydró, F. Parres, R. Navarro, S. Sánchez-Caballero*

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, Universitat Politècnica de València (Campus de Alcoy),

Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n 03801 Alcoy, España

### **Article history:**

Received 23-JAN-2013

Accepted 23-JUN- 2013

Available online 10-JUL-2013

Polymer Engineering & Science, Volume 54, Issue 6, 1313-1324, MAY, 2014.

DOI: 10.1002/pen.23680

Esta es la versión en español del pre-peer del artículo siguiente: “Styrene-Ethylene/Butadiene-Styrene (SEBS) in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene and Polyethylene (ABS / LDPE) blends”, que ha sido publicado en forma definitiva en:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23680/abstract>

## **RESUMEN**

El presente trabajo analiza la influencia del Estireno-Etileno/Butadieno-Estireno (SEBS) sobre mezclas de dos grados (natural y negro) de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) y Polietileno de baja densidad (LDPE). En primer lugar se ha preparado mezclas de ABS y LDPE en diferentes porcentajes 1, 2, 4 y 8 % en peso a una temperatura de 220 °C. Posteriormente, se ha analizado el efecto del SEBS sobre la mezcla de ABS – LDPE mediante la adición de 1, 2, 4, 8 % de SEBS.

Las diferentes mezclas han sido caracterizadas mecánica, reológica, óptica y dimensionalmente para evaluar como los diferentes porcentajes de LDPE y SEBS modifican las propiedades del ABS.

Los resultados muestran como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, alargamiento y resistencia al impacto disminuyen linealmente conforme aumenta la cantidad de LDPE para ambos ABS (Natural y Negro). La incorporación de SEBS al ABS con LDPE provoca la recuperación de los valores de alargamiento y resistencia al

impacto siendo próximos a los del ABS virgen, en cambio la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad han decrecido ligeramente.

Con respecto a las propiedades reológicas, la presencia de LDPE en el ABS provoca una notable caída de la viscosidad, la cual se ve acentuada con la incorporación del SEBS. Este hecho puede llegar a ser de interés ya que permitiría reducir las temperaturas de proceso.

Con respecto a las propiedades ópticas, aparecen dos efectos opuestos; en primer lugar, aparece cierto blanqueamiento por la introducción del LDPE y en segundo lugar, oscurecimiento y amarilleamiento por el reprocesado de la mezcla. Finalmente, la incorporación de SEBS blanquea el material procesado.

## **PALABRAS CLAVE**

Recuperación, Mezcla, Contaminado, ABS, LDPE, SEBS, Inyección.

## **4.1 INTRODUCCIÓN**

Los materiales reciclados se caracterizan, además de por haber soportado diferentes temperaturas de proceso, por contener frecuentemente una serie de impurezas de distinta procedencia, bien sea por el propio material de partida o bien sea por el proceso de recuperación. El material de estudio de este artículo procede de la recuperación de sistemas de alarma utilizadas en prendas de vestir. Estas alarmas son trituradas con todos los componentes existentes en su interior. Tras un proceso de separación se elimina la gran mayoría de polietileno de baja densidad (LDPE), pero su eliminación completa es prácticamente imposible. En este apartado se va a investigar como la incorporación de SEBS mejora las propiedades del ABS con impurezas de LDPE.

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 a las del material virgen. Una desventaja que poseen los termoplásticos reciclados 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.

La actual crisis económica ha provocado un incremento de la competitividad de las empresas, las cuales han tenido que reducir al máximo los costes de producción tales como el precio de materias primas, la reducción de residuos, la optimización del proceso, 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.

Cuando el intento de recuperación los plásticos procedentes de vertederos en las plantas de selección y separación de plásticos no es técnicamente posible, ni económicamente viable, la alternativa a estos plásticos (normalmente mezclas de PE, PP, PS, PVC, PET, ABS junto con aluminio) es la incineración para obtener energía. En estos casos los estudios como los de Adrados (Adrados et al., 2012) o Brebu (Brebú et al., 2004) con su estudio de mezclas ABS / PE, son interesantes ya que estudian los residuos que se obtienen después de la incineración, en este caso por pirolisis.

Una alternativa a la incineración es la propuesta de Maris (Maris et al., 2012). Los plásticos son generalmente molidos y generan mezclas complejas, difíciles de clasificar. Además es difícil alcanzar un alto grado de pureza con los procesos físico-químicos existentes. Una opción son los procesos automatizados de clasificación utilizando espectroscopía de infrarrojo, pero se limitan a materiales oscuros. Maris propone agregar marcadores a los materiales vírgenes para permitir la identificación y la clasificación rápida al final de su vida útil, usando espectrometría de fluorescencia UV como técnica de identificación. Maris demuestra que la adición de marcadores en matrices de polímero no modifica sus propiedades mecánicas con porcentajes inferiores a 250 ppm.

Otra alternativa es buscar compatibilizadores para estos plásticos que son incompatibles, como el caso del ABS y el LDPE. Son diversos los autores que han utilizado compatibilizadores para mejorar el comportamiento de mezclas. Así, Tasdemir utilizó styrene-butadiene-styrene (SBS) (Tasdemir, 2004) y styrene-isopren-styrene (SIS) (Tasdemir and Karatop, 2006) en sus mezclas de ABS/PC. El SBS y el SIS son materiales muy aparecidos al SEBS, pero no se encuentran estudios que utilicen la incorporación de SEBS en polímeros reciclados para recuperar sus propiedades. Li (Li et al., 2010), estudió mezclas de PPO/PA con SEBS-g-MA y ABS-g-MA y Yin (Yin et al., 2007), estudió mezclas de PC/SAN con SEBS.

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. Su principal ventaja es su buena relación entre precio y propiedades que presenta, aunque la presencia de una fase de polibutadieno conlleva ciertos problemas cuando es sometido a ciclos de procesado, bien sea por inyección o extrusión. El ABS posee un campo de aplicación amplio donde en muchas ocasiones se busca un aspecto superficial excelente.

Oliveira (Oliveira et al., 2006) analiza el brillo y la topografía de la superficie de placas de ABS relacionándolas con la influencia de los parámetros de moldeo por inyección, demostrando que el acabado superficial y la apariencia de piezas moldeadas por inyección es altamente dependiente de la textura y de la rugosidad de la superficie del molde, pero también de la presión de compactación. Así, Oliveira establece que para obtener el mejor acabado superficial, es necesario reproducir las condiciones que disminuyan la viscosidad y evitar que la capa fría se deforme durante el llenado del molde. Estas dos condiciones se producen cuando: la temperatura de la masa fundida,

la temperatura del molde, la velocidad de flujo y la presión de mantenimiento se establecen en sus máximos. En el caso del ABS Oliveira, para obtener las mejores superficies en pieza, utilizó temperaturas de inyección de 260 °C, temperaturas del molde de 80 °C, velocidades de flujo de 60 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup> y presiones de compactación de 0.9 MPa (en máquina). Además, Oliveira también demostró claramente que es la temperatura del molde el parámetro más relevante entre todos los estudiados para la obtención de brillo superficial. En el caso de superficies de molde muy brillantes, la alta temperatura de molde produce piezas con brillo alto. Pero, para superficies mates ocurre lo contrario, la alta temperatura de molde produce piezas con menos brillo.

Por otra parte Salari (Salari and Ranjbar, 2008), Tiganis (Tiganis et al., 2002), Arostregui (Arostregui et al., 2006) y Karahaliou (Karahaliou and Tarantili, 2009a, b) analizan el amarilleamiento y oscurecimiento del ABS por efecto de procesos de termo-oxidación.

Otro de los factores que pueden influir sobre la calidad superficial de un polímero es la presencia de impurezas, ya que estas pueden provocar ráfagas superficiales por la incompatibilidad entre ambos polímeros.

El objetivo del presente trabajo es la recuperación de dos grados de ABS (Natural y Negro) en presencia de impurezas de LDPE, mediante la incorporación de SEBS, analizando propiedades mecánicas, reológicas, ópticas y dimensionales.

## 4.2 EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Material

Los materiales utilizados en este estudio son productos comerciales; dos grados de ABS Terluran GP 22® (natural y negro) (BASF, Ludwigshafen, Alemania), LDPE ALCUDIA® PE063/A® (Repsol, Madrid España) y SEBS Megol TA 50® (Applicazioni Plastiche Industriali, Mussolente, Italia). El motivo por el cual se han utilizado dos grados de ABS es para observar cómo afecta la incorporación de LDPE y posteriormente del SEBS a la calidad superficial en cuanto al cambio de color. En la tabla 1 aparecen las propiedades más importantes para su selección.

Tabla II.4- 34. Materiales utilizados en el estudio.

Material	Descripción	Densidad, Kg·m <sup>-3</sup>	Índice de fluidez, cm <sup>3</sup> ·10 min <sup>-1</sup>	Fuente
ABS	Terluran GP 22	1040	19 (220 °C, 10 Kg)	BASF
LDPE	ALCUDIA PE063/A	920	4 (190 °C, 2.16kg)	Repsol
SEBS	Megol TA 50	890	-	A P I

#### 4.2.2 Preparación de las muestras

Las mezclas de ABS y LDPE se prepararon mediante una extrusora convencional de doble husillo a una temperatura de 220 °C. Se obtuvieron 4 mezclas con porcentajes en peso de 1, 2, 4 y 8 % de LDPE para los dos grados de ABS (natural y negro). Previamente al proceso de extrusión, el ABS virgen se secó a 80 °C durante 4 horas en un deshumidificador MDEU1/10 de Industrial y Comercial Marse S.L.®, Barcelona España.

Por otro lado, las mezclas de ABS + LDPE con SEBS se obtuvieron mediante extrusión a la misma temperatura de 220 °C y variando el porcentaje de SEBS (1, 2, 4 y 8 % en peso).

Todas la muestras de estudio, las probetas planas para el estudio óptico y dimensional y las probetas para la caracterización mecánica, se han obtenido con una inyectora convencional Meteor 270/75 de Mateu & Solé® Barcelona, España, a la temperatura de inyección de 240 °C. Al igual que en el proceso de extrusión, el material se secó a 80 °C durante 4 horas.

#### 4.2.3 Caracterización mecánica

Las propiedades de las distintas muestras 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, 10 mm de ancho y 4 mm de espesor, fueron ensayadas a 25 °C y 50 % de humedad relativa usando una velocidad de tracción de 50 mm·min<sup>-1</sup> con una célula de 5 KN. Se ensayaron un mínimo de diez probetas, para cada material y se calcularon la media y la desviación típica del alargamiento a la rotura y la tensión de rotura.

El ensayo de impacto se ha realizado 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 se ha determinado usando el durómetro Shore (Instruments J. Bot S.A. ®, Barcelona, España) con la escala D siguiendo la Norma ISO 868.

#### 4.2.4 Caracterización reológica

El análisis reológico de todos los materiales se ha desarrollado utilizando el reómetro capilar ThermoHaake Rheoflizer MT® de ThermoHaake (Dieselstr – Karlsruhe, Alemania). La temperatura utilizada en el reómetro ha sido 240 °C para el ABS, el LDPE y sus mezclas. En cambio, para el SEBS ha sido de 180 °C y 200 °C debido a su baja viscosidad. Las velocidades de cizalla se han estudiado en el rango de 100 s<sup>-1</sup> a 10000 s<sup>-1</sup>. Los ensayos se han realizado con boquillas de 10, 20 y 30 mm de longitud y un diámetro de 1 mm. Los ensayos se han realizado siguiendo la norma ISO 11443.

Los valores viscosidad para cada boquilla corresponden a la media de cinco ensayos medidos.

#### 4.2.5 Caracterización óptica

La medida del color se ha realizado con el Colorímetro ColorFlex® de Hunter Associates Laboratory, Inc (Virginia, EEUU). De las diferentes escalas que posee el instrumento se ha utilizado la escala CIE L\*, a\*, b\* y como índice de amarillamiento se ha utilizado el D65/10°. Este instrumento se diseñó para determinar las características de color en el sistema de color CIELAB de acuerdo con las normas UNE 72031:1983 y UNE11664-4:2011. El sistema utiliza tres parámetros para definir el color: el factor de luminancia (L), que mide el cambio de negro (0) a blanco (100), el índice de saturación de color rojo (a), que mide el cambio de color rojo (valores positivos) a verde (valores negativos), y el índice de saturación de color amarillo (b), que mide el cambio de color amarillo (valores positivos) a azul (valores negativos).

#### 4.2.6 Caracterización dimensional

Las probetas planas (Figura II.4- 83) utilizadas en la caracterización óptica y dimensional, con una cavidad del molde de A = 160 mm, B = 60 mm y espesor de 2 mm, se midieron un los micrómetro TESA ® (Renens, Suiza) de rango de medida 150-175 mm y un micrómetro Kalkum Ezquerro ® (Los Fresnos – Haro - La Rioja, España) de rango de medida 50-75 mm, ambos de 0.001 mm de precisión.

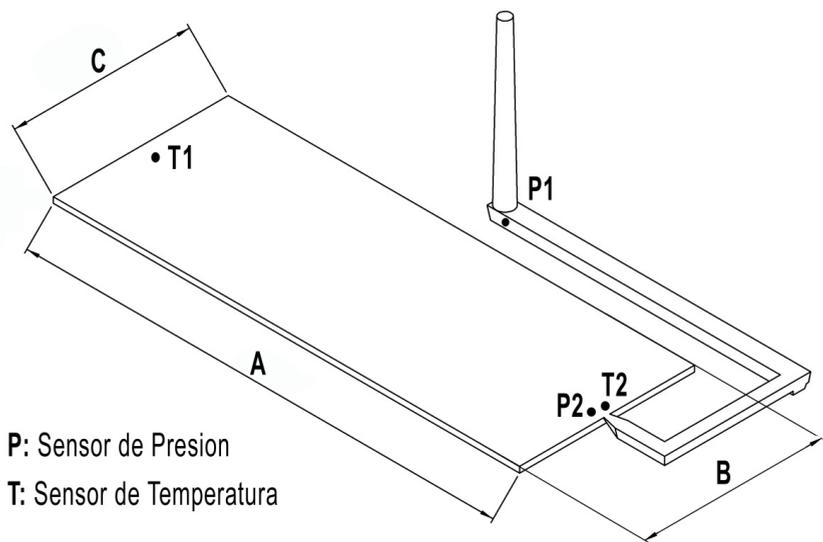


Figura II.4- 83. Geometría de la pieza inyectada.

#### 4.2.7 Otras técnicas

Los análisis de simulación de inyección se calcularon utilizando el software de ingeniería asistida por ordenador Autodesk Moldflow Insight (versión 2012) ®. Los datos de partida han sido unos parámetros de proceso intermedios, como son temperatura de inyección de 240 °C y temperatura de molde de 50 °C.

Los resultados de la simulación del llenado de la cavidad se utilizaron para determinar las mejores condiciones de inyección, obteniendo la velocidad, la presión y tiempos de inyección utilizados en la inyectora. Estos datos han sido la máxima velocidad de flujo ( $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) que no supera la tensión de cizalla máxima (0.3 MPa) y la presión de compactación máxima (73 MPa) que no produce defectos de rebabas.

### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1 Caracterización del ABS con impurezas de LDPE

##### 4.3.1.1 Caracterización mecánica.

Previa a la caracterización de las mezclas es importante conocer las propiedades mecánicas que aparecen en la ficha técnica de cada material. Estos valores permitirán detectar desviaciones respecto a los datos experimentales del estudio, Tabla II.4- 35.

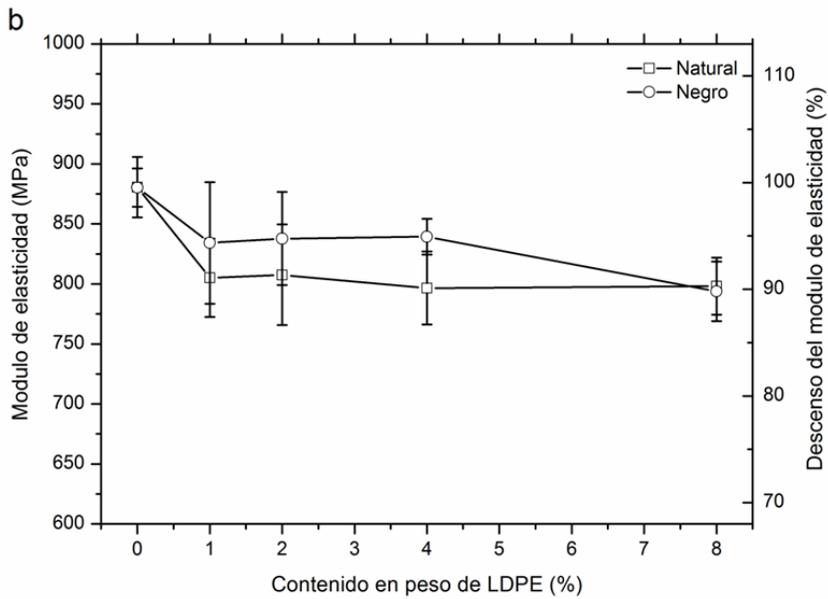
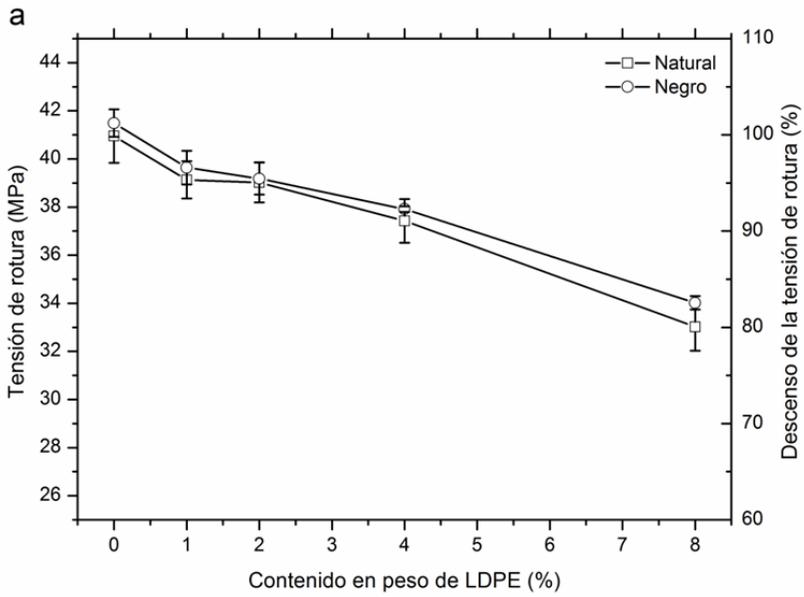
Una de las primeras observaciones que se puede hacer es la similitud de comportamiento entre ambos ABS, es lógico ya que se trata del mismo grado de ABS. Aunque el ABS de color natural posee valores del ensayo de tracción ligeramente inferiores al color negro. Por otro lado, la presencia de LDPE provoca un descenso generalizado de propiedades mecánicas, siendo este descenso más acusado en el alargamiento a la rotura (60 %) y en la energía de impacto (40 %), Figura II.4- 84.

Este mismo comportamiento ya fue observado por Maris en su estudio del mismo tipo de mezcla (Maris et al., 2012).

Tabla II.4- 35. Propiedades mecánicas suministrada por los fabricantes.

Material	Módulo de elasticidad, (MPa)	Tensión de rotura, 23 °C (MPa)	Alargamiento a la rotura, (%)	Resistencia al impacto, ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )
ABS	2300	45,0	10	22
LDPE	-	20,0	200	NR
SEBS	2,3	6,7	650	NR

NR: No Rompe



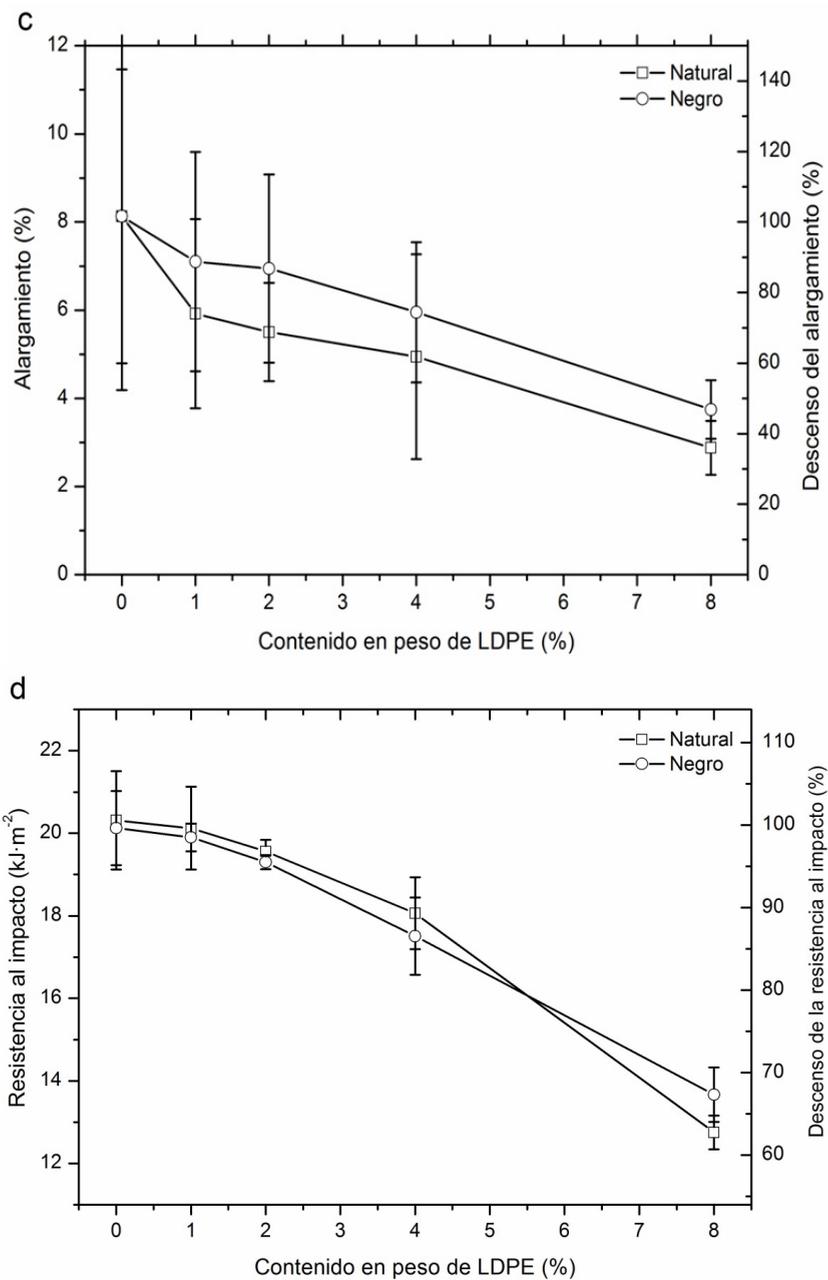


Figura II.4- 84. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS con LDPE para los dos grados (Natural y Negro).

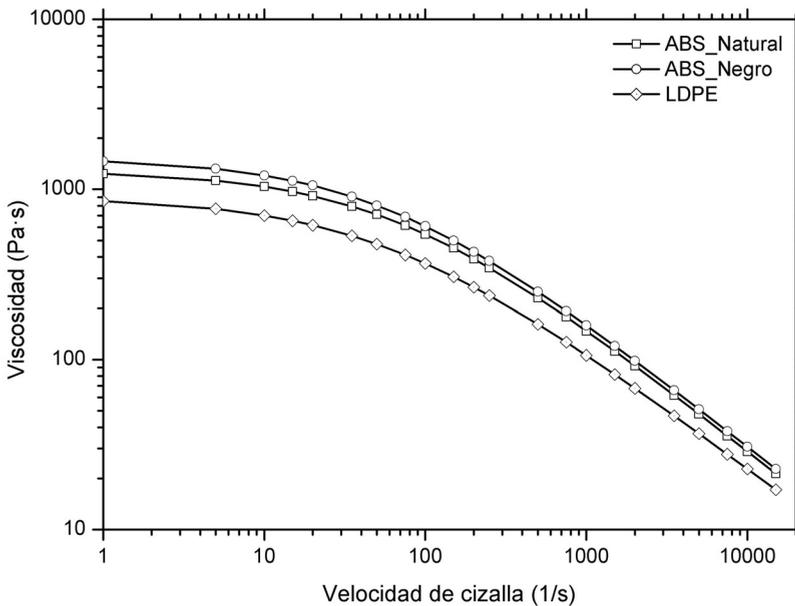
**4.3.1.2 Caracterización reológica.**

Una de las propiedades fundamentales en el procesado de los polímeros es su comportamiento reológico, ya que a partir de éste, se conocen los parámetros que marcan una correcta inyección o extrusión del polímero.

Para la caracterización reológica de los materiales vírgenes y mezclados se ha utilizado la reología capilar ya que este equipo incluye velocidades de cizalla similares a las que aparecen en el proceso de inyección. La presión obtenida y la velocidad del pistón utilizadas en el reómetro se convirtieron en la tensión de cizalla ( $\tau$ ) y la velocidad de cizalla ( $\gamma$ ), utilizando las correcciones de Bagley y Rabinowitsch respectivamente. La viscosidad es calculada con el cociente entre la tensión de cizalla y la velocidad de cizalla, ecuación (1).

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \tag{1}$$

Se han utilizado tres boquillas, como indica la norma, obteniendo tres curvas de viscosidad para cada material. Con la utilización del programa informático MathCad 2001® por iteración, se ha calculado una única curva para cada material. En la Figura II.4- 85 aparecen las curvas de viscosidad de los materiales vírgenes empleados. En esta figura se puede observar la mínima diferencia entre los dos grados de ABS. También se puede observar como el LDPE tiene menor viscosidad.



**Figura II.4- 85. Viscosidad de los materiales vírgenes.**

En la Figura II.4- 86 se puede observar la viscosidad del ABS virgen y como la incorporación de LDPE provoca una caída lineal de ésta conforme aumenta el porcentaje de LDPE. Este descenso de la viscosidad es producida por la menor viscosidad del LDPE con respecto al ABS, por la incompatibilidad de estos dos termoplásticos y porque el LDPE, menos viscoso, se desplaza hacia la pared caliente y provoca un mejor deslizamiento del material por la boquilla.

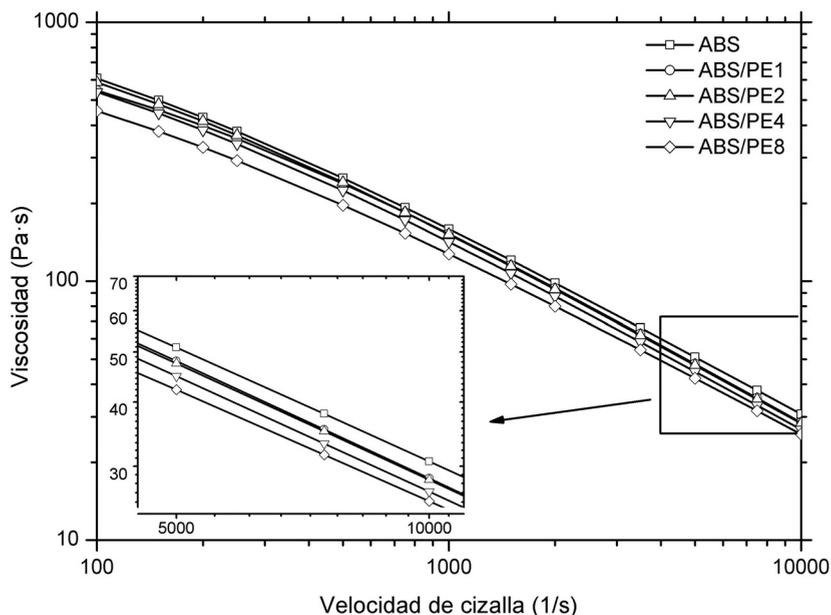


Figura II.4- 86. Curvas reológicas del ABS y las mezclas con PE.

#### 4.3.1.3 Caracterización óptica

La calidad superficial es de vital importancia cuando se trata de piezas visibles, ya que a pesar de presentar buenas propiedades mecánicas pueden transmitir al usuario que se trata de un material de baja calidad.

Uno de los inconvenientes que presentan los polímeros incompatibles es la presencia de ráfagas superficiales, estas son minimizadas al homogeneizar la mezcla. Estudios previos realizados sobre las mezclas ABS – LDPE inyectados directamente mostraron mayor presencia de ráfagas superficiales (Figura II.4- 87) que las muestras extruidas en doble husillo y posteriormente inyectadas (Figura II.4- 88).



Figura II.4- 87. Fotos de las muestras inyectadas

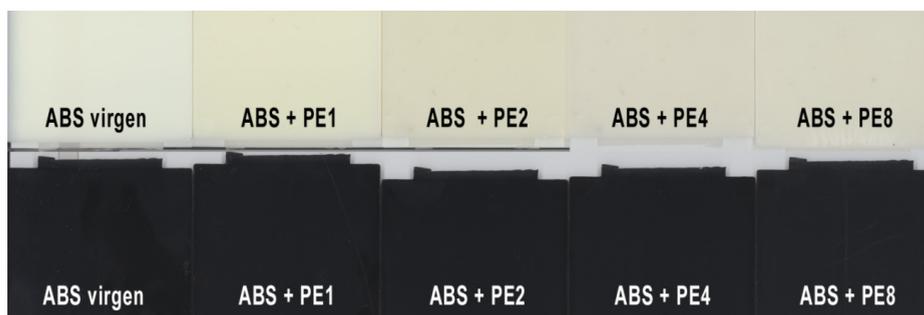


Figura II.4- 88. Fotos de las muestras inyectadas mezcladas por extrusión

En este punto del trabajo se tiene que recordar que el material virgen se ha procesado una vez y que el material mezclado se ha procesado dos veces; una en la extrusora para realizar la mezcla y otra en la inyectora para obtener la probeta.

La incorporación de LDPE en el ABS tiene dos efectos. El primero por el reprocesado del material en la extrusora e inyectora (efecto de oscurecimiento) y el segundo por la propia introducción del LDPE en el ABS (efecto de blanqueamiento). Los cambios de color fueron obtenidos por cromatometría utilizando la escala CIE  $L^* a^* b^*$  cuyos resultados se presentan en la Tabla II.4- 36. El factor de luminancia  $L^*$ , mide (de negro (0) a blanco (100)), el índice de saturación de color rojo (a), mide el cambio de color rojo (+60) a verde (-60), y el índice de saturación de color amarillo (b), mide el cambio de color amarillo (+60) a azul (-60).

La incorporación de LDPE a los dos grados de ABS, Natural y Negro, sólo modifica el factor de luminancia  $L^*$ , que aumenta ligeramente, produciendo que las probetas sean algo más blancas. Los valores de  $a^*$  y  $b^*$  se mantienen muy estables (índices cercanos al valor "0". En el ABS Negro la incorporación de LDPE hace que aumente el valor de  $L^*$  de forma lineal. En cambio para el ABS Natural la incorporación de LDPE incrementa el valor de  $L^*$  para las cantidades de 2, 4 y 8 %. Esto significa que, para la pequeña cantidad de 1% de LDPE, el efecto de oscurecimiento que se produce en el

reprocesado del ABS es más acusado que el efecto de blanqueamiento. Para el resto de cantidades de LDPE el efecto de blanqueamiento es mayor.

**Tabla II.4- 36. Medida del color en la escala CIELab.**

		L*	a*	b*	Yi
	LDPE_V	51,63 ± 2,601	-1,52 ± 1,257	-6,34 ± 2,227	-23,14
NATURAL	ABS_V	78,95 ± 0,026	-3,96 ± 0,029	-0,83 ± 0,075	-5,43
	ABS/PE1	78,55 ± 0,104	-3,12 ± 0,074	3,60 ± 0,260	2,89
	ABS/PE2	79,05 ± 0,059	-2,91 ± 0,010	4,75 ± 0,044	2,80
	ABS/PE4	79,66 ± 0,025	-3,10 ± 0,021	2,44 ± 0,031	2,63
	ABS/PE8	80,16 ± 0,062	-3,32 ± 0,066	2,35 ± 0,176	2,23
		ABS_V	26,66 ± 0,084	0,04 ± 0,124	-0,96 ± 0,101
NEGRO	ABS/PE1	26,87 ± 0,093	0,04 ± 0,112	-1,03 ± 0,065	-5,13
	ABS/PE2	27,09 ± 0,023	0,04 ± 0,109	-1,13 ± 0,142	-5,63
	ABS/PE4	27,33 ± 0,016	0,05 ± 0,062	-1,27 ± 0,050	-6,30
	ABS/PE8	27,79 ± 0,201	-0,03 ± 0,147	-1,55 ± 0,078	-7,81

Otro parámetro medido es el amarillamiento (Yi), Tabla II.4- 36. Los valores positivos indican, la muestra es más amarilla y valores negativos indican que la muestra es más azul.

Para el ABS Natural, también se detecta este efecto de oscurecimiento en el reprocesado, al poder observar como aumenta el valor de Yi desde el valor del ABS virgen a los mezclados. En cambio, al aumentar el porcentaje de LDPE este valor disminuye. Para el grado de ABS Negro se puede observar como también el primer reprocesado hace que este valor suba algo y que la adicción de LDPE al ABS Negro produce un descenso de este valor de forma lineal conforme aumenta la cantidad de LDPE. Se puede observar que el efecto de amarilleamiento por reprocesado en el ABS Negro es menor que en el ABS natural. Sin embargo el efecto de pérdida de amarilleamiento por mezclarlo con LDPE es mayor.

El efecto de oscurecimiento y amarillamiento que se produce en el ABS al ser reprocesado ya es conocido. En los trabajos de Karahaliou (Karahaliou and Tarantili, 2009a, b) se puede observar este mismo comportamiento, en el que solo la variable L\* varia. Este efecto puede obviamente atribuirse a interacciones químicas y

modificaciones producidas durante el proceso de extrusión y es asociada a la formación de productos de oxidación.

**4.3.1.4 Caracterización dimensional.**

El análisis de las contracciones en piezas inyectadas es de elevada importancia, ya que la pieza final debe cumplir con las especificaciones del plano de diseño. Un buen análisis puede prever la contracción que tendrá la pieza para poder así aumentar el tamaño del molde y contrarrestar la contracción. Pero además de la contracción, hay que estudiar también las deformaciones que puede aparecer en las piezas. En el caso, de piezas planas y largas e inyectadas por un extremo debe comprobarse la regularidad del ancho en toda su longitud.

En la Tabla II.4- 37 aparecen las longitudes A, B y C de la Figura II.4- 83 medidas sobre las piezas reales y sobre las obtenidas del simulador. En la tabla se puede observar como las piezas inyectadas con ABS Natural miden algo más que las inyectadas con ABS Negro, sin importar el porcentaje de LDPE y en cualquiera de las tres medidas. Por lo tanto, las piezas inyectadas con ABS Natural tienen algo menos de contracción.

**Tabla II.4- 37. Longitudes medidas en las piezas.**

		Pieza real (mm)				Simulación Moldflow (mm)			
		A	B	C	B-C	A	B	C	B-C
MOLDE		160,000 ± 0,003	60,000 ± 0,003	60,000 ± 0,003	0,000	160,000	60,000	60,000	0,000
NATURAL	ABS_V	159,316 ± 0,014	59,825 ± 0,010	59,725 ± 0,005	0,100	158,947	59,700	59,532	0,168
	ABS/PE1	159,282 ± 0,018	59,812 ± 0,004	59,717 ± 0,006	0,095	158,914	59,690	59,521	0,169
	ABS/PE2	159,276 ± 0,017	59,795 ± 0,004	59,706 ± 0,002	0,089	159,015	59,730	59,555	0,175
	ABS/PE4	159,250 ± 0,011	59,775 ± 0,012	59,669 ± 0,004	0,106	158,872	59,680	59,480	0,200
	ABS/PE8	159,161 ± 0,011	59,738 ± 0,008	59,646 ± 0,016	0,092	158,824	59,660	59,480	0,180
NEGRO	ABS_V	159,255 ± 0,056	59,794 ± 0,008	59,695 ± 0,010	0,099	158,947	59,700	59,532	0,168
	ABS/PE1	159,237 ± 0,022	59,787 ± 0,008	59,679 ± 0,010	0,108	158,914	59,690	59,521	0,169
	ABS/PE2	159,216 ± 0,020	59,778 ± 0,008	59,648 ± 0,008	0,130	159,015	59,730	59,555	0,175
	ABS/PE4	159,173 ± 0,009	59,752 ± 0,014	59,630 ± 0,009	0,122	158,872	59,680	59,480	0,200
	ABS/PE8	159,149 ± 0,018	59,718 ± 0,012	59,612 ± 0,011	0,106	158,824	59,660	59,480	0,180

En este estudio, la contracción se ha calculado usando la siguiente formula:

$$S = \left( \frac{L_{cavidad} - L_{pieza}}{L_{cavidad}} \right) \times 100 \tag{2}$$

En la Figura II.4- 89a (contracción de las piezas reales) se puede observar más fácilmente este comportamiento. Pero lo realmente importante es que la contracción aumenta conforme aumenta el porcentaje de LDPE en la mezcla. De esta manera, las piezas con mayor contenido de LDPE presentan una menor dimensión. Este resultado es lógico ya que, el ABS tiene menos contracción (0,3 a 0,9 %) que el LDPE (1,5 a 3,5 %), (Fuente BASF y Moldflow).

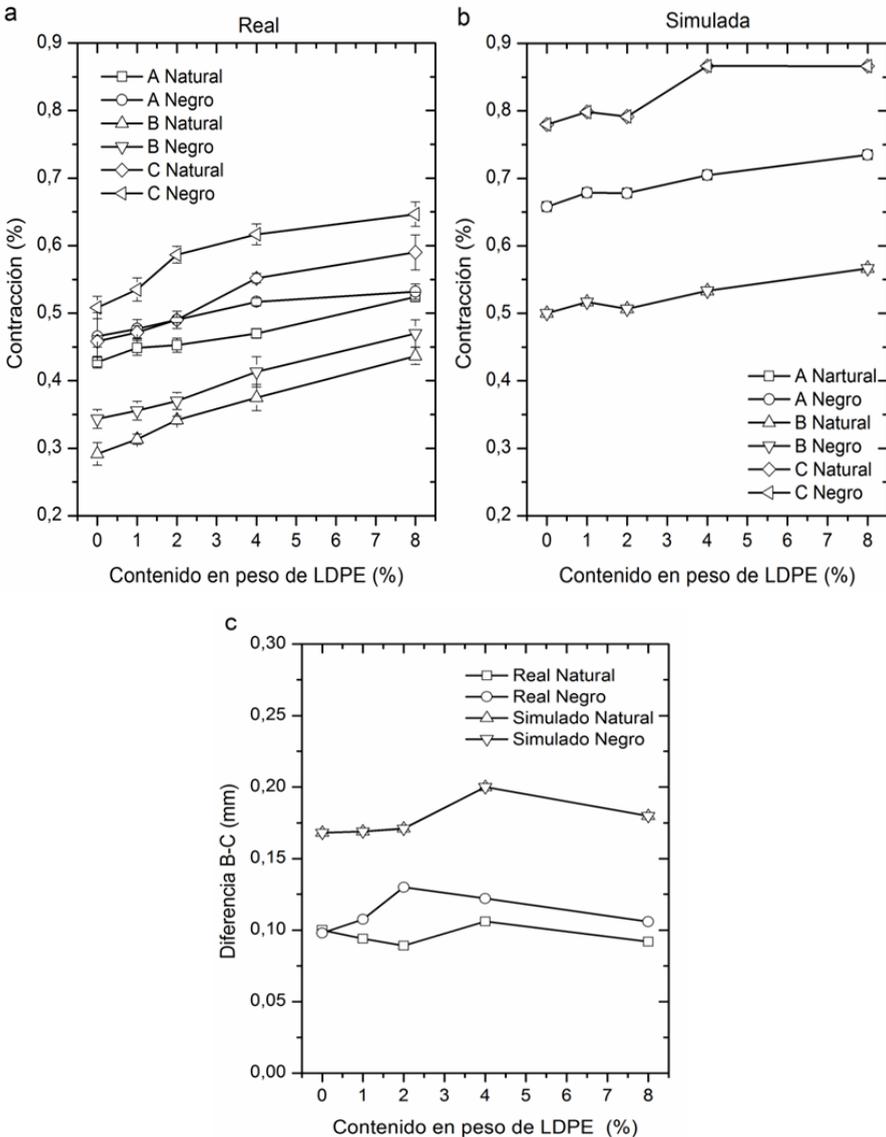


Figura II.4- 89. Contracción del ABS mezclado con LDPE.

Al comparar los resultados experimentales con los obtenidos de la simulación se puede observar como los datos de simulación ya preveían un aumento de la contracción con el aumento de LDPE en la mezcla, aunque dicha contracción no ha sido tan acusada, (Figura II.4- 89 a y b).

Este mismo comportamiento ya fue observado por otros autores, (Chang and Faison, 2001). Chang no solo observó contracciones, sino que los valores experimentales no coincidían con los obtenidos mediante programas de simulación.

Otro aspecto a tener en cuenta en la inyección de piezas es el paralelismo entre la zona de inyección y el extremo opuesto. Este control es posible a través de la diferencia entre el valor B (cerca del punto de inyección) y el valor C (extremo opuesto). En la Figura II.4- 89c se muestra la diferencia B – C. En ella se puede observar que la diferencia no supera las 13 centésimas de milímetro y que la cantidad de LDPE no afecta a esta diferencia.

Otros autores como Shen (Shen et al., 2007) o Tang (Tang et al., 2007) además estudiaron la contracción a diferente temperatura y obtuvieron como resultado que a más temperatura se producía más contracción y a más presión de compactación se producía menos contracción.

### **4.3.1.5 Parámetros de proceso utilizados en simulación y presiones usadas en simulación e inyección.**

El uso de software de simulación está cada vez más extendido. Gracias a él se puede predecir si la pieza final tendrá tensiones internas, que limitarían su uso, así como la contracción final de la pieza o selección de la máquina mediante la fuerza de cierre, entre otros datos. También la simulación de inyección ayuda a seleccionar los parámetros de proceso más óptimos que se utilizarán para introducirlos en la inyectora.

A continuación se va a explicar la metodología utilizada para la simulación con Autodesk Moldflow Insight (2012) ®, del material virgen. Para los otros materiales la metodología es idéntica.

El primer paso es realizar la simulación del llenado. Se realizan varias simulaciones a distintos tiempos de inyección, hasta llegar a la que proporciona mejores condiciones de inyección. En la Tabla II.4- 38 aparecen los resultados de los procesos de simulación en la fase de llenado para poder compararlos.

Al analizar la Tabla II.4- 38, podemos observar que la simulación 1ª y 2ª exceden del límite de tensión de cizalla que especifica el fabricante (0,3 MPa), por lo que se descartan. De las simulaciones 3ª y 4ª, es la 3ª la que presenta la fuerza de cierre, la presión de inyección y la máxima diferencia de temperatura del frente de avance menor. Así pues, se fijó el tiempo de llenado en 1,5 segundos.

El segundo paso es la simulación de la compactación. En el presente estudio, antes de nada, se habían realizado unas inyecciones en máquina con material virgen para

observar los límites de esta. Se detectó que había que bajar la presión de compactación al 80 % de la presión máxima alcanzada en el llenado. Si no se hacía así el molde se abría, con la consecuente aparición de rebabas en la pieza. Se fijó el Switch-over al 95 % de la carrera.

**Tabla II.4- 38. Resultados del proceso de simulación.**

<b>Simulaciones</b>	<b>1º</b>	<b>2ª</b>	<b>3ª</b>	<b>4ª</b>
Temperatura de inyección (°C)	240	240	240	240
Tiempo de inyección hasta Switch-over (s)	0,5	1,0	1,5	2,0
Fuerza de cierre de máquina máxima (toneladas)	19,13	19,33	20,56	21,68
Presión de inyección máxima (MPa)	91,44	88,67	91,60	93,75
Velocidad de cizalla alcanzada por el 95 % de datos (1/s)	8040	5021	3335	2103
Tensión de cizalla alcanzada por el 95 % de datos (Pa)	0,35	0,31	0,28	0,27
Temperatura alcanzada por el 95 % de datos (°C)	256,6	255,8	255,1	255,1
Máxima diferencia de Temp. del frente de avance (°C)	1,0	2,6	3,9	4,3

El tercer paso es simular el enfriamiento. Del simulador se obtiene que en el instante 11,5 segundos (correspondiente a una compactación de 10 segundos) la temperatura del punto de entrada está por debajo de los 105 °C (temperatura de transición vítrea) y por lo tanto, el material no se puede compactar más.

También se obtiene que a los 16,5 segundos, la pieza también se encuentra por debajo de los 85 °C (temperatura de expulsión) y puede extraerse la pieza. Esto proporciona un tiempo de enfriamiento de 5 segundos.

Los resultados de los parámetros de salida del simulador se encuentran en la Tabla II.4- 39. Estos datos se utilizan como datos de entrada de la máquina de inyección para realizar los ensayos. El tiempo de expulsión de la pieza se incluye en el tiempo de abrir y cerrar molde.

La caída de viscosidad de las mezclas de ABS con los diferentes porcentajes de PEBD, también se ve reflejada en la caída de las presiones de inyección. Así en la Tabla II.4- 39 se puede observar como la presión máxima alcanzada en el llenado va disminuyendo conforme aumenta el porcentaje de LDPE.

Además del descenso de la presión necesaria para inyectar las piezas, la incorporación de 8 % de LDPE, ha provocado que el bebedero se rompa al extraerlo de la máquina. Como solución se ha tenido que bajar al 70 % la presión de compactación.

Tabla II.4- 39. Parámetros introducidos y obtenidos en la inyectora

<b>Parámetros obtenidos del simulador</b>					
Material	ABS_V	ABS/ PE1	ABS/ PE2	ABS/ PE4	ABS/ PE8
Presión máxima alcanzada en el llenado (MPa)	91,51	88,32	88,26	84,28	78,93
Fuerza de cierre (Toneladas)	52,39	51,66	51,05	48,13	38,37

<b>Parámetros introducidos en la inyectora</b>					
Tiempo de llenado (s)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tiempo de compactación (s)	10	10	10	10	10
Tiempo de molde cerrado (s)	5	5	5	5	5
Tiempo de abrir y cerrar molde (s)	5	5	5	5	5
Tiempo de ciclo total (s)	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5

<b>Parámetros obtenidos en la inyectora</b>					
Carga de pieza llena al 100% (dm)	325	325	325	325	325
Carga hasta swich-over; 95% (dm)	309	309	309	309	309
Colchón (dm)	100	100	100	100	100
Distancia de succión (dm)	0	0	0	0	0
Carga total (dm)	409	409	409	409	409
Velocidad del pistón (%)	19	19	18	18	18
Presión máxima alcanzada en el llenado (bar)	118	120	113	112	100
Presión de remanencia en porcentaje sobre la máxima alcanzada en el llenado (%)	80	80	80	80	70
Presión de remanencia (bar)	92	91	93	85	73
Offset del grupo de inyección	1610	1610	1610	1610	1610
Temperatura del molde (°C)	50	50	50	50	50

De los parámetros obtenidos en la inyectora que aparece en la Tabla II.4- 39, la “Presión máxima alcanzada en el llenado” es realmente la presión del circuito hidráulico de la inyectora. Estos datos son interesantes porque, aunque no se pueda comparar directamente con los valores de presión en del simulador, la variación de estos valores refleja la variación de presión en el molde. Para poder compararlos hay que tener en cuenta que la relación de compresión entre el husillo de la inyectora y el circuito de aceite es de 10/1 y que la inyectora tiene unas pérdidas de presión. De esta manera, los valores de la tabla expresados en bares son comparables con los obtenidos en el simulador en MPa.

Así, la variación de la presión del circuito hidráulico en la fase de llenado “Presión máxima alcanzada en el llenado” entre el material virgen y la mezcla con 8 % PEBD pasa de 118 bares a 100 bares (caída del 15 %), y la caída de esa presión en simulación pasa de 91,51 MPa a 78,93 MPa, obteniéndose una caída del 14 %, muy parecida a la del circuito hidráulico.

Como conclusión, la presencia de pequeñas cantidades de LDPE en el ABS disminuye las propiedades mecánicas, disminuye notablemente la viscosidad y aumenta ligeramente la contracción de las piezas.

#### **4.3.2 Influencia de la adición de SEBS sobre las propiedades del ABS con impurezas.**

Una vez se ha estudiado como la presencia de LDPE en el ABS reduce sus propiedades mecánicas y modifica las otras, en este apartado se va a investigar que influencia presenta la adición de SEBS sobre mezclas de ABS – LDPE. Para el presente estudio se ha optado por el caso más desfavorable, ABS + 8 % de LDPE.

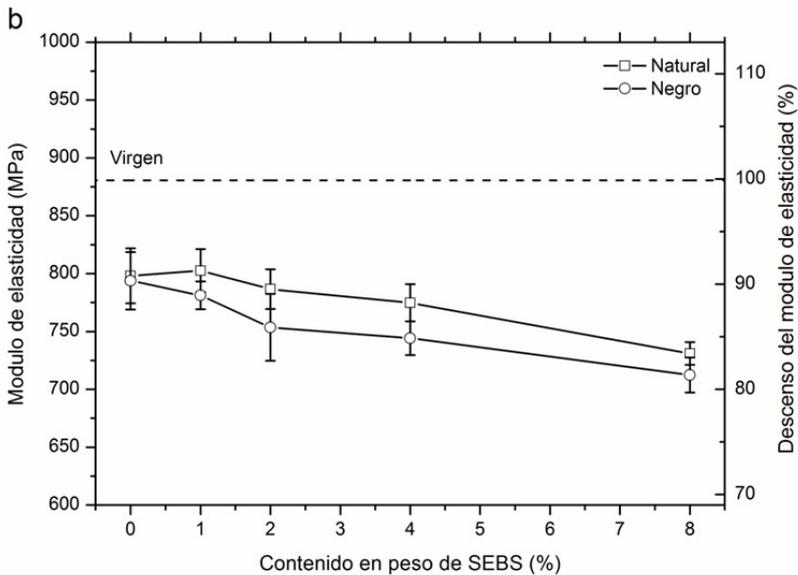
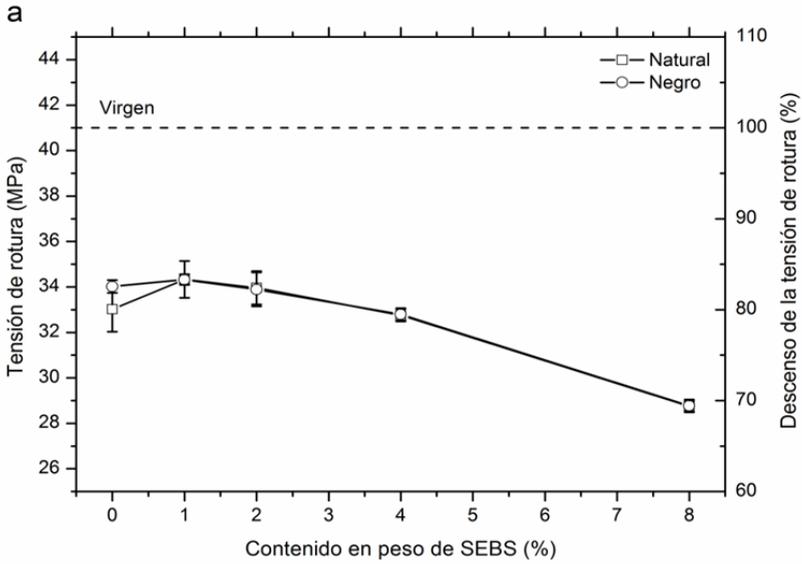
##### **4.3.2.1 Caracterización mecánica.**

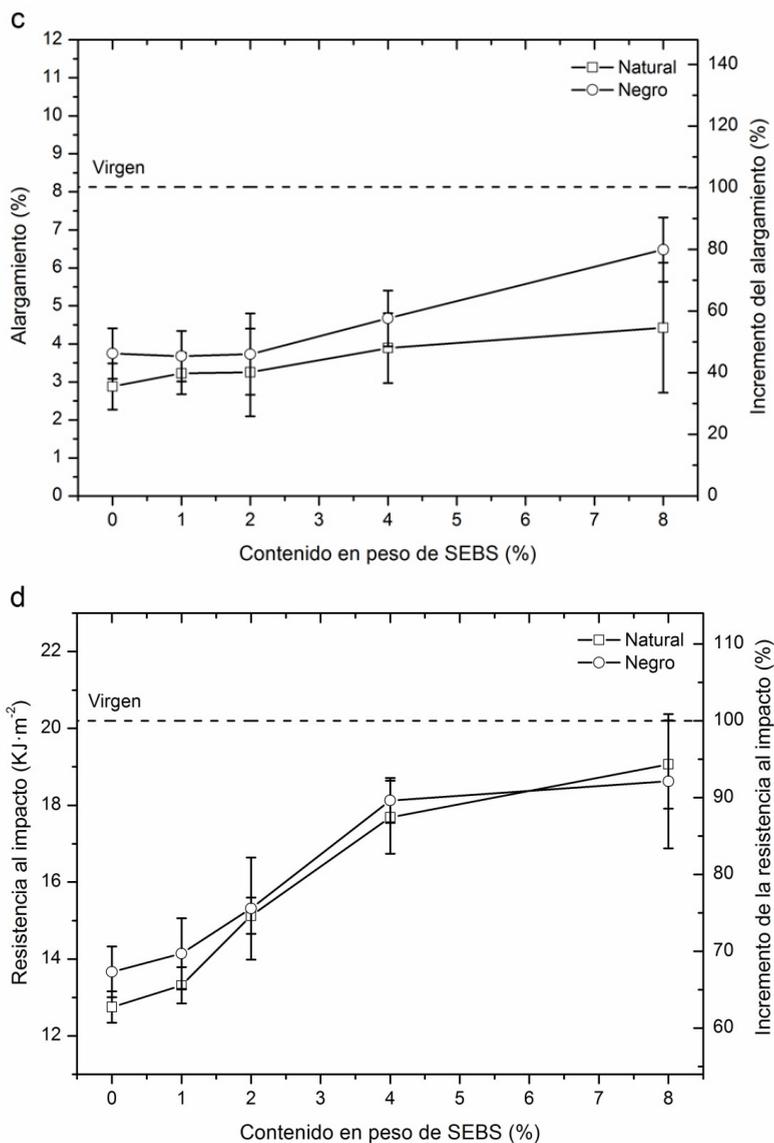
En el apartado anterior, se había podido observar como la pérdida de propiedades era generalizada a medida que el porcentaje de LDPE aumentaba, siendo más acusada en el alargamiento a la rotura y en la energía de impacto.

En el caso de la adición de SEBS sobre la mezcla de ABS – LDPE (8 %) permite recuperar en gran medida las propiedades ductiles de la muestra (Figura II.4- 90), siendo esta recuperación mucho más visible en la energía de impacto (Figura II.4- 90d). En cambio, la tensión de rotura (Figura II.4- 90a) y el módulo de elasticidad (Figura II.4- 90b) descienden ligeramente para alcanzar valores del 70 % y 80 % del ABS Virgen, respectivamente.

Otro detalle que hay que tener en cuenta es que la tensión a la rotura, el modulo de elasticidad y alargamiento varían, más o menos linealmente con la cantidad de SEBS incorporado. En cambio, la resistencia al impacto sube linealmente hasta el 4 % de SEBS y después no mejora significativamente al duplicar la cantidad de SEBS.

Con estos datos se puede adelantar que la mezcla óptima debería estar cerca de ese 4 % de SEBS.





**Figura II.4- 90. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS/PE8 + SEBS.**

La incorporación de SEBS y otros termoplásticos elásticos fueron utilizados por otros autores como Ganguly (Ganguly et al., 2008), Tasdemir (Tasdemir, 2004; Tasdemir and Karatop, 2006) and Yin (Yin et al., 2007) con resultados similares con mezclas de ABS con SEBS-g-MA, ABS/PC con SBS y PC/SAN con SEBS, respectivamente.

#### 4.3.2.2 Caracterización reológica.

La incorporación de aditivos a cualquier polímero provoca variaciones en el comportamiento reológico. En este caso, la presencia de SEBS provoca un descenso de la viscosidad para todas las muestras analizadas, Figura II.4- 91. Tasdemir (Tasdemir and Karatop, 2006) también obtuvo los mismos resultados de caída de viscosidad. Este hecho es debido a la baja viscosidad que presenta el SEBS, el cual permite la fluidificación de las mezclas generadas. Esta caída de viscosidad no es perjudicial, sino, lo contrario. Cuanto más fluido es el material, más fácil es de inyectar en los moldes.

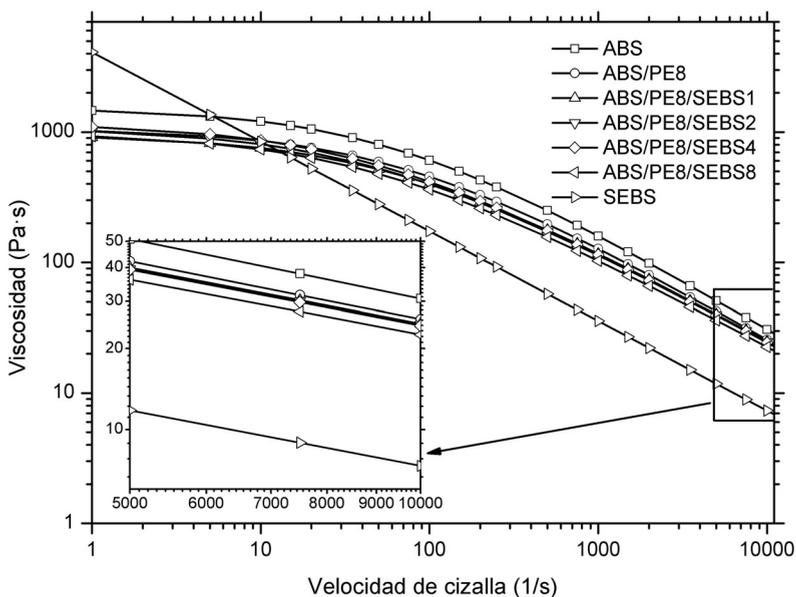


Figura II.4- 91. Curvas reológicas de las mezclas de ABS/PE8 con SEBS.

#### 4.3.2.3 Caracterización óptica

En la Figura II.4- 92 se muestran las fotos de las probetas de los dos grados de ABS mezclados con PE al 8 % al cual se le ha añadido proporciones entre el 1 y el 8 % de SEBS. A simple vista se puede observar como la incorporación de SEBS blanquea el material procesado.

Nuevamente se ha medido el cambio de color producido por la incorporación de SEBS utilizando la escala CIE  $L^* a^* b^*$  cuyos resultados se presentan en la Tabla II.4- 40.

La incorporación de SEBS a los dos grados de ABS, Natural y Negro, de nuevo, sólo modifica el factor  $L^*$ , que aumenta, produciendo que las probetas sean más blancas. Los valores de  $a^*$  y  $b^*$  se mantienen muy estables. En ambos grados de ABS, la

incorporación de SEBS hace que aumente el valor de L\* de forma lineal conforme aumenta su porcentaje.

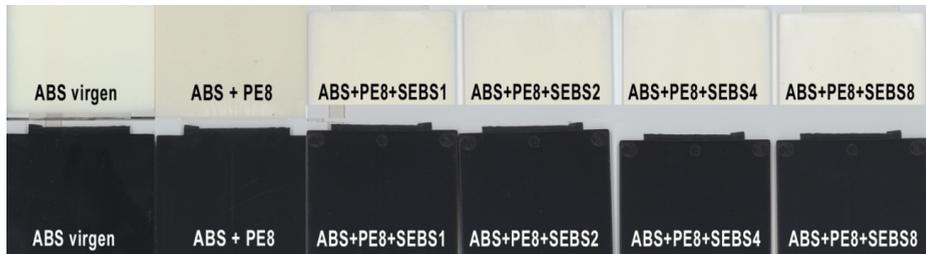


Figura II.4- 92. Fotos de las muestras inyectadas mezcladas con SEBS por extrusión

Con respecto al otro parámetro medido (Yi), hay que observar que para ambos grados ABS la incorporación de SEBS produce un descenso de este valor de forma lineal conforme aumenta la cantidad de SEBS. También se puede observar que el efecto de perdida de amarilleamiento por mezclarlo con SEBS es mayor en el ABS Negro.

Tabla II.4- 40. Medida del color en la escala CIELab para las mezclas con SEBS.

	L*	a*	b*	Yi
LDPE_V	51,63 ± 2,601	-1,52 ± 1,257	-6,34 ± 2,227	-23,14
SEBS_V	35,48 ± 0,297	-0,56 ± 0,075	0,03 ± 0,072	-0,82
ABS_V	78,95 ± 0,026	-3,96 ± 0,029	-0,83 ± 0,075	-5,43
ABS/PE8	80,16 ± 0,062	-3,32 ± 0,066	2,35 ± 0,176	2,23
NATURAL ABS/PE8/SEBS1	81,37 ± 0,103	-3,41 ± 0,030	2,09 ± 0,621	1,57
ABS/PE8/SEBS2	82,09 ± 0,049	-3,49 ± 0,034	2,09 ± 0,055	1,48
ABS/PE8/SEBS4	83,24 ± 0,098	-3,38 ± 0,030	2,17 ± 0,030	1,74
ABS/PE8SEBS8	84,76 ± 0,093	-3,33 ± 0,014	2,11 ± 0,096	1,62
ABS_V	26,66 ± 0,084	0,04 ± 0,124	-0,96 ± 0,101	-4,80
ABS/PE8	27,79 ± 0,201	-0,03 ± 0,147	-1,55 ± 0,078	-7,81
NEGRO ABS/PE8/SEBS1	28,11 ± 0,041	-0,12 ± 0,071	-1,63 ± 0,040	-8,35
ABS/PE8/SEBS2	28,26 ± 0,078	-0,14 ± 0,109	-1,67 ± 0,133	-8,57
ABS/PE8/SEBS4	28,55 ± 0,038	-0,15 ± 0,091	-1,79 ± 0,111	-9,11
ABS/PE8SEBS8	29,08 ± 0,053	-0,25 ± 0,088	-1,98 ± 0,104	-10,16

**4.3.2.4 Caracterización dimensional.**

Se han medido las longitudes A, B y C de la Figura II.4- 83 de las piezas obtenidas de ABS/PE8 con SEBS (Tabla II.4- 41).

Se ha vuelto a calcular la contracción utilizando la formula (2) y los resultados de las mezclas se reflejan en la Figura II.4- 93. En la Figura II.4- 93a se observa la contracción de la piezas reales y nuevamente aparece el mismo comportamiento de que cada dimensión (A, B y C) tienen diferente contracción, como era previsible. Pero lo realmente importante es que la adición de SEBS provoca un comportamiento extraño. Para la cantidad de 1 % de SEBS la contracción sigue aumentando, pero a partir de ahí la contracción disminuye al aumentar el porcentaje de SEBS, acercándose a valores del ABS virgen con cantidades del 8 % de SEBS.

El aumento de la contracción, se puede explicar en parte, porque para las cantidades de 8 % de LDPE la presión de compactación en la máquina se tuvo que disminuir, por causa de rotura del bebedero y para todas las la cantidades de SEBS, la presión de compactación tuvo que volverse a disminuir por causa de aparición de rebabas. Esta disminución de presión provocó un aumento de la contracción. Pero la caída de la contracción para las cantidades de 4 % y 8 % de SEBS se tiene que explicar porque el SEBS al hacer la mezcla más fluida, la presión llega mejor a la cavidad, la pieza se compacta mejor y contrae menos.

**Tabla II.4- 41. Longitudes medidas en las piezas.**

	Pieza real (mm)				Simulación Moldflow (mm)				
	A	B	C	B-C	A	B	C	B-C	
MOLDE	160,000 ± 0,003	60,000 ± 0,003	60,000 ± 0,003	0,000	160,000	60,000	60,000	0,000	
ABS_V	159,316 ± 0,014	59,825 ± 0,010	59,725 ± 0,005	0,100	158,947	59,700	59,532	0,168	
ABS/PE8	159,161 ± 0,011	59,738 ± 0,008	59,646 ± 0,016	0,092	158,824	59,660	59,480	0,180	
NATURAL	ABS/PE8/SEBS1	159,116 ± 0,012	59,702 ± 0,006	59,604 ± 0,004	0,098	158,803	59,650	59,473	0,177
	ABS/PE8/SEBS2	159,134 ± 0,010	59,708 ± 0,004	59,615 ± 0,000	0,093	158,849	59,670	59,488	0,182
	ABS/PE8/SEBS4	159,179 ± 0,030	59,722 ± 0,012	59,646 ± 0,011	0,076	158,838	59,670	59,482	0,188
	ABS/PE8/SEBS8	159,237 ± 0,020	59,756 ± 0,013	59,696 ± 0,008	0,060	158,814	59,660	59,474	0,186
ABS_V	159,255 ± 0,056	59,794 ± 0,008	59,695 ± 0,010	0,099	158,947	59,700	59,532	0,168	
ABS/PE8	159,149 ± 0,018	59,718 ± 0,012	59,612 ± 0,011	0,106	158,824	59,660	59,480	0,180	
NEGRO	ABS/PE8/SEBS1	159,087 ± 0,019	59,692 ± 0,010	59,585 ± 0,009	0,107	158,803	59,650	59,473	0,177
	ABS/PE8/SEBS2	159,092 ± 0,011	59,690 ± 0,005	59,589 ± 0,012	0,101	158,849	59,670	59,488	0,182
	ABS/PE8/SEBS4	159,121 ± 0,020	59,695 ± 0,004	59,619 ± 0,004	0,076	158,838	59,670	59,482	0,188
	ABS/PE8/SEBS8	159,165 ± 0,009	59,719 ± 0,010	59,657 ± 0,003	0,062	158,814	59,660	59,474	0,186

En la Figura II.4- 93b aparecen las contracciones obtenidas por simulación. También aquí, el simulador predice más contracción que en la realidad. Además, el simulador también ha tenido en cuenta la disminución de la presión de compactación para la mezcla con SEBS al 1 %, que ha provocado más contracción, y como al aumentar la cantidad de SEBS disminuye algo la contracción, aunque no lo ha hecho para la cantidad del 8 % de SEBS.

Si se observa la Figura II.4- 93c la adición de SEBS a la mezcla ABS / LDPE provoca que la diferencia B-C sea menor y por lo tanto que los laterales de la pieza sean más paralelos, incluso se obtienen valores por debajo del ABS virgen para cantidades del 8 % de SEBS. Este fenómeno también se explica por la mayor fluidez de la mezcla que se adquiere con el SEBS, que provoca que llegue más presión al final de la pieza y por lo tanto disminuya su contracción.

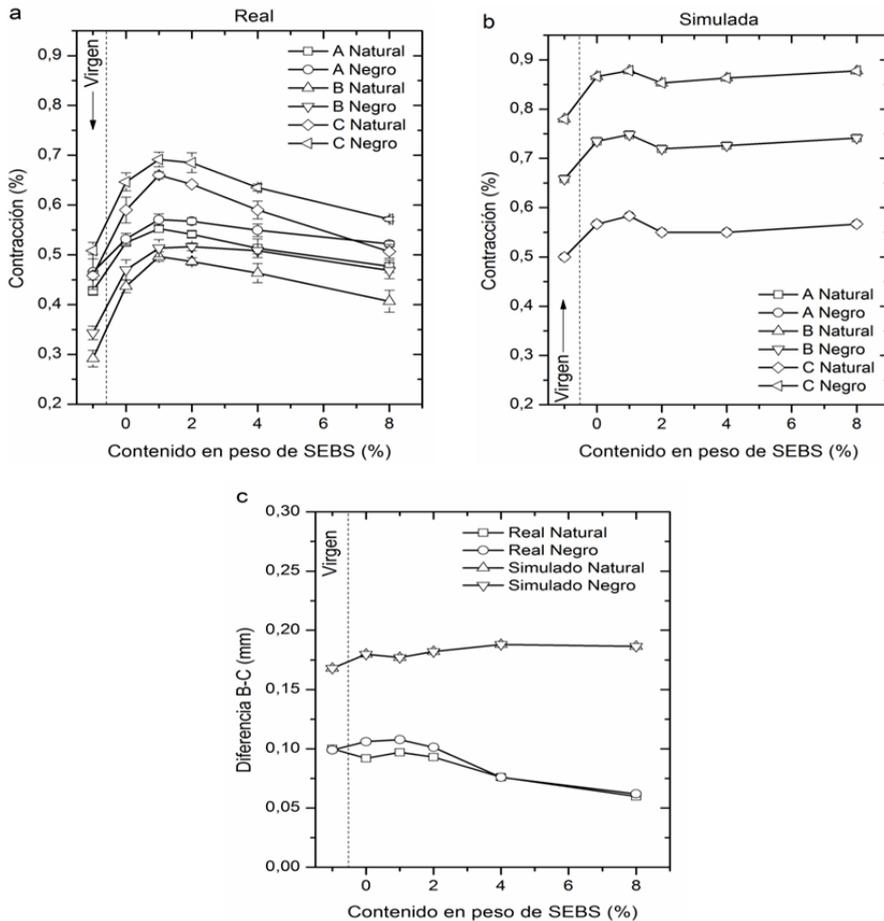


Figura II.4- 93. Contracción de la mezcla de ABS/PE8 con SEBS.

**4.3.2.5 Parámetros de proceso utilizados en simulación y presiones usadas en simulación e inyección. (SEBS)**

La metodología utilizada para la simulación de las mezclas de ABS+PE+SEBS con Autodesk Moldflow Insight (2012) ® es idéntica que con las de ABS virgen.

Los resultados de los parámetros de salida del simulador se encuentran en la Tabla 9.

**Tabla II.4- 42. Parámetros introducidos y obtenidos en la inyectora ABS/PE8/SEBS**

<b>Parámetros obtenidos del simulador</b>						
Material	ABS_V	ABS/PE8	ABS/PE8/SEBS1	ABS/PE8/SEBS2	ABS/PE8/SEBS4	ABS/PE8/SEBS8
Presión máxima alcanzada en el llenado en simulación (MPa)	91,51	78,93	74,58	73,40	73,71	68,68
Fuerza de cierre, simulación (Toneladas)	52,39	38,37	37,22	36,87	36,33	34,65
<b>Parámetros introducidos en la inyectora</b>						
Tiempo de llenado (s)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tiempo de compactación (s)	10	10	10	10	10	10
Tiempo de molde cerrado (s)	5	5	5	5	5	5
Tiempo de abrir y cerrar molde (s)	5	5	5	5	5	5
Tiempo de ciclo total (s)	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5
<b>Parámetros obtenidos en la inyectora</b>						
Carga de pieza llena al 100 % (dm)	325	325	325	325	325	325
Carga hasta swich-over; 95 % (dm)	309	309	309	309	309	309
Colchón (dm)	100	100	100	100	100	100
Distancia de succión (dm)	0	0	0	0	0	0
Carga total (dm)	409	409	409	409	409	409
Velocidad del pistón (%)	19	18	17	17	17	17
Presión máx. alcanzada en llenado (bar)	118	100	99	103	95	94
Presión de remanencia en porcentaje sobre la máx. alcanzada en llenado (%)	80	70	68	68	65	65
Presión de remanencia (bar)	92	73	72	72	66	66
Offset del grupo de inyección	1610	1610	1610	1610	1610	1610
Temperatura del molde (°C)	50	50	50	50	50	50

La caída de viscosidad de las mezclas de ABS con los diferentes porcentajes de SEBS, también se ve reflejada en la caída de las presiones de inyección. Así en la Tabla II.4- 42 se puede observar como la presión máxima alcanzada en el llenado va disminuyendo conforme aumenta el porcentaje de SEBS, tanto en la simulación como en los datos de presión de la máquina.

#### **4.4 CONCLUSIONES**

La recuperación de ABS en presencia de impurezas de LDPE mediante la incorporación de SEBS, plantea el estudio de sus propiedades para comprobar la efectividad de la nueva mezcla.

Con respecto a las propiedades mecánicas, los resultados muestran como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, alargamiento y resistencia al impacto disminuyen linealmente conforme aumenta la cantidad de LDPE para ambos ABS (Natural y Negro). La incorporación de SEBS a la mezcla ABS – LDPE ha permitido recuperar los valores de alargamiento y resistencia al impacto hasta un 30 %, acercándose a los del ABS virgen, en cambio la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad siguen decreciendo ligeramente.

En lo que se refiere a las propiedades reológicas, la presencia de LDPE en el ABS provoca una notable caída de la viscosidad, pero la incorporación de SEBS a la mezcla aun acentúa más esta caída de viscosidad para ambos grados (Natural y Negro). Este descenso de viscosidad permite realizar el proceso de inyección de una forma más fácil, ya que se requiere menores valores de presión, temperatura y tiempo de proceso y en definitiva menor consumo energético.

Respecto a las propiedades ópticas, la homogeneización mediante extrusora de doble husillo es fundamental para mejorar la formación de mezclas poliméricas. La presencia de LDPE en el ABS provoca un incremento del valor correspondiente al blanco, este fenómeno se repite al aditar con SEBS las mezclas de ABS - LDPE (8 %).

Si se observa la caracterización dimensional, la contracción aumenta conforme aumenta el porcentaje de LDPE en la mezcla, provocando que las piezas midan menos. Cuando añadimos SEBS, en cantidades de 1 % y 2 % la contracción sigue aumentando, pero a partir de esas cantidades la contracción disminuye, acercándose a valores del ABS virgen con cantidades del 8 % de SEBS. Además la adición de SEBS a la mezcla ABS / LDPE provoca que la diferencia B-C sea menor y por lo tanto que los laterales de la pieza sean más paralelos, incluso se obtienen valores por debajo del ABS virgen para cantidades del 8 % de SEBS.

#### **4.5 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).

## 4.6 REFERENCIAS

- Adrados, A., de Marco, I., Caballero, B.M., Lopez, A., Laresgoiti, M.F., Torres, A., 2012. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. *Waste Management* 32, 826-832.
- Arostegui, A., Sarrionandia, M., Aurrekoetxea, J., Urrutibeascoa, I., 2006. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 91, 2768-2774.
- Brebu, M., Bhaskar, T., Murai, K., Muto, A., Sakata, Y., Uddin, M.A., 2004. Thermal degradation of PE and PS mixed with ABS-Br and debromination of pyrolysis oil by Fe- and Ca-based catalysts. *Polymer Degradation and Stability* 84, 459-467.
- Chang, T.C., Faison, E., 2001. Shrinkage behavior and optimization of injection molded parts studied by the Taguchi method. *Polym. Eng. Sci.* 41, 703-710.
- Ganguly, A., Saha, S., Bhowmick, A.K., Chattopadhyay, S., 2008. Augmenting the performance of acrylonitrile-butadiene-styrene plastics for low-noise dynamic applications. *J. Appl. Polym. Sci* 109, 1467-1475.
- Karahaliou, E.K., Tarantili, P.A., 2009a. Preparation of Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)/Montmorillonite Nanocomposites and Degradation Studies During Extrusion Reprocessing. *Journal of Applied Polymer Science* 113, 2271-2281.
- Karahaliou, E.K., Tarantili, P.A., 2009b. Stability of ABS Compounds Subjected to Repeated Cycles of Extrusion Processing. *Polymer Engineering and Science* 49, 2269-2275.
- Li, B., Wan, C.Y., Zhang, Y., Ji, J.L., 2010. Blends of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/Polyamide 6 Toughened by Maleated Polystyrene-based Copolymers: Mechanical Properties, Morphology, and Rheology. *J. Appl. Polym. Sci* 115, 3385-3392.
- Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., Froelich, D., 2012. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. *Minerals Engineering* 29, 77-88.
- Oliveira, M.J., Brito, A.M., Costa, M.C., Costa, M.F., 2006. Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters. *Polymer Engineering and Science* 46, 1394-1401.
- Salari, D., Ranjbar, H., 2008. Study on the recycling of ABS resins: Simulation of reprocessing and thermo-oxidation. *Iranian Polymer Journal* 17, 599-610.
- Shen, C.Y., Wang, L.X., Li, Q., 2007. Optimization of injection molding process parameters using combination of artificial neural network and genetic algorithm method. *Journal of Materials Processing Technology* 183, 412-418.
- Tang, S.H., Tan, Y.J., Sapuan, S.M., Sulaiman, S., Ismail, N., Samin, R., 2007. The use of Taguchi method in the design of plastic injection mould for reducing warpage. *Journal of Materials Processing Technology* 182, 418-426.
- Tasdemir, M., 2004. Properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate blends with styrene-butadiene-styrene block copolymer. *J. Appl. Polym. Sci* 93, 2521-2527.
- Tasdemir, M., Karatop, S., 2006. Effect of styrene-isopren-styrene addition on the recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene polymer blends. *J. Appl. Polym. Sci* 101, 559-566.
- Tiganis, B.E., Burn, L.S., Davis, P., Hill, A.J., 2002. Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends. *Polymer Degradation and Stability* 76, 425-434.
- Yin, N.A.W., Zhang, Y.X., Zhang, Y., Zhang, X.F., Zhou, W., 2007. Preparation and properties of PC/SAN alloy modified with styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer. *J. Appl. Polym. Sci* 106, 637-643.

### **III. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS**



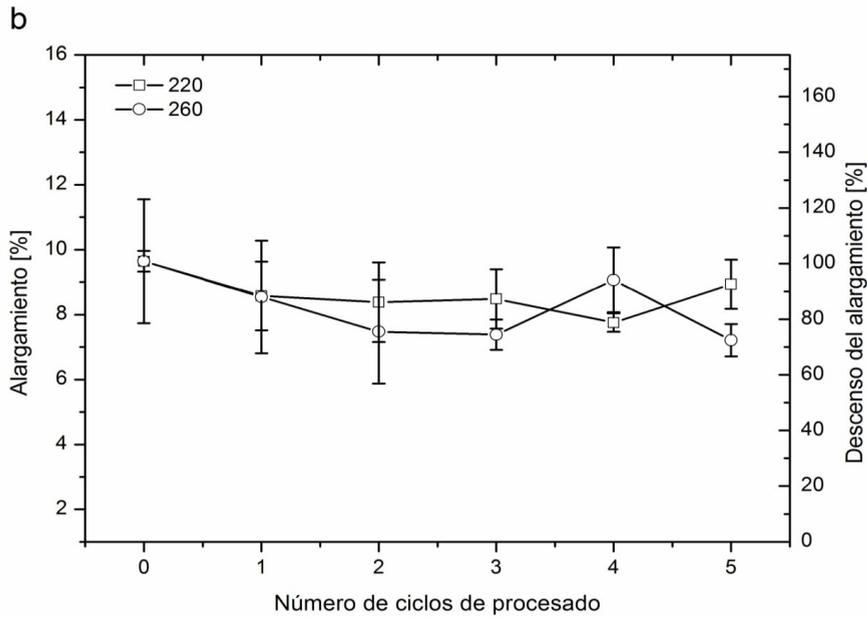
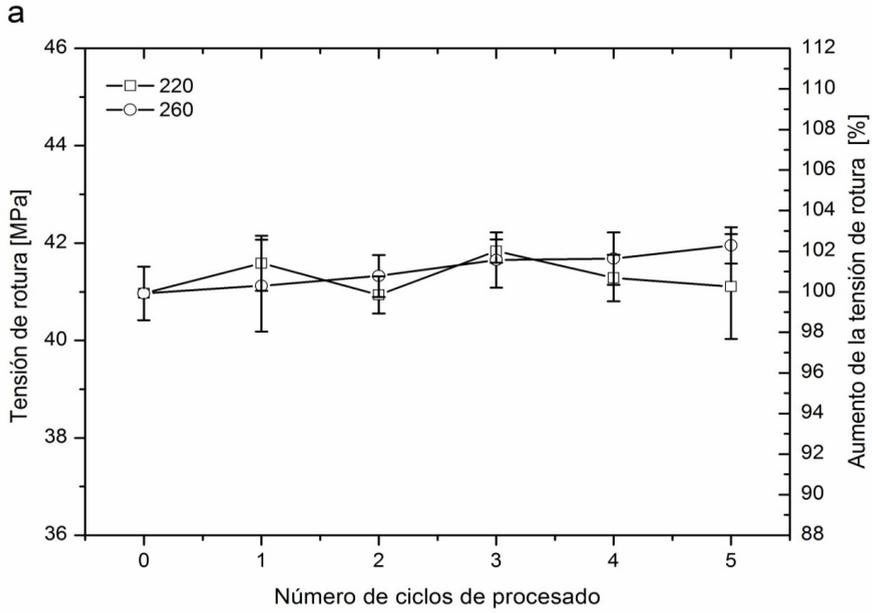
De acuerdo con los objetivos planteados, a continuación se detalla una discusión general de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

## **1 PERDIDA DE PROPIEDADES MECANICAS, TÉRMICAS Y REOLÓGICAS POR REPROCESADO.**

### **1.1 ABS**

Respecto a la caracterización mecánica, térmica y reológica del ABS virgen, así como de sus reprocesados a las temperaturas límites (220 °C y 260 °C) se obtiene que:

- Como se pudo observar en el apartado 2.4.1.1, el reprocesado del ABS tiene una elevada estabilidad frente a sucesivos ciclos de inyección, ya que, los valores de tensión de rotura y alargamiento a la rotura permanecen prácticamente constantes, Figura III.1- 94 a y b.
- En cambio, la evolución de los valores de energía de impacto es distinta para las dos temperaturas. 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, Figura III.1- 94c.
- La pérdida de la ductilidad es debido al efecto crosslinking del ABS. Este fenómeno se ha observado mediante el uso de técnicas DSC (Figura III.1- 95a) encontrando 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, Figura III.1- 95c.
- Por otro lado, el efecto de crosslinking debería aumentar la viscosidad del material. Pero aunque el número total de entrecruzamientos aumenta con el número de reprocesados, la cantidad de fase butadiénica dentro del polímero es tan escasa que el efecto de degradación por temperatura y cizalla (rotura de las cadenas del polímero) es algo mayor que el efecto de crosslinking, apareciendo que la viscosidad del material reprocesado sea ligeramente inferior respecto al ABS virgen, aproximadamente un 5 % para velocidades de cizalla bajas y para alta se mantiene constante la viscosidad, como se puede observar en la Figura III.1- 96.



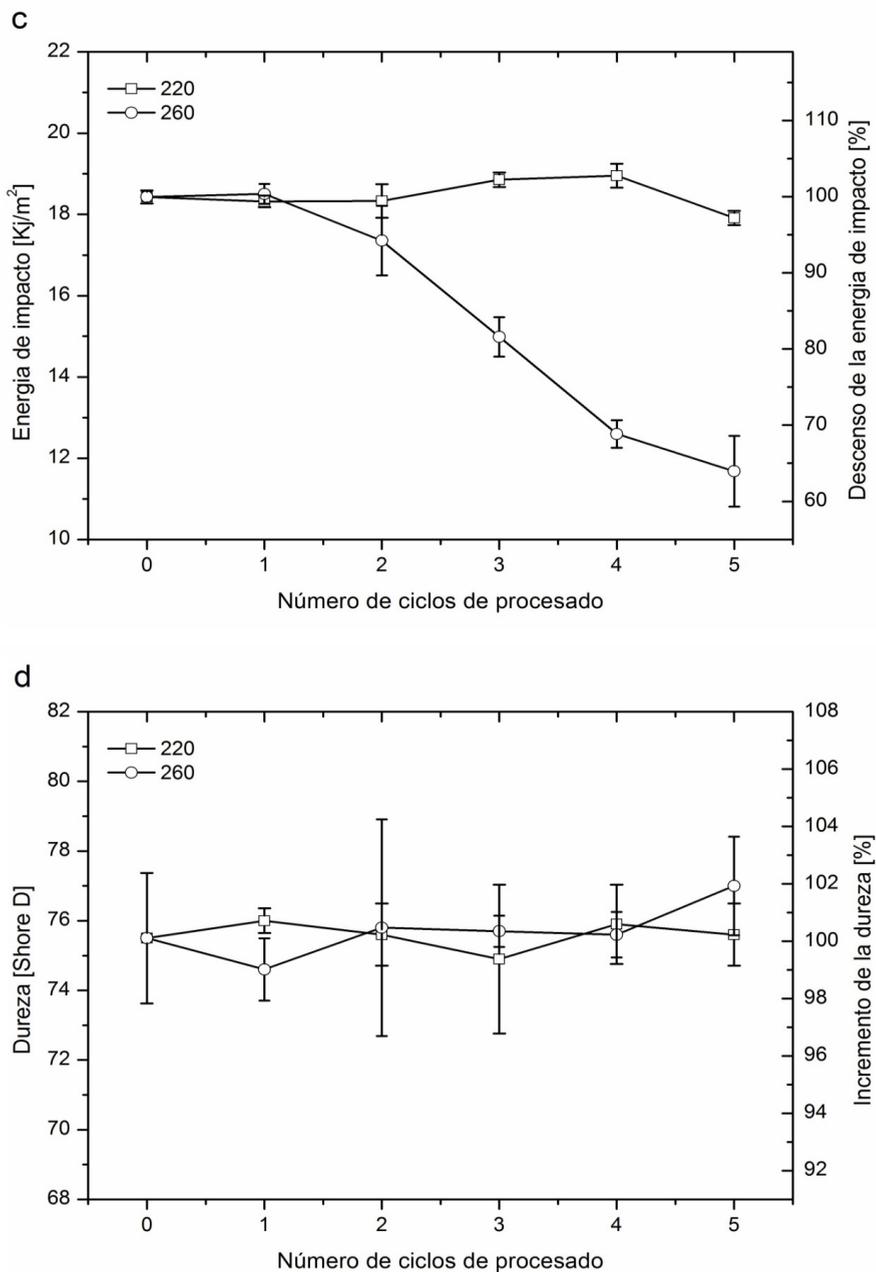
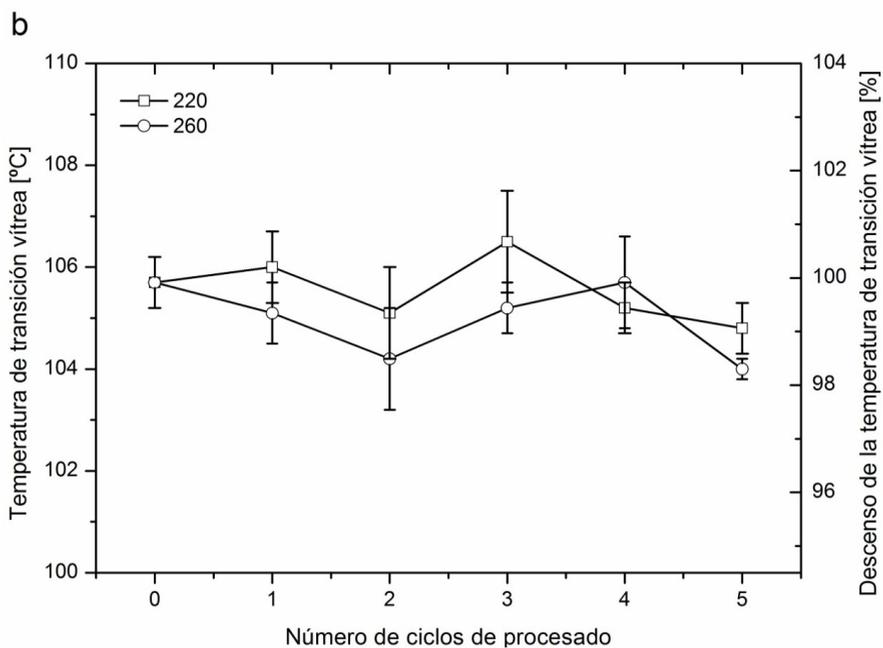
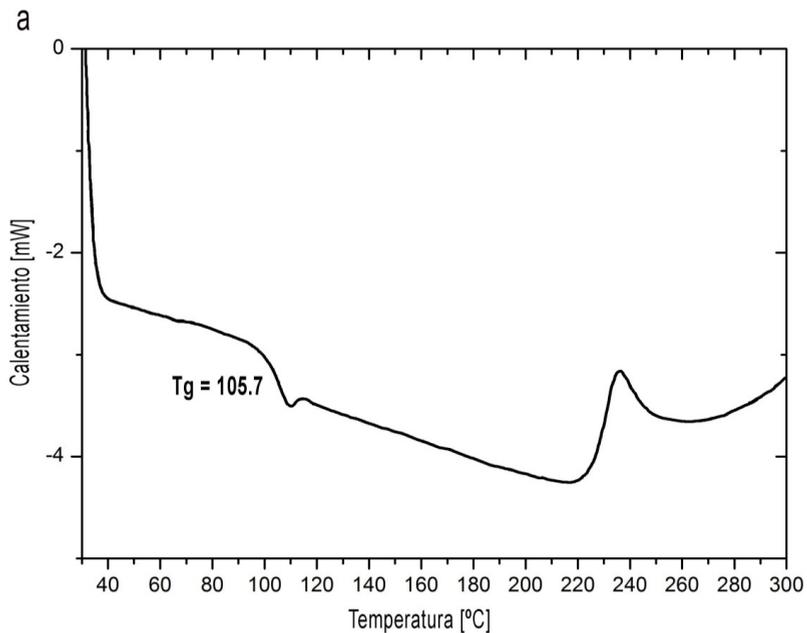
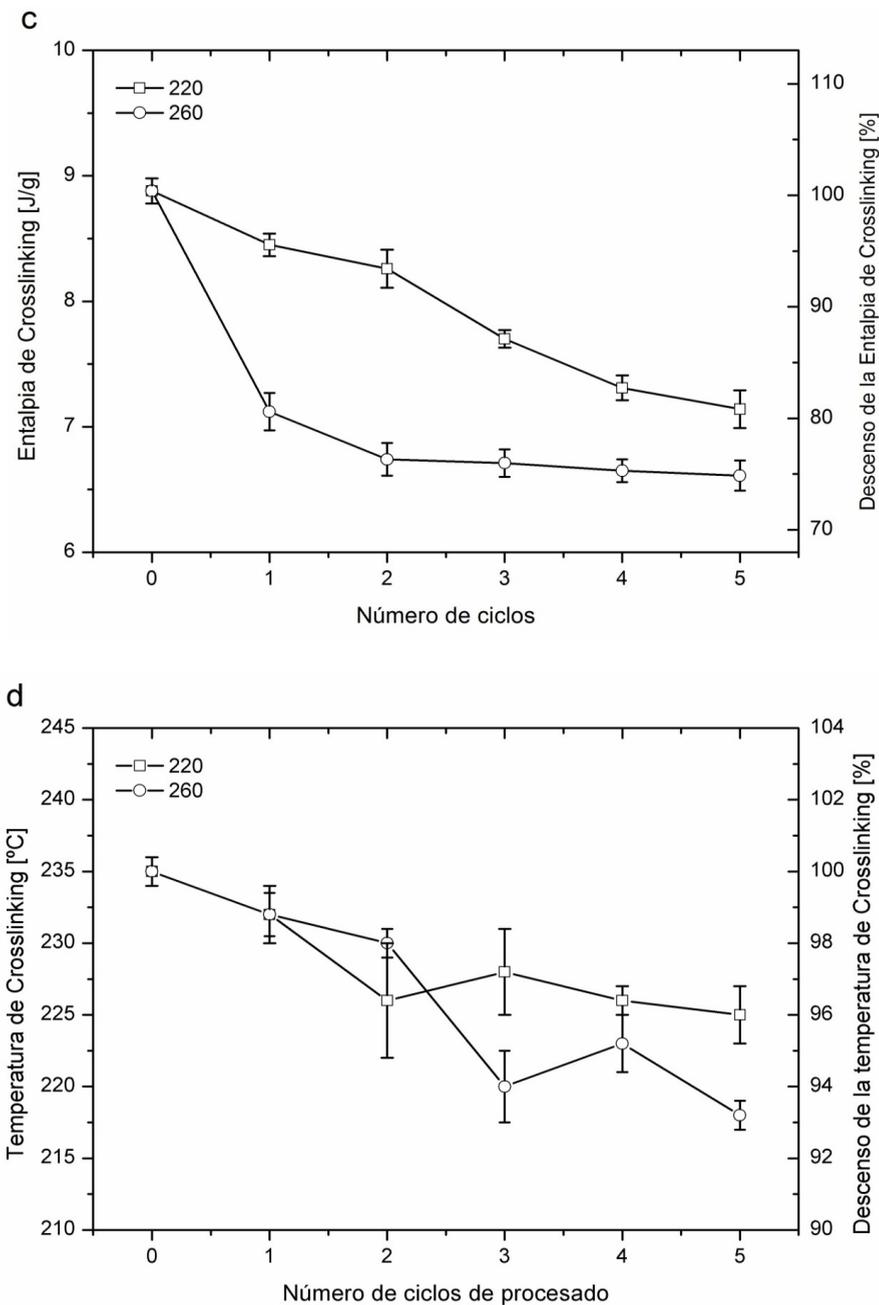


Figura III.1- 94. Propiedades mecánicas en función de los ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C.





**Figura III.1- 95. Propiedades térmicas en función de los ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C.**

Para dar respuesta a la pregunta que se formulaba en el apartado de los objetivos sobre ¿qué peso relativo de cada factor (reprocesado o impurezas) interviene en la pérdida de propiedades?, en este apartado se medirá el factor del reprocesado, dejando el factor de impurezas para el próximo apartado III.2. Como la propiedad más afectada es la resistencia al impacto, se tomará el valor del dato de esta propiedad en el segundo reprocesado. Esto es así, porque para recuperar el material primero hay que triturarlo y extruirlo para convertirlo en granza y después hay que inyectarlo o extruirlo para crear la nueva pieza, por lo tanto dos ciclos de procesado. Así, si se observa la Figura III.1- 94c, la energía de impacto perdida para un ABS reprocesado dos veces a una temperatura intermedia de 240 °C es de aproximadamente un 4 %.

Respecto a la determinación de las presiones dentro de la cavidad del molde mediante los sensores, se observa que:

- Los resultados obtenidos de presiones en la cavidad con el material ABS, demuestran que a mayor temperatura de inyección se necesita menos presión para llenar la cavidad, exactamente para la diferencia de 40 °C de temperatura entre 260 °C y 220 °C, hay una caída de 30 % de presión.

Respecto la contracción del ABS virgen y sus reprocesados a sus temperaturas límite (220 °C y 260 °C) se obtiene que:

- La contracción de piezas de material reciclado depende de la temperatura y no de los ciclos de reprocesado. A menor temperatura se obtiene menor contracción. Pero por el contrario a mayor temperatura se obtienen piezas con los laterales más paralelos. Por lo tanto el reciclado no afecta a la contracción de las piezas.

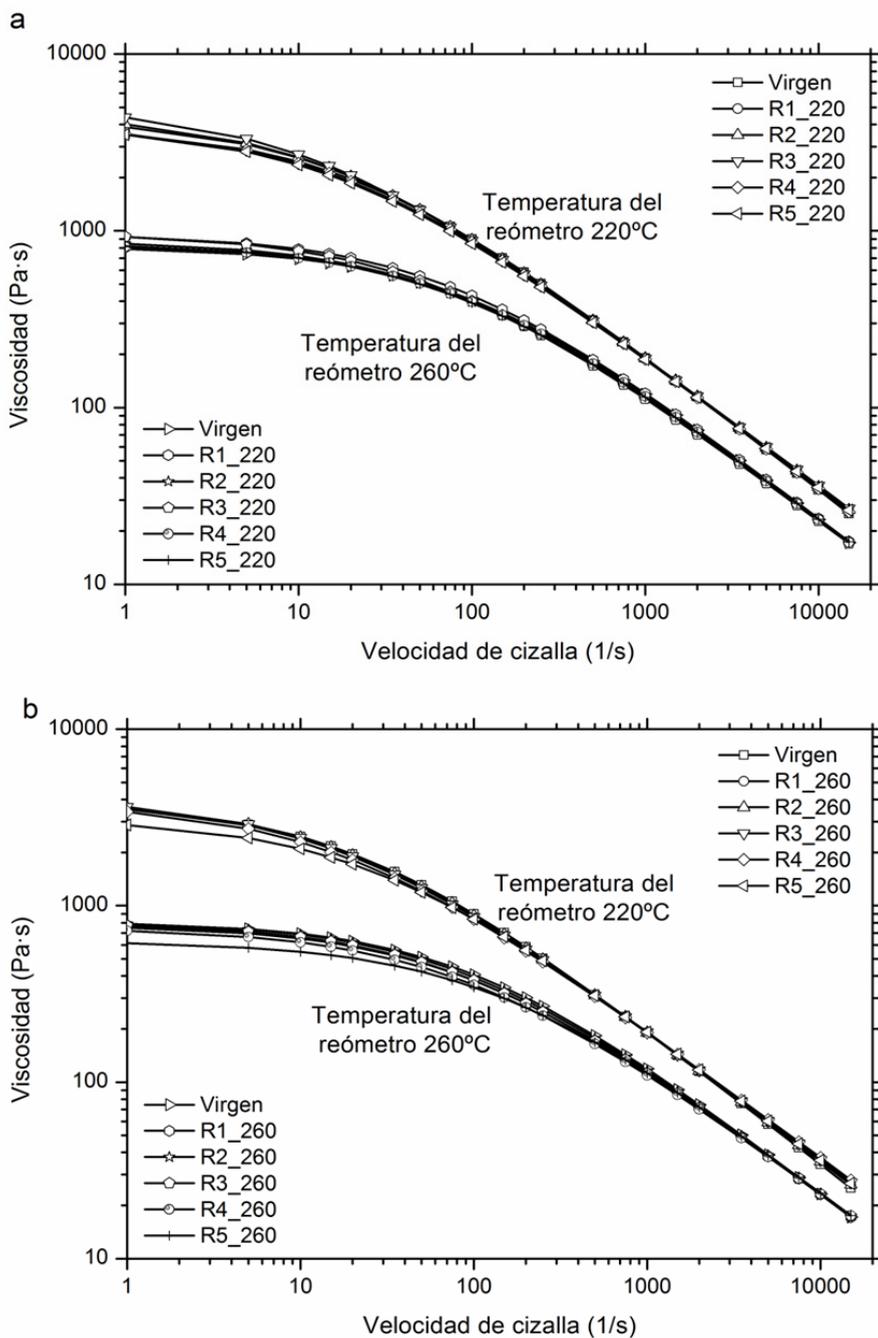


Figura III.1- 96. Curvas reológicas del ABS y sus reprocesados a 220 y 260 °C.

## 1.2 HIPS

Antes de realizar la mezcla que simula el material desechado en el cambio de partida en las extrusoras, se ha caracterizado mecánica y reológicamente el HIPS virgen y sus reprocesados para controlar cada una de sus características. Así pues se obtiene:

- Los resultados muestran que con respecto al comportamiento mecánico, para el quinto reprocesado por extrusión a 210 °C, la resistencia a tracción aumenta un 15 % mientras que el alargamiento disminuye un 18 % y la energía de impacto se reduce un 20 %. Como ya se ha comentado, este comportamiento es provocado por el efecto crosslinking que se produce al elevar la temperatura del termoplástico una y otra vez, Figura III.2- 97.
- Con respecto al comportamiento reológico, como ya se vio en el apartado 1.4.1.2, la viscosidad disminuye ligeramente conforme aumenta el número de ciclos de procesado. Siendo para el 5º reprocesado y para velocidad de cizalla cero una caída del 16 % y para velocidades de cizalla, medias y altas, una caída que ronda un 4 %, Figura III.1- 98. Este efecto se produce por la disminución del peso molecular debida a la degradación del material por las roturas de las cadenas de los polímeros que se hacen más cortas, al ser reprocesado repetidamente. Este efecto tiene más influencia que el efecto de entrecruzamiento del butadieno, que debería aumentar la viscosidad. Esto es así porque el reprocesado en la extrusora se ha realizado a una temperatura relativamente baja, 210 °C, que no ha producido gran cantidad de crosslinking, ya que este fenómeno comienza a partir de 190 °C aproximadamente.

Una vez se han estudiado las pérdidas de propiedades por efecto del reprocesado, se puede calcular el peso relativo de cada factor (reprocesado o impurezas). En la Figura III.2- 97c, se puede observar que la energía de impacto perdida para un HIPS reprocesado dos veces a una temperatura de 210 °C es de aproximado 10 %. Dato que tendría que tener en cuenta para un futuro estudio de HIPS con impurezas.

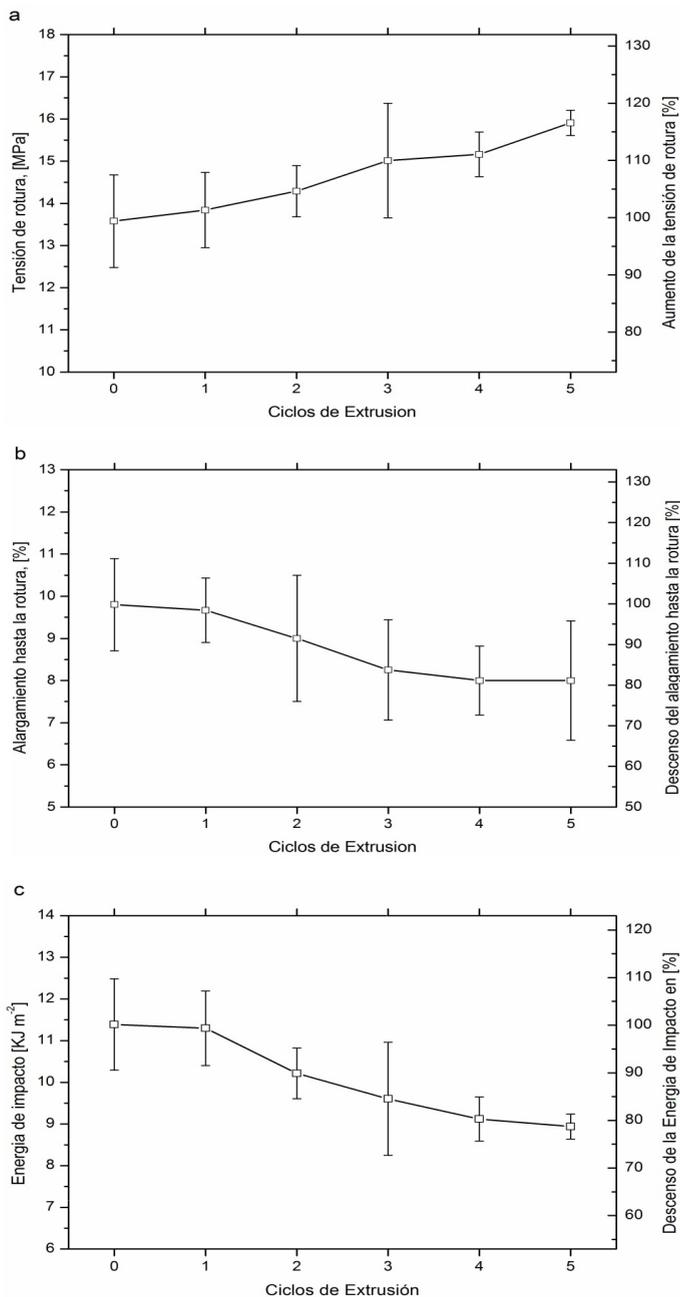
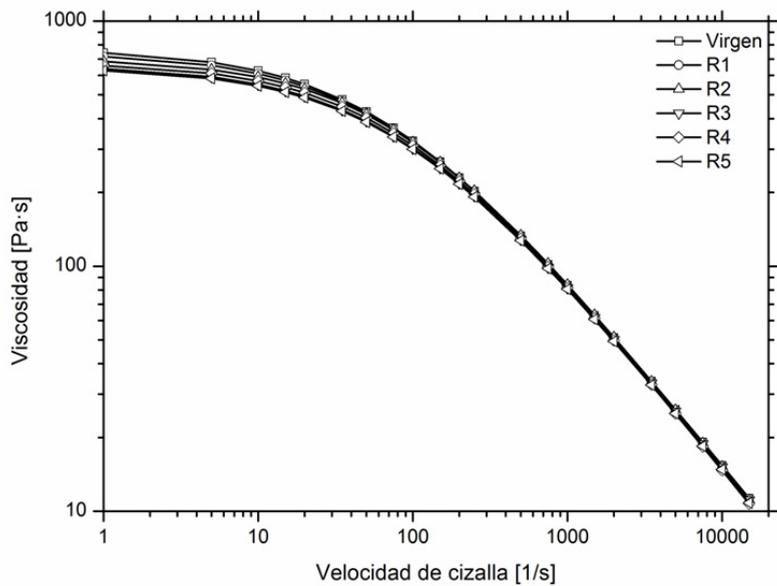


Figura III.2- 97. Propiedades mecánicas del HIPS en función de los ciclos de reprocesado.



**Figura III.1- 98. Curvas reológicas del HIPS y sus reprocesados.**

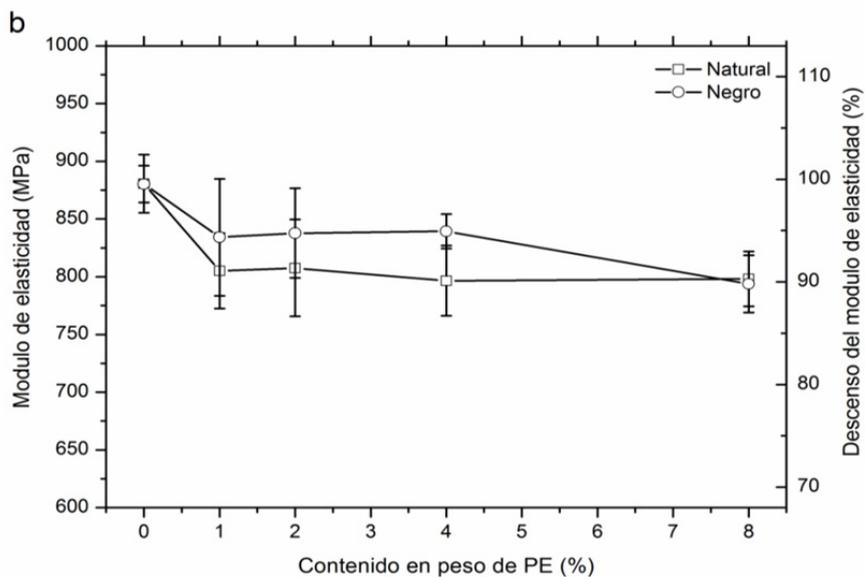
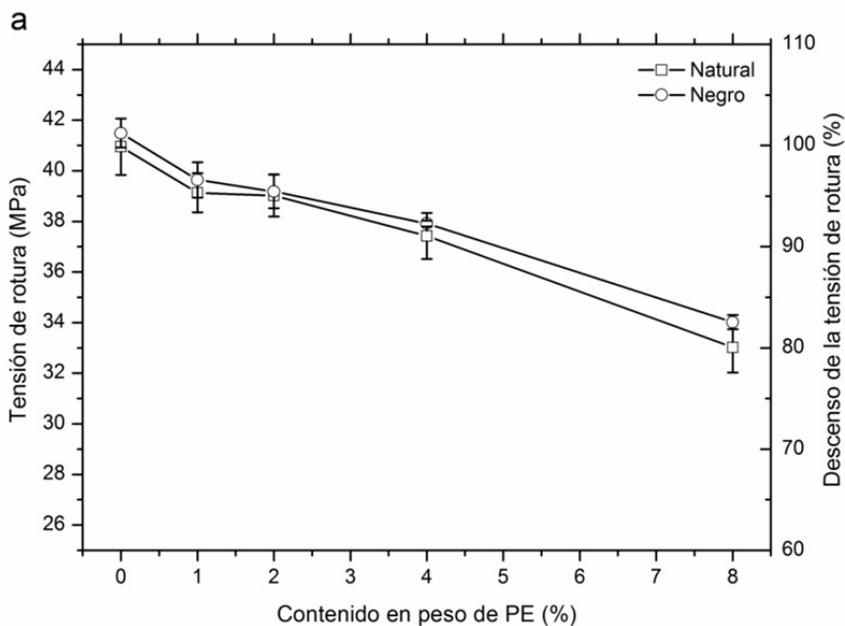
## 2 ESTUDIO PREVIO DE MATERIALES EN LAS ALARMAS DE ABS Y PERDIDAS DE PROPIEDADES DEL ABS CON IMPUREZAS.

Como resultado del estudio previo de materiales en las alarmas de ABS se obtuvo que la cantidad del residuo mayoritario era de LDPE. Exactamente un LDPE para fabricación de láminas por extrusión, ya que se encontró en forma de láminas, en algo más del 4 %. El resto de contaminantes, papel y cobre, eran insignificantes, como se pudo observar en la Tabla I.1- 1 del apartado 1.1. A partir de aquí se realizó el estudio de los dos grados de ABS con mezcla de LDPE en diferentes proporciones.

Como resultados generales sobre la caracterización, mecánica y reológica de los dos grados de ABS con presencia de LDPE se obtiene que:

- Con respecto a las propiedades mecánicas, los resultados muestran como la resistencia a la tracción, módulo de elasticidad, alargamiento y resistencia al impacto disminuyen linealmente conforme aumenta la cantidad de LDPE para ambos ABS (Natural y Negro), Figura III.2- 99.
- Con respecto a las propiedades reológicas, la presencia de LDPE en el ABS provoca una notable caída de la viscosidad, como se puede observar en la Figura III.2- 100. Para velocidades de cizalla bajas ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) la caída de viscosidad para la mezcla del 4 % de LDPE es de un 8 % y para la mezcla del 8 % de LDPE es de un 22 %. Y para velocidades de cizalla altas ( $5000 \text{ s}^{-1}$ ) la caída de viscosidad para la mezcla del 4 % de LDPE es de un 5 % y para la mezcla del 8 % de LDPE es de un 11 %.
- Con respecto al peso relativo de cada factor (reprocesado o impurezas), se puede observar en la Figura III.2- 99d, que la energía de impacto perdida para un HIPS con un 4% de impurezas de LDPE es de aproximadamente un 12 %.

Con este nuevo dato se puede afirmar que la pérdida de resistencia al impacto total de un ABS reciclado con impurezas del 4 % de LDPE está sobre el 16 %, del cual un 4 % es causa del reprocesado y un 12 % es por causa de la propia impureza. Así el peso relativo de cada factor es de un 25 % para el reprocesado y un 75 % para las impurezas.



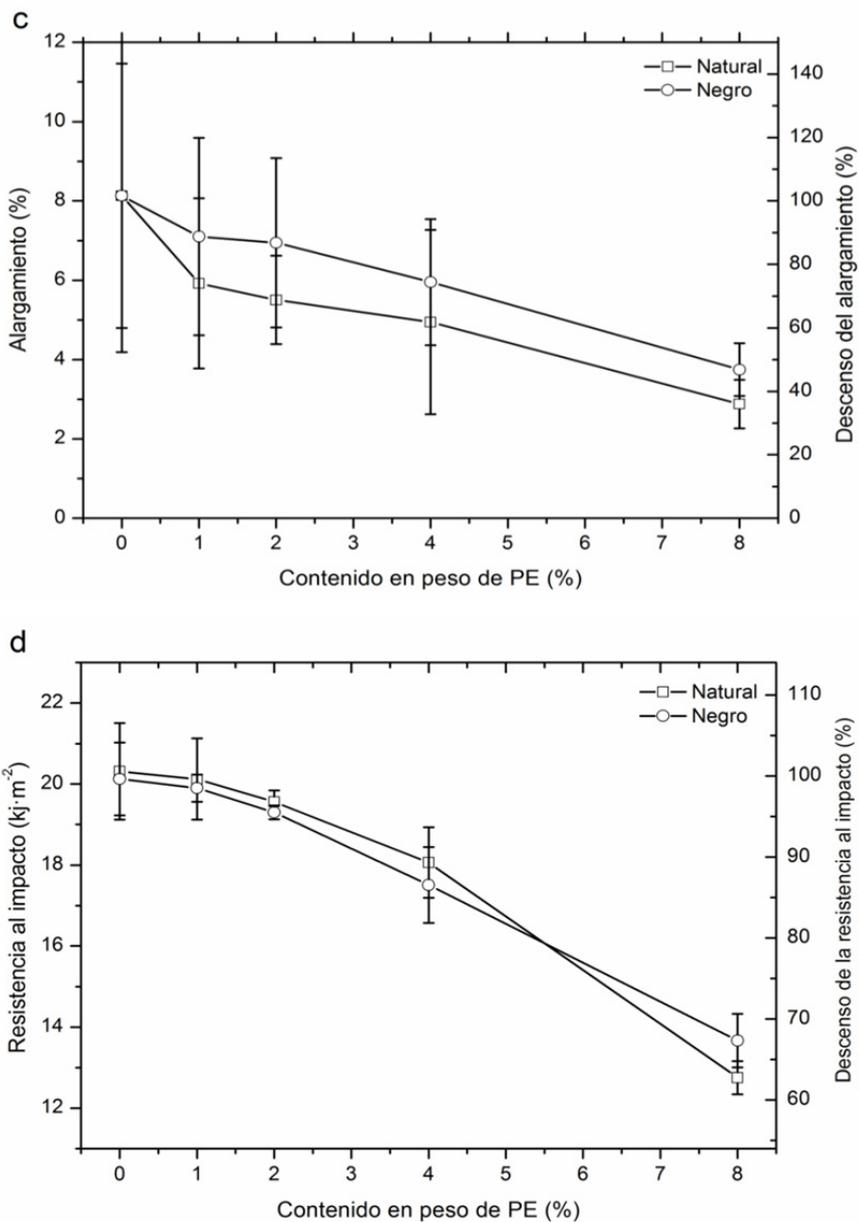
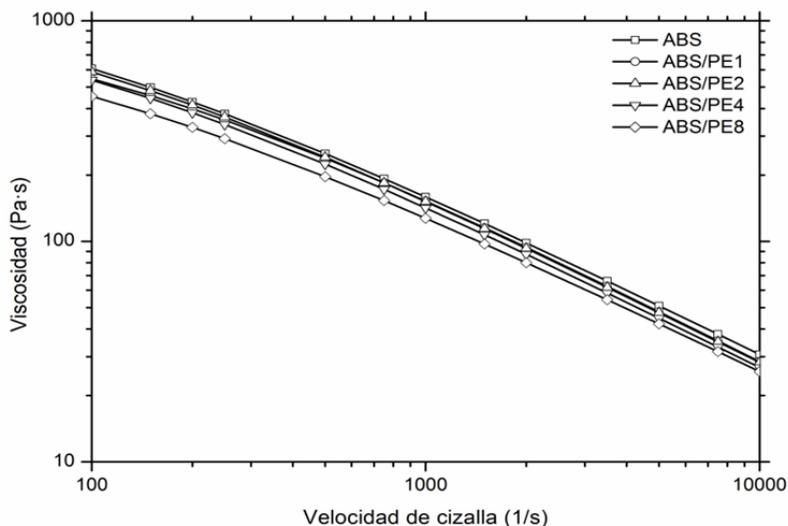


Figura III.2- 99. Propiedades mecánicas del ABS en función de la cantidad de LDPE.



**Figura III.2- 100. Curvas reológicas del ABS y las mezclas con PE.**

Respecto a la contracción en el ABS virgen y en las mezclas con LDPE se obtiene que:

- La presencia de impurezas hace que la contracción aumente conforme aumenta el porcentaje de LDPE en la mezcla, provocando que las piezas midan menos.

Respecto a caracterizar ópticamente el ABS virgen y sus mezclas con LDPE se obtiene que:

- Se necesita una extrusora de doble husillo para que la mezcla, utilizando ABS Negro, quede homogénea, ya que la utilización de una extrusora mono-husillo provocaría ráfagas blancas.
- El reprocesado del ABS provoca el conocido efecto de oscurecimiento y amarillamiento que se produce por interacciones químicas y modificaciones producidas durante el proceso de inyección o extrusión y es asociado a la formación de productos de oxidación.
- Como se ha comentado, el reprocesado del ABS provoca oscurecimiento y amarillamiento pero la incorporación de LDPE genera blanqueamiento. De estos dos efectos el de oscurecimiento se produce una vez, pero el blanqueamiento aumenta conforme aumenta la cantidad de LDPE, así que de estos dos efectos tiene mayor relieve la incorporación de LDPE.

### 3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE ABS - HIPS PARA DETERMINAR LA COMPATIBILIDAD DE AMBOS MATERIALES.

Para determinar la compatibilidad de la mezcla de ABS - HIPS al 50 % se ha realizado la caracterización mecánica, térmica y estructural de ambos materiales y de su mezcla. De este estudio se han obtenido los siguientes resultados:

- La compatibilidad entre el ABS y el HIPS es una compatibilidad parcial ya que se produce una pérdida importante de propiedades dúctiles en la mezcla del 50 % de ABS y HIPS, exactamente una caída del 75 % en el ABS y un 45 % en el HIPS al observar la resistencia al impacto, Figura III.3- 101c. El estudio de las superficies de rotura, tanto en los ensayos de tracción como en los de impacto, muestra un avance de grieta distinto al de los materiales vírgenes, indicando una distribución heterogénea de la composición a lo largo de la superficie de rotura, como se vio en el apartado 3.1.1 Sistema ABS-HIPS.
- Con respecto a la viscosidad la Figura III.3- 102 muestra el valor de fluidez del sistema ABS – HIPS. El valor del índice de fluidez de la mezcla queda ubicado entre los valores de fluidez del ABS y del HIPS vírgenes. Se puede concluir que las condiciones de proceso efectivas para la mezcla estarían comprendidas entre las de los materiales vírgenes.
- El uso de la espectroscopia infrarroja, ha permitido observar diferencias entre la cara externa y la parte interna de las probetas inyectadas, corroborando los fenómenos observados en las superficies de rotura. De este estudio se observa que en la parte interior de las probetas hay más ABS, por la presencia de más cantidad de Nitrilos (pico característico  $2238\text{ cm}^{-1}$ ) y por la parte exterior más HIPS, por la menor cantidad de Nitrilos (**Tabla II.3- 43. Relación entre áreas de bandas de absorción**). Este resultado es lógico ya que el material con menor fluidez tiende a rodear al de menor fluidez. Este estudio vuelve a demostrar la compatibilidad parcial ente el ABS y el HIPS.

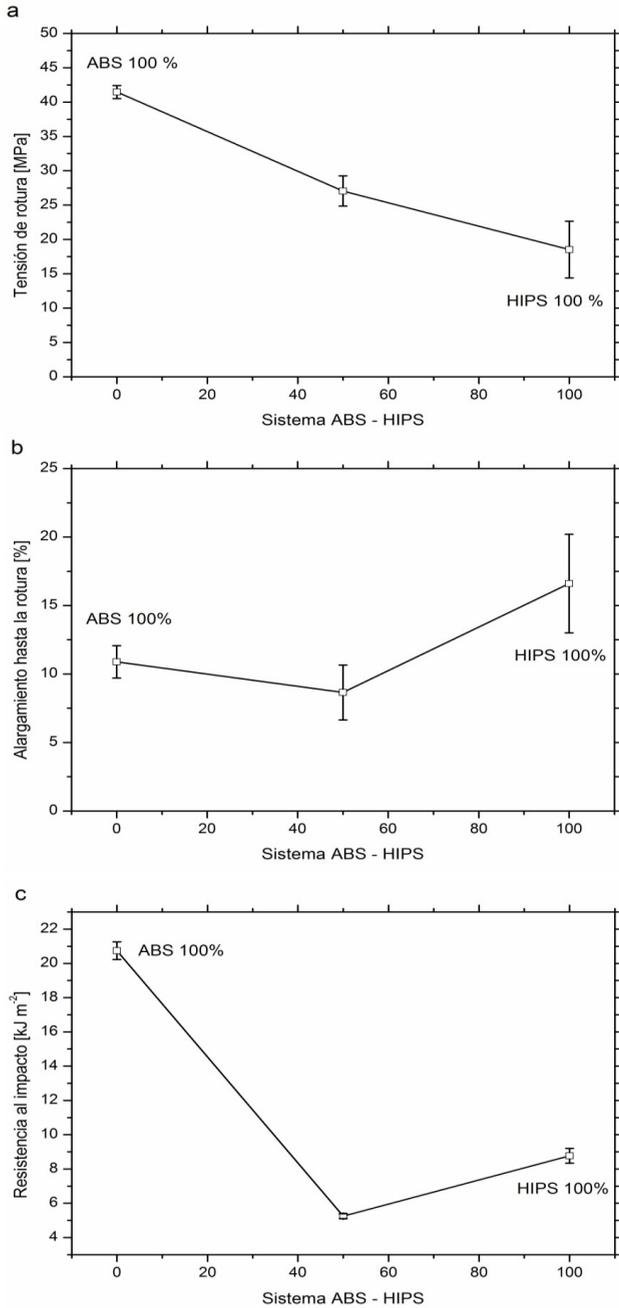


Figura III.3- 101. Propiedades mecánicas del sistema ABS – HIPS

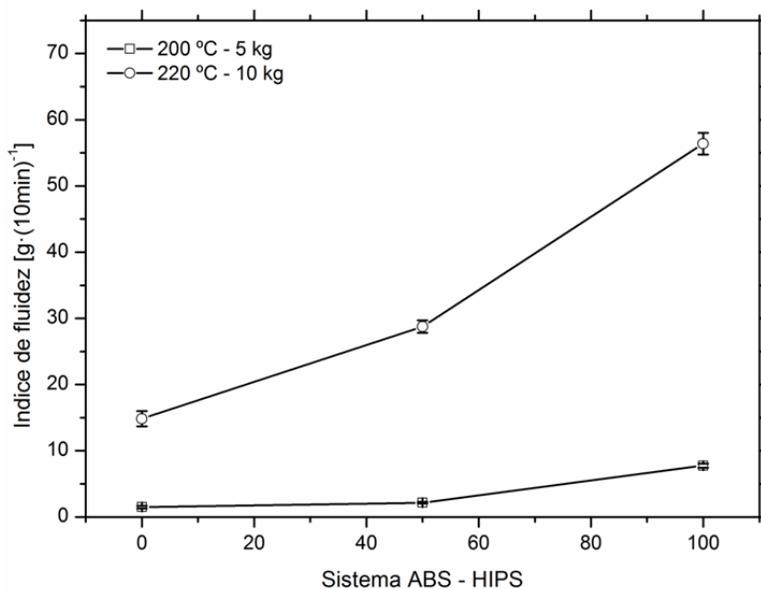


Figura III.3- 102. Valores del índice de fluidez del sistema ABS – HIPS.

Tabla II.3- 43. Relación entre áreas de bandas de absorción.

Material	761/966		761/2238	
	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
ABS	7,3	0,01	12,84	0,17
HIPS	23,04	0,11	-	-
Mezcla (ABS-HIPS)	12,70	0,37	36,87	0,19
Mezcla (ABS-HIPS) externo	11,93	0,14	32,33	0,35
Mezcla (ABS-HIPS) interno	14,15	0,28	40,57	0,57



## 4 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CROSS-WLF Y DETERMINACIÓN DE LAS MEJORES CONDICIONES MEDIANTE CAE.

Respecto a determinar los parámetros de Cross-WLF de los materiales de partida y de las mezclas planteadas, modelizando reológicamente su comportamiento:

- Se ha desarrollado y validado experimentalmente un modelo de predicción de parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF mediante el programa informático MathCad 2001 ®. Por iteración y partiendo de los datos de viscosidad (temperatura y velocidad de cizalla aplicadas) de las tres boquillas ensayadas en el reómetro, se ha calculado los parámetros dependientes del modelo de Cross, que son:  $n$  [-];  $\tau^*$  [Pa];  $D1$  [Pa\*s];  $A1$  [-], de todo los materiales estudiados: ABS, HIPS, PE, SEBS y sus mezclas.

Respecto a determinar las mejores condiciones de proceso de inyección mediante la simulación de inyección (CAE) para introducirlas en la inyectora y reproducir fielmente estas condiciones:

- Se ha realizado la simulación de inyección con el Molflow Plastics Inside 6.2 ®, utilizando los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF calculados, obteniendo las mejores condiciones de inyección para cada material en estado virgen, reprocesado y todas las mezclas realizadas.
- En las distintas simulaciones con diferentes tiempos de inyección para cada material se han observado los siguiente parámetros: Temperatura de inyección (°C), Tiempo de inyección hasta Switch-over (s), Fuerza de cierre de máquina máxima (toneladas), Presión de inyección máxima (MPa), Velocidad de cizalla máxima (1/s), Tensión de cizalla máxima (MPa), Temperatura máxima alcanzada (°C) y Máxima diferencia de Temperatura del frente de avance (°C). Del conjunto de simulaciones se han elegido los parámetros más óptimos, trasladándolos a los parámetros de la máquina de inyección. Estos parámetros son: Temperatura de inyección (°C), Temperatura de molde (°C), Temperatura de refrigeración (°C), Tiempo de llenado (s), Tiempo de compactado (s), Tiempo de molde cerrado (s), Tiempo de abrir, expulsar y cerrar molde (s), Tiempo de ciclo total (s) y por último, Presión de compactación (MPa).
- Para validar el modelo de predicción de parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF y validar las simulaciones de inyección elegidas, se realizó experimentalmente la inyección en una inyectora tomando las presiones en la

cavidad y comparándolas con las de simulación. Los resultados de presiones en el molde demuestran que efectivamente, tanto el modelo de predicción de parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF, como las simulaciones de inyección son válidos.

## 5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS CON SEBS.

### 5.1 ABS – SEBS

- La presencia de SEBS en el ABS degradado ha permitido recuperar ductilidad, y 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. Esta mezcla recuperaría hasta el 75 % de energía al impacto, Figura III.5-103. Mezclas con porcentajes superiores de SEBS producirían un descenso de la tensión de rotura excesivo.
- En lo que se refiere a las propiedades reológicas, el SEBS reduce la viscosidad, Figura III.5-104. Para velocidades de cizalla bajas ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) la caída de viscosidad para la mezcla del 10 % de SEBS a la temperatura del reómetro de 220 °C es de un 15 % y la de 260 °C es de un 16 %. Y para velocidades de cizalla altas ( $5000 \text{ s}^{-1}$ ) la caída de viscosidad para la misma mezcla de SEBS es de un 7 % a la temperatura del reómetro de 220 °C y un 14 % para la de 260 °C.
- Con respecto a las presiones en la cavidad, la caída de viscosidad de las mezclas ha provocado el descenso de la presión necesaria para inyectar las piezas. Esto es beneficioso, ya que se necesita menos consumo eléctrico en la inyectora para llenar las piezas. Pero el descenso de la viscosidad también provoca que se produzcan rebabas si se mantiene el mismo porcentaje de presión de remanencia. Para solucionar este defecto de inyección, se ha bajado aún más la presión de remanencia, hasta un 25 % para el máximo porcentaje de SEBS.
- Como ya se ha comentado, la contracción de piezas de material reciclado depende de la temperatura, y no, de los ciclos de reprocesado. Si añadimos SEBS continúa comportándose igual. Pero a una temperatura fija se produce un comportamiento extraño. Para las cantidades de 1 % y 2 % de SEBS la contracción sigue aumentando, pero a partir de ahí la contracción disminuye al aumentar el porcentaje de SEBS, acercándose a valores del ABS virgen con cantidades del 8 % de SEBS.

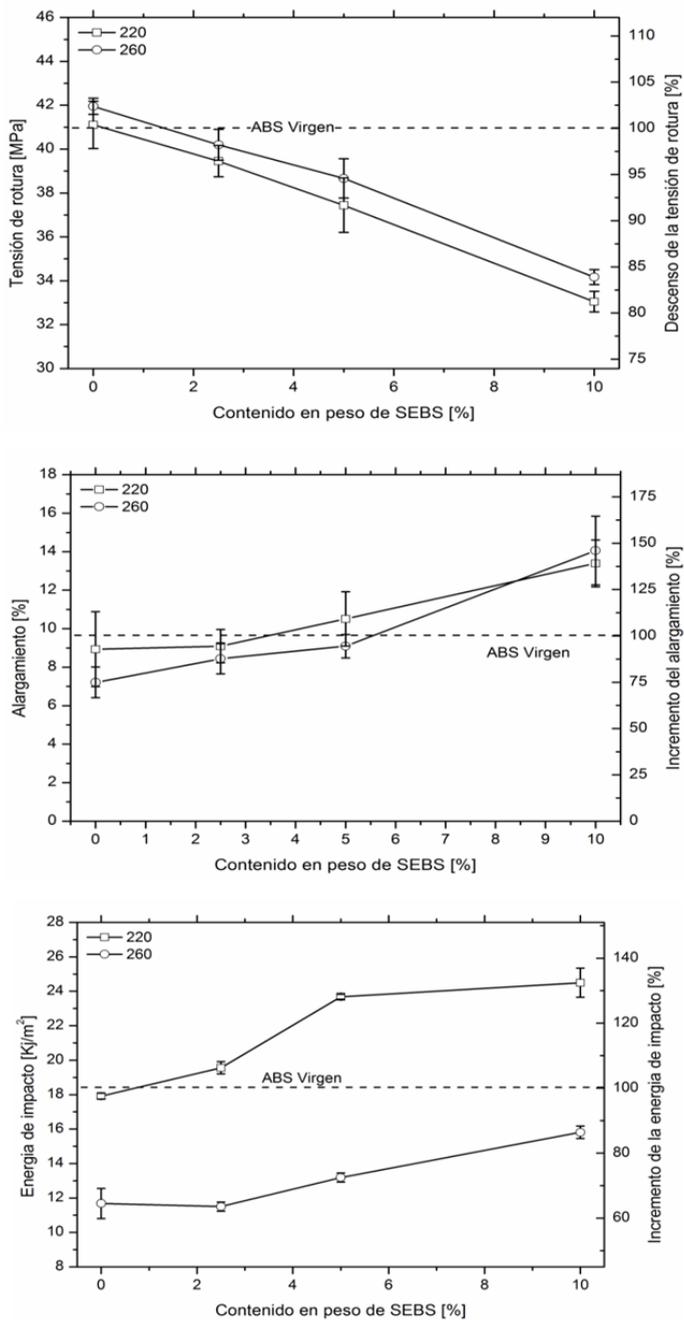


Figura III.5- 103. Propiedades mecánicas del ABS degradado con adicción de SEBS.

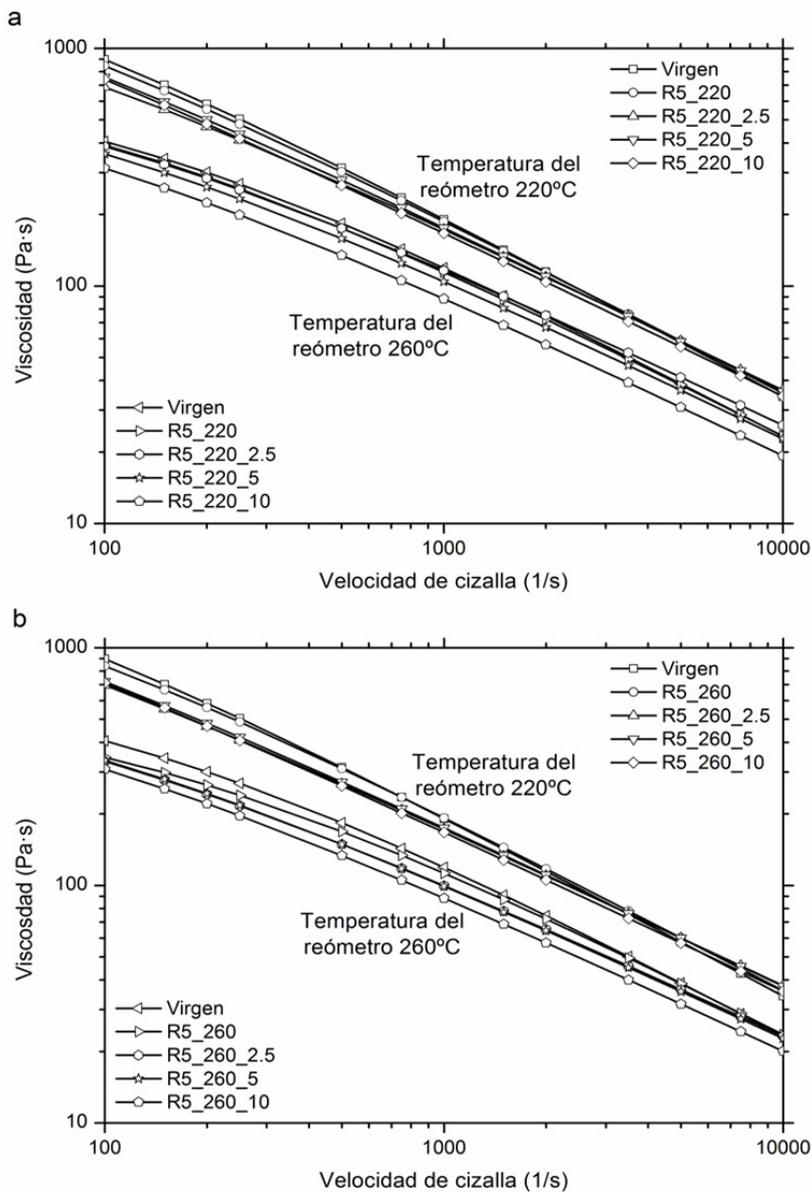


Figura III.5- 104. Viscosidad del ABS con SEBS reprocesado a 220 °C y 260 °C.

## 5.2 HIPS – SEBS

Para intentar recuperar las propiedades del material inicial (HIPS virgen) se ha mezclado el HIPS reprocesado con PB y SEBS.

- Los resultados muestran que para el comportamiento mecánico (alargamiento a la rotura y resistencia al impacto) mezclas con el 2 %, tanto de PB como de SEBS recupera los valores del material virgen, Figura III.5- 105. En cambio, para el comportamiento reológico se mantienen los valores del reprocesado con PB y disminuyen con el SEBS, como se vio en el apartado 1.4.2.2.
- Para comprobar cómo afectaría la incorporación de este 2 %, tanto de PB como de SEBS, en el material en un futuro reciclado, las nuevas mezclas se sometieron a nuevos ciclos de reprocesado. Los resultados muestran que la mezcla con SEBS se comporta mejor respecto a tracción y alargamiento que la mezcla con PB, Figura III.5- 106.
- Con respecto a la viscosidad, en la mezcla con SEBS disminuye más que en la mezcla con PB, y esta viscosidad disminuye conforme se realizan los ciclos de procesado, como se vio en el apartado 1.4.2.2. Análisis de las propiedades reológicas.

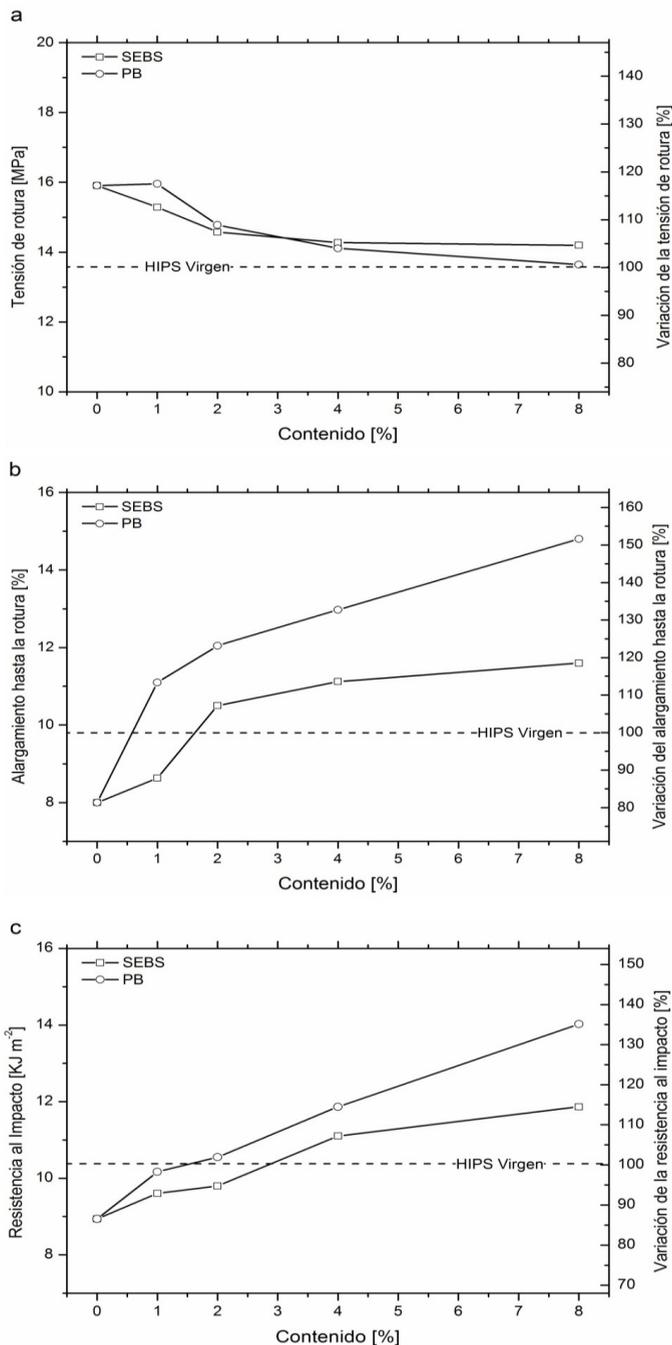


Figura III.5- 105. Propiedades mecánicas del HIPS degradado con adición de SEBS.

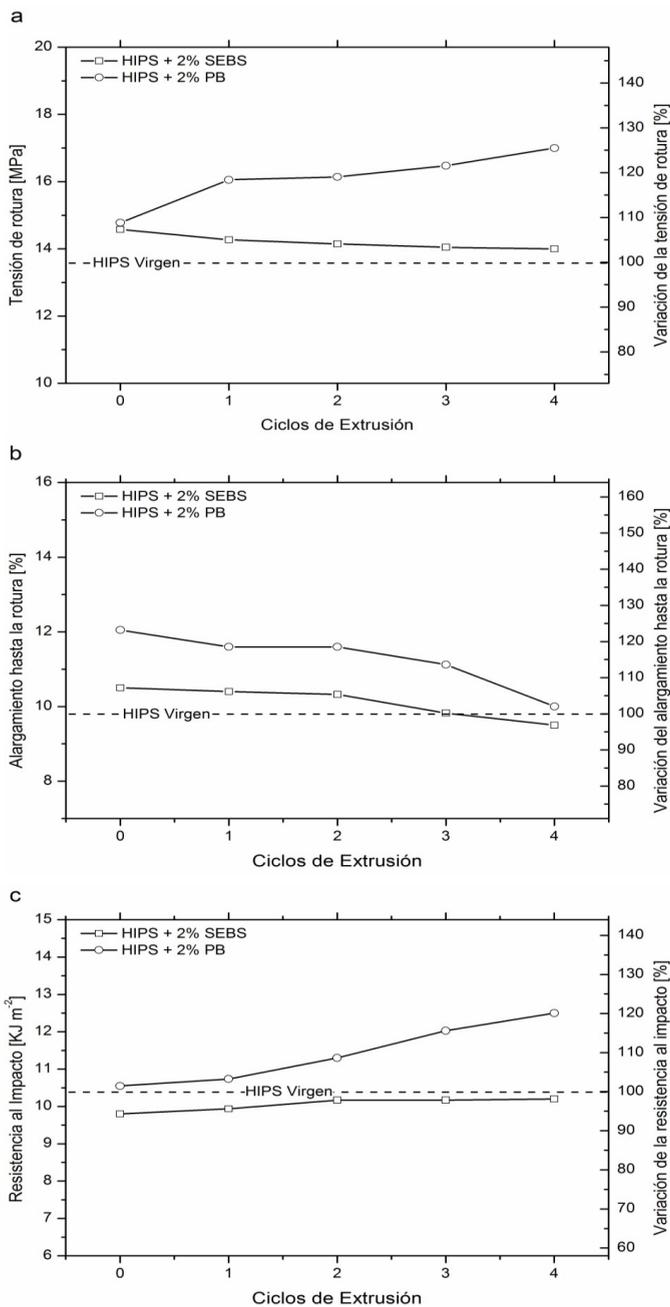
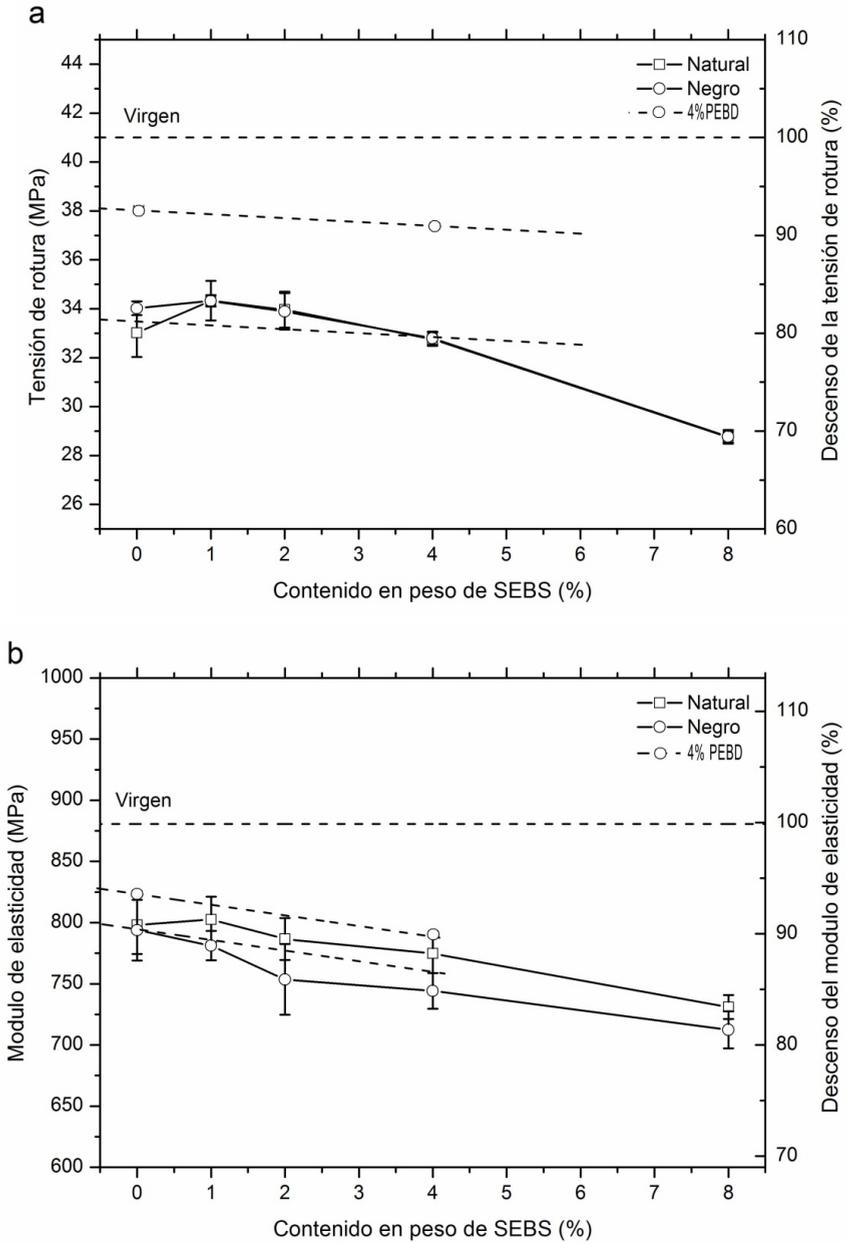


Figura III.5- 106. Propiedades mecánicas de HIPS degradado mezclado con 2% de SEBS frente ciclos de reprocesado.

### 5.3 ABS – LDPE – SEBS

- La incorporación de SEBS al ABS con impurezas de un 8 % de LDPE ha recuperado los valores de alargamiento y resistencia al impacto hasta un 30 %, acercándose a los del ABS virgen, en cambio no ha recuperado ni la resistencia a la tracción, ni el módulo de elasticidad, sino que incluso se han reducido algo más.
- Con respecto a la viscosidad, la incorporación de SEBS a la mezcla aun acentúa más esta caída de viscosidad para ambos grados (Natural y Negro). Esta caída de viscosidad no es perjudicial, sino todo lo contrario. Cuanto más fluido es el material, más fácil es de inyectar en los moldes, se necesita menos presión de inyección y por lo tanto también menos energía. Además, este hecho permite disminuir la temperatura y el tiempo de inyección en el proceso de transformación. Estos resultados permitirían al transformador incrementar su producción y reducir consumo energético.
- Si se continúa con el caso del ABS reciclado y contaminado con un 4 % de LDPE, como ya se vio en el apartado III.2, este tenía unas pérdidas de un 16 % en la resistencia al impacto sobre el material virgen. Extrapolando los datos de la mezcla con un 8 % de LDPE sobre los datos de la mezcla del 4 % de LDPE, la incorporación de un 4 % de SEBS recuperaría completamente esta propiedad, incluso se podría superar, como se puede observar en la Figura III.5- 107d.
- La presencia de impurezas de LDPE hace que la contracción del ABS aumente conforme aumenta el porcentaje de LDPE en la mezcla, provocando que las piezas midan menos. La adición de SEBS a la mezcla ABS / LDPE provoca que la diferencia B-C sea menor y por lo tanto que los laterales de la pieza sean más paralelos, incluso se obtienen valores por debajo del ABS virgen para cantidades del 8 % de SEBS
- Respecto a las propiedades ópticas, la incorporación de SEBS provoca que se blanquee aún más el material procesado. Así el efecto de introducir SEBS es mayor que el de reprocesado del material.



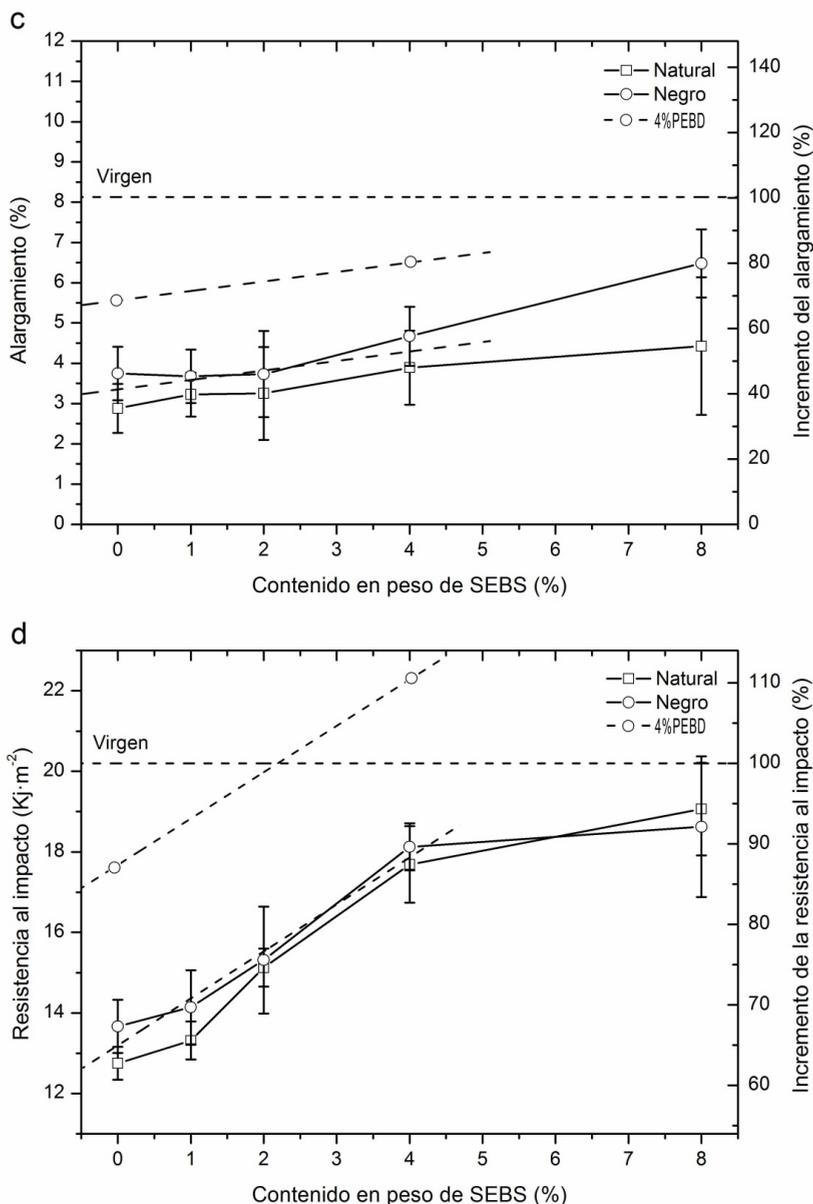


Figura III.5- 107. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS/PE8 + SEBS

## 5.4 ABS – HIPS – SEBS

- La adición de SEBS permite recuperar las propiedades dúctiles de la mezcla ABS-HIPS al 50 % con cierta pérdida de la tensión de rotura. Analizando de forma conjunta los resultados obtenidos por la adición de SEBS en la mezcla de ABS – HIPS el porcentaje más idóneo es el 10 % de SEBS ya que sólo supone una pérdida del 10 % respecto la tensión de rotura, pero dicho porcentaje supone un incremento del alargamiento a la rotura y de la energía de impacto del 50 % respecto el valor de la mezcla sin SEBS, Figura III.5- 108.
- El análisis de las superficies de rotura, visto en el apartado 3.3.2. Sistema ABS – HIPS – SEBS, permite entender con mayor facilidad los resultados obtenidos en la caracterización mecánica ya que se observa un aumento de la deformación plástica a medida que la cantidad de SEBS es mayor.
- En lo que respecta a la fluidez, visto en el mismo apartado 3.3.2, la adición de SEBS aporta una ventaja, ya que la fluidez es mayor y este hecho permite bajar las condiciones de proceso con el consecuente ahorro energético que ello supondría.
- Finalmente, la termogravimetría, vista en el mismo apartado 3.3.2, indica un elevado grado de compatibilidad entre los materiales que forman la mezcla. La adición de SEBS provoca un pequeño adelanto de la temperatura de inicio de la degradación de las diversas mezclas, aunque es de resaltar que el ratio de degradación se mantiene prácticamente constante incluso cuando se adiciona un 30 % de SEBS.

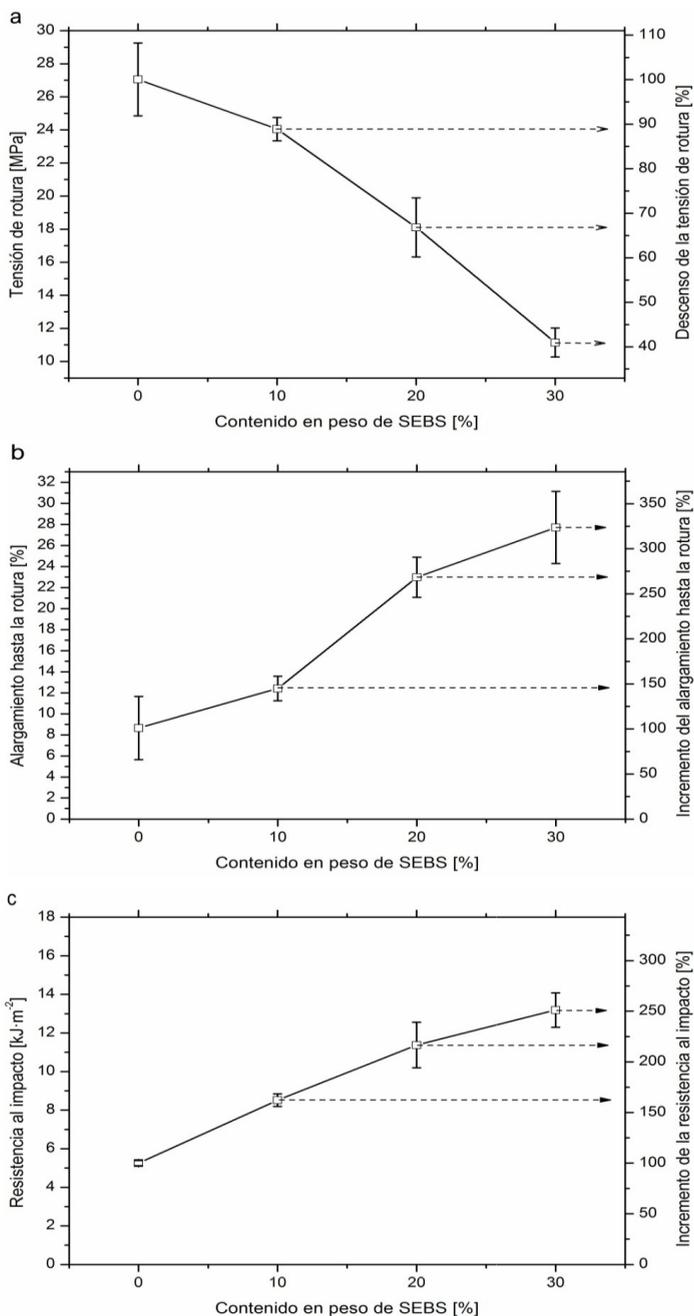


Figura III.5- 108. Variación de las propiedades mecánicas para el sistema ABS - HIPS en función del contenido de SEBS



## 6 CARATERIZACIÓN DEL ABS PROCEDENTE DE LA EMPRESA ACTECO S.L.

Llegados a este punto del trabajo, sólo queda comprobar que realmente la incorporación de SEBS a un ABS obtenido de una empresa de recuperación, funciona para mejorar sus propiedades y así revalorizar el material.

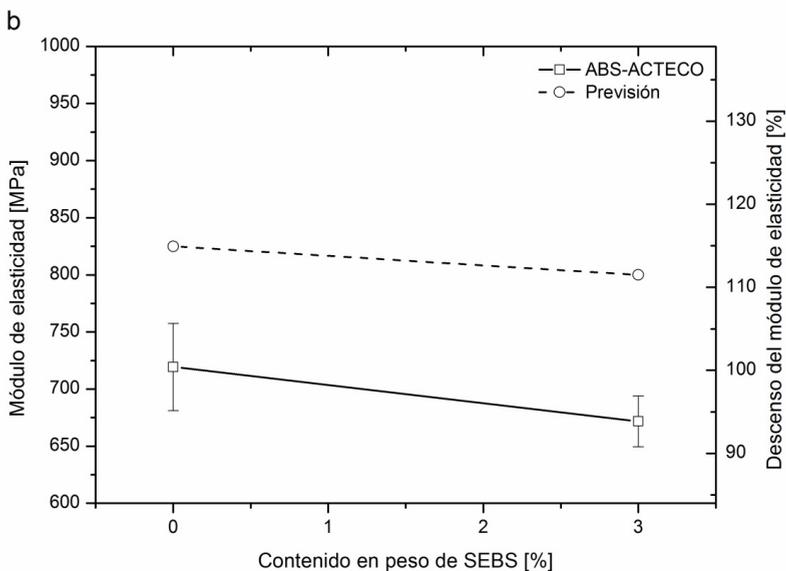
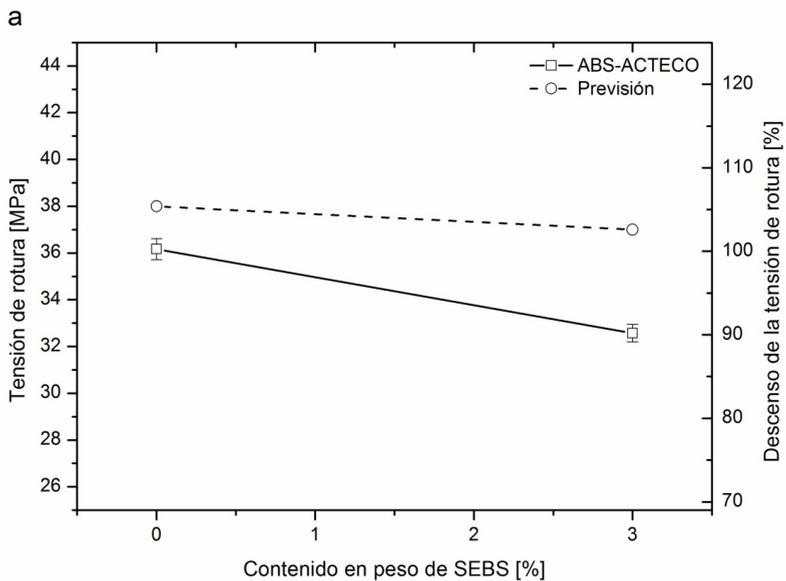
Al observar la Figura III.5- 107. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS/PE8 + SEBS, se puede comprobar que a un hipotético ABS reprocesado con un 4 % LDPE de impurezas mezclándole un 3 % de SEBS, puede sobrepasar la resistencia al impacto del material virgen.

La muestra de material que la empresa ACTECO S.L. proporcionó, fue mezclada con un 3 % de SEBS y los resultados de la caracterización mecánica aparecen en la Figura III.6- 109 junto con los valores de previsión realizados con el material estudiado en este trabajo. Como estos materiales no son los mismos, es normal que los valores de los ensayos no concidan. En cambio, la pendiente de la recta que une los valores del material sin añadir SEBS, con el del 3% de SEBS si que coinciden, dando validez al estudio.

Al mirar con detalle las gráficas de la Figura III.6- 109 se puede observar, con respecto a la tensión de rotura (gráfica a), que la incorporación de un 3 % de SEBS disminuye algo más el valor previsto, pero se obtiene un valor aceptable 33 MPa. Con respecto a módulo de elasticidad (gráfica b) también se obtiene un dato inferior, pero que es válido. En cambio con respecto al alargamiento (gráfica c) el material de ACTECO S.L. posee mayor capacidad que el estudiado por nosotros, pero lo realmente importante es que la incorporación de SEBS tiene la misma repercusión que el de la previsión. Por último, en la gráfica d, la incorporación de SEBS aumenta la resistencia al impacto un 20 %, llegando a un valor de 21 KJ·m<sup>-2</sup>, valor usual en un ABS virgen.

Con respecto a las propiedades reológicas, en la Figura III.6- 110, aparecen las curvas de viscosidad del material proporcionado por ACTECO S.L., su mezcla con el 3 % de SEBS, el ABS con la mezcla del 8 % de LDPE y la del 8 % de LDPE con el 4 % de SEBS. Se puede observar que las curvas de las mezclas estudiadas tienen una viscosidad por debajo de las del material de ACTECO S.L., ya que poseen el doble de cantidad de LDPE. Para una mejor comprensión de la variación de la viscosidad, a continuación se detalla la variación a bajas y a altas velocidades de cizalla. Para el ABS estudiado en el punto II.4 la incorporación de un 4 % de SEBS, para velocidades de cizalla bajas (100 s<sup>-1</sup>) provoca una caída de un 8 % y para altas velocidades de cizalla (5000 s<sup>-1</sup>) un 7 %. Con respecto al ABS proporcionado por ACTECO S.L. la incorporación de un 3 % de SEBS para velocidades de cizalla bajas (100 s<sup>-1</sup>) genera una caída de un 7 % y para altas velocidades de cizalla (5000 s<sup>-1</sup>), por el contrario, aumenta la viscosidad un 4 %. Este resultado no es extraño pues, como ya ha mencionado otro autor (Boronat et al., 2009), observó en un ABS de baja viscosidad

(como el de este trabajo) el mismo efecto, es decir, caída de la viscosidad solo a bajas velocidades de cizalla cuando era reprocesado.



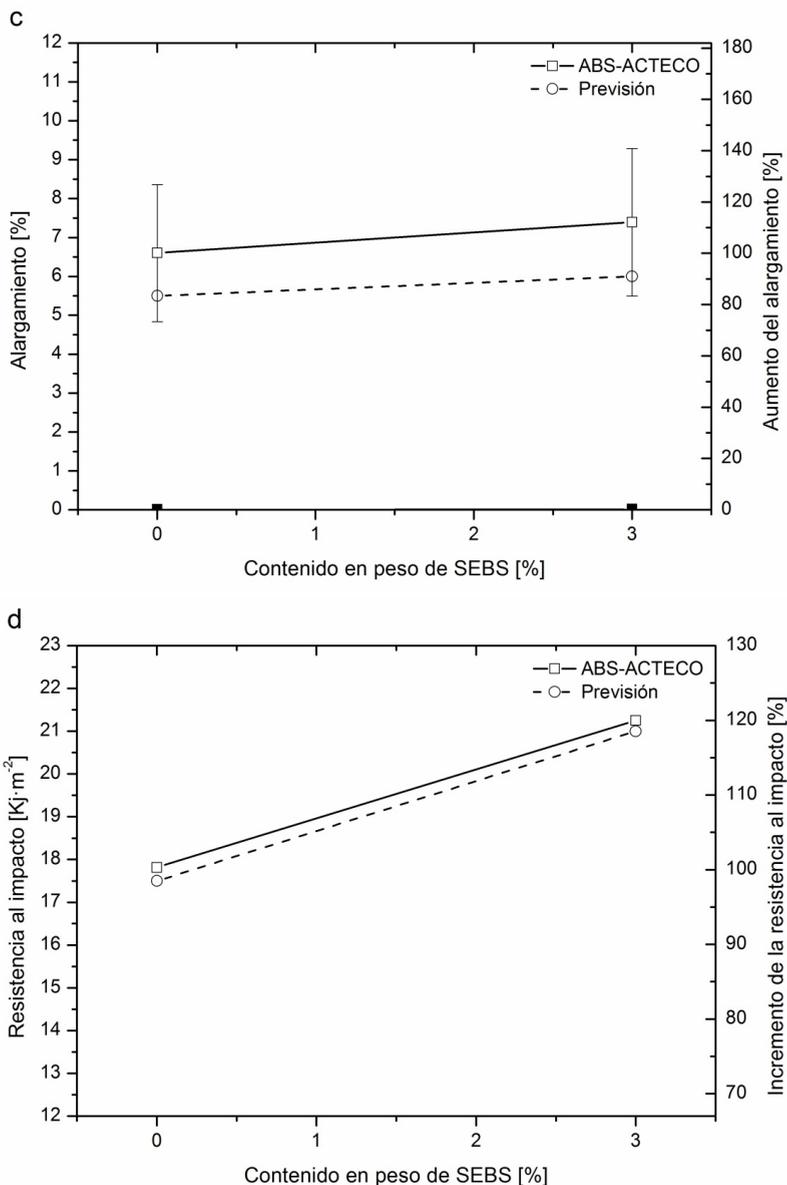


Figura III.6- 109. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS-PE4% + SEBS

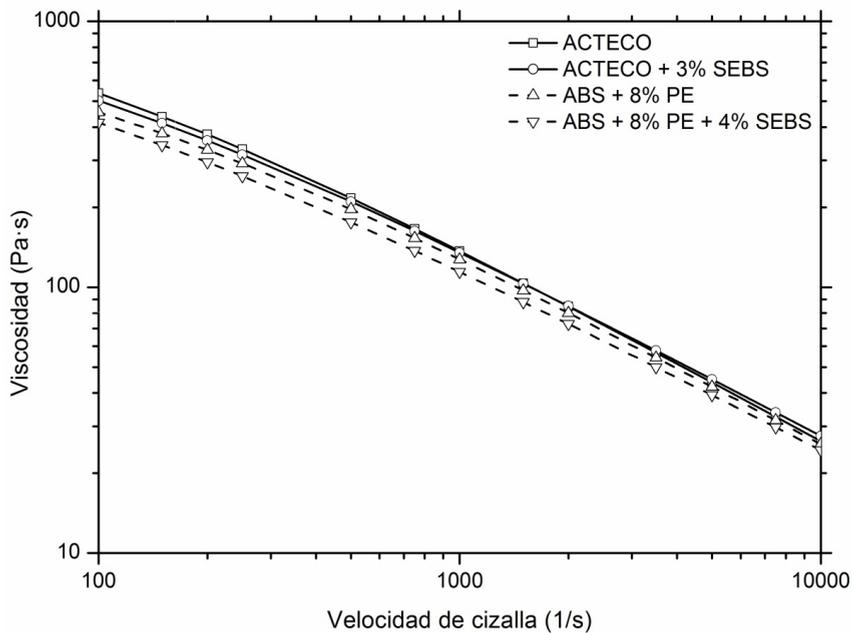


Figura III.6- 110. Viscosidad del ABS de ACTECO S.L. con SEBS.

## **IV. CONCLUSIONES**



De acuerdo con los objetivos planteados y a la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden extraer la siguiente conclusión:

- Desde un punto de vista general y de acuerdo con el objetivo principal de la investigación, el trabajo ha permitido determinar la posibilidad del uso del SEBS como aditivo para recuperar en parte las propiedades de ABS reciclados o con impurezas. De esta manera se revalorizan unos materiales que: en el caso de los residuos de ABS y de HIPS independientemente, recuperan parte de sus propiedades acercándolas a las del materia virgen; y en el caso de las mezclas al 50 % de ABS + HIPS, que prácticamente sólo servía para quemarlo y obtener de él energía, recuperan, por lo menos, hasta las propiedades del HIPS, el de menor resistencia.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

**Referente a la caracterización de los materiales a estudiar ABS y HIPS, con el objeto de conocer los cambios que aparecen en el material por causa del reprocesado.**

- **Con respecto al ABS**, una vez observados los resultados, la propiedad más afectada es la pérdida de resistencia al impacto por procesado a alta temperatura (260 °C). Por tanto se recomienda a los transformadores de plástico que utilicen la temperatura más baja posible (220 °C), ya que esta no afecta prácticamente a las propiedades del material.
- Por el contrario, con respecto a las presiones en cavidad, a mayor temperatura de inyección se necesita menos presión para llenar la cavidad. Exactamente para la diferencia de 40 °C de temperatura entre 260 °C y 220 °C, hay una caída de 30 % de presión, que significa poder inyectar correctamente piezas complicadas.
- Con respecto a la contracción de la pieza, a menor temperatura se obtiene menor contracción. Pero por el contrario, a mayor temperatura se obtienen piezas con los laterales más paralelos.
- Como conclusión final se recomienda un estudio para cada caso de inyección, para así definir qué variables son más importante a la hora de seleccionar los parámetros de proceso más óptimos.

- **Con respecto al HIPS**, los resultados muestran que el reprocesado del material disminuye más o menos sobre el 16 % sus propiedades mecánicas lo que da a entender que este material debe de ser mezclado con algún aditivo para recuperar parte de sus propiedades.
- En cuanto a la viscosidad, el reprocesado de HIPS provoca una ligera disminución de esta. Esto significa que los transformadores de plástico que utilicen HIPS reciclado pueden disminuir ligeramente la temperatura de transformación, para que iguale su viscosidad con la del material virgen.

**Referente al estudio previo para saber que materiales componen las alarmas de ABS, que se pretende recuperar, y la caracterización de la mezcla de ABS con la impureza encontrada.**

Como resultado del estudio se obtuvo que la cantidad de residuo mayoritario en las alamas de ABS era un 4 % de LDPE para fabricación de láminas. Con este dato se realizó la caracterización de las nuevas mezclas.

- Como conclusión principal se obtuvo que las propiedades mecánicas disminuyen linealmente conforme aumenta la cantidad de LDPE, así que para recuperar las propiedades del ABS con impurezas, este se debería mezclar con algún aditivo.
- Otra conclusión es que, al igual que con el reprocesado, la adicción de LDPE disminuye la viscosidad, pero esta vez de forma notable. Esto significa que los transformadores de plástico que utilicen ABS con presencia de LDPE deben disminuir la temperatura de transformación, para que se iguale con la del material virgen.

**Referente a la caracterización de la mezcla de ABS - HIPS para determinar la compatibilidad de ambos materiales y como esta compatibilidad afecta a sus propiedades.**

- La compatibilidad entre el ABS y el HIPS es una compatibilidad parcial ya que se produce una pérdida importante de propiedades dúctiles en la mezcla del 50 % de ABS y HIPS. El estudio de las superficies de rotura, tanto en los ensayos de tracción como en los de impacto, muestra un avance de grieta distinto al de los materiales vírgenes, indicando una distribución heterogénea de la composición a lo largo de la superficie de rotura. En la parte interior de las probetas hay más ABS y por la parte exterior más HIPS. Este resultado es lógico ya que el material con menor fluidez tiende a rodear al de menor fluidez.

**Referente a la determinación de los parámetros de Cross-WLF de los materiales y determinar las mejores condiciones de proceso de inyección mediante la simulación de inyección (CAE).**

- Los parámetros de Cross-WLF de los materiales de partida y de las mezclas planteadas, han permitido utilizar el modelo reológico que introducido en el simulador de inyección, ha permitido no solo anticipar el comportamiento de dichos materiales, sino también seleccionar los indicadores más óptimos en la inyección, para después trasladarlos a los parámetros de la máquina de inyección.

**Referente a caracterizar los materiales anteriores añadiéndoles ahora SEBS como modificador de las propiedades para recuperarlas y revalorizar los nuevos materiales.**

**1º ABS – SEBS**

- El material reprocesado a 220 °C no necesitaría ser mezclado con SEBS. En las industrias transformadoras de ABS utilizan temperaturas altas de procesamiento (260 °C) para facilitar el llenado de la cavidad del molde, lo que supone una pérdida de resistencia al impacto en el futuro plástico a reciclar. Con el objeto de recuperar dicha propiedad, se concluye en este trabajo que la cantidad de 5 % de SEBS, es la proporción que ofrece un mejor balance de propiedades a la mezcla SEBS + ABS reprocesado.
- En lo que se refiere a las propiedades reológicas, el SEBS reduce la viscosidad del ABS reprocesado, hecho que provoca el descenso de la presión necesaria para inyectar las piezas y permite disminuir la temperatura y el tiempo de inyección en el proceso de transformación. Estos resultados permitirían al transformador incrementar su producción y reducir consumo energético.

**2º HIPS – SEBS**

- La incorporación del 2 %, tanto de PB como de SEBS, al HIPS reprocesado provoca la recuperación de las propiedades mecánicas del material inicial. Pero el posterior reprocesado de estas nuevas mezclas muestra un comportamiento desigual. Los resultados muestran que la mezcla con SEBS se comporta mejor respecto a tracción y alargamiento que la mezcla con PB.
- El reprocesado de la mezcla de HIPS con SEBS baja la viscosidad. Esto conlleva que sea más fácil de inyectar en un molde, pero por el contrario al ser más fluido, se pueden obtener piezas defectuosas (aparición de rebabas).
- Ya que el objeto principal es que la nueva mezcla tenga viscosidad similar al material virgen, una posible solución sería reducir la temperatura de inyección; de

este modo se lograría un menor consumo de energía durante el procesado, además de una óptima reutilización del material reprocesado, con el beneficio medioambiental que ello conlleva

### **3º ABS – LDPE – SEBS**

- La presencia de impurezas como el LDPE en el ABS disminuye sus propiedades mecánicas. La incorporación de SEBS recupera parte de ellas. Para materiales con altos porcentajes de impurezas (8 % de LDPE) se necesitaría al menos un 4 % de SEBS, y para ABS con menos cantidad se necesitaría menos cantidad de SEBS obteniendo mejores resultados.
- Con respecto al proceso de inyección, nuevamente la presencia de SEBS disminuye la viscosidad y como consecuencia el cambio de los parámetros de inyección.

### **4º ABS – HIPS – SEBS**

- La compatibilidad parcial entre el ABS y el HIPS hacen que esta mezcla no se pueda recuperar para nuevas piezas inyectadas por sus bajas propiedades mecánicas, por debajo de las propiedades de ambos materiales vírgenes. La adición de SEBS a la mezcla eleva el grado de compatibilidad permitiendo recuperar las propiedades dúctiles de la mezcla ABS-HIPS, alcanzando a las del HIPS virgen, pero con cierta pérdida de la tensión de rotura. Esta nueva mezcla puede dar salida a este desperdicio.

### **Respecto a la caracterización del ABS procedente de la empresa ACTECO S.L.**

- La caracterización mecánica y reológica del material proporcionado por la empresa ACTECO S.L. ha permitido comprobar que los estudios anteriores eran válidos. De la caracterización mecánica y reológica del ABS + 8 % de LDPE estudiado en este trabajo, se ha podido extrapolar qué propiedades obtendríamos si las impurezas fueran del 4 % y qué previsión tendríamos con la incorporación de SEBS. Los resultados son los esperados sobre todo en los datos de la resistencia al impacto, los cuales determinan la recuperación del material de ACTECO llegando a valores de los del ABS virgen.

Con estos resultados, la hipótesis que se formulaba al inicio de este trabajo de “utilizar el SEBS como aditivo para solucionar todos los problemas de la empresa ACTECO S.L.”, ha sido acertada.

## **V. APÉNDICES**



# 1 ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. 1-1. Materiales encontrados en ambas muestras. ....	5
Tabla I. 1-2. Propiedades cualitativas del ABS.....	13
Tabla I. 1-3. Propiedades Cuantitativas del ABS (Terluran® GP-35).....	14
Tabla I. 1-4. Propiedades del HIPS 6541 de TOTAL PETROCHEMICAL.....	19
Tabla I. 1-5. Propiedades del LDPE (ALCUDIA® PE063/A) .....	22
Tabla I. 1-6. Propiedades del SEBS TA50 de APPLICAZIONI PLASTICHE INDUSTRIALI.....	26
Tabla I. 1-7. Principales características de la máquina de inyección Mateu & Solé, modelo Meteor 270/75 .....	29
Tabla I. 1-8 Principales características de la máquina de extrusión de doble husillo .....	34
Tabla I. 1-9. Características principales del equipo DSC .....	44
Tabla I. 1-10. Programa de temperaturas del DSC para las mezclas.....	46
Tabla I. 1-11. Principales características del equipo de termogravimetría (TGA).....	50
Tabla I. 1-12. Principales características del microscopio electrónico JEOL JSM-6300. ....	53
Tabla I. 1-13. Principales características del equipo de termografía infrarroja (TIR). ....	55
Característica .....	55
Valor.....	55
Tabla I. 1-14. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.....	66
Tabla II.1- 15. Resistencia a la tracción y alargamiento del material virgen y sus reprocesados. ....	83
Tabla II.1- 16. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF .....	83
Tabla II.1- 17. Resistencia a la tracción y alargamiento del material virgen, del R5 y de las ocho mezclas. ....	86
Tabla II.1- 18. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF y viscosidades con velocidad de cizalla nula. ....	87
Tabla II.1- 19. Resistencia a la tracción y alargamiento del material virgen, del R5 y de los reprocesados de las mezclas al 2 %. ....	91
Tabla II.1- 20. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF WLF y viscosidades con velocidad de cizalla nula.....	92
Tabla II.2- 21. Valores de la caracterización mecánica del ABS y SEBS vírgenes. ....	100
Dado que existen diversas muestras se ha utilizado la codificación de la .....	101
Tabla II.2- 22. Codificación de las muestras .....	101
Tabla II.2.- 23. Resultados del proceso de simulación.....	108
Tabla II.2- 24. Resumen de los parámetros de salida. ....	111
Tabla II.2- 25. Valores de la caracterización mecánica del ABS reprocesado a 220 °C y 260 °C .....	112
Tabla II.2- 26. Datos de correlación, probabilidad y la Chi cuadrado. ....	115
Tabla II.2- 27. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF.....	115
Tabla II.2- 28. Longitudes medidas en las piezas.....	122
Tabla II.2- 29. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF y viscosidades con velocidad de cizalla nula. ....	128
Tabla II.2- 30. Datos de correlación, probabilidad y la Chi cuadrado. ....	128
Tabla II.2- 31. Parámetros introducidos y obtenidos en la inyectora .....	133

Tabla II.2- 32. Longitudes medidas en las piezas y obtenida de simulación.....	136
Tabla II.3- 33. Relación entre áreas de bandas de absorción. ....	150
Tabla II.4- 34. Materiales utilizados en el estudio. ....	164
Tabla II.4- 35. Propiedades mecánicas suministrada por los fabricantes.....	167
Tabla II.4- 36. Medida del color en la escala CIELab.....	173
Tabla II.4- 37. Longitudes medidas en las piezas. ....	174
Tabla II.4- 41. Longitudes medidas en las piezas. ....	184
Tabla II.3- 43. Relación entre áreas de bandas de absorción. ....	207

## 2 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1-1. Fotografía de las dos muestras de ABS triturado .....	4
Figura I. 1-2. Poliacrilonitrilo .....	10
Figura I. 1-3. Polibutadieno.....	10
Figura I. 1-4. Poliestireno.....	10
Figura I. 1-5. Estructura del ABS.....	11
Figura I. 1-6. Identificación del ABS .....	11
Figura I. 1-7. Aplicaciones del ABS.....	15
Figura I. 1-8. Estructura del PS.....	16
Figura I. 1-9 Estructura del HIPS .....	17
Figura I. 1-10. Identificación del PS.....	17
Figura I. 1-11. Aplicaciones del HIPS .....	20
Figura I. 1-12. Polietileno .....	21
Figura I. 1-13. Estructura del Polietileno .....	21
Figura I. 1-14. Aplicaciones del polietileno .....	24
Figura I. 1-15. Estructura del SBS .....	25
Figura I. 1-16. Estructura del SEBS .....	25
Figura I. 1-17. Aplicaciones del SEBS .....	27
Figura I. 1-18. Deshumidificador y del molino del laboratorio de procesos de fabricación .....	28
Figura I. 1-19. Inyectora del laboratorio de procesos de fabricación.....	30
Figura I. 1-20. Geometría de la pieza empleada para obtener pieza para ensayar .....	31
Figura I. 1-21. Geometría de la pieza empleada para medir presiones y contracciones.....	32
Figura I. 1-22. Molde con sensores de presión y temperatura .....	33
Figura I. 1-23. Extrusora del laboratorio de materiales.....	34
Figura I.1- 24. Máquina universal de ensayos y Charpy del laboratorio de materiales.....	36
Figura I. 1-27. Plastómetro del laboratorio de materiales .....	43
Figura I. 1-28. Esquema de un DSC y DSC del laboratorio de materiales. ....	45
Figura I. 1-29. Esquema básico de una célula DSC.....	47
Figura I. 1-30. Esquema y foto de la termobalanza TGA/SDTA 851 .....	49
Figura I. 1-31. SEM y metalizador del laboratorio de materiales.....	52
Figura I. 1-32. FTIR del laboratorio de materiales .....	55
Figura I. 1-33. Esquema básico del interferómetro de Michelson empleado en FTIR.....	56
Figura I. 1-34 Colorímetro del laboratorio de materiales.....	57
Figura II.1- 35. Corrección de Bagley para el material virgen.....	76
Figura II.1- 36. Corrección de Rabinowitsch para el material virgen y la boquilla de L/D 10. .	77
Figura II.1- 37 Viscosidad del HIPS virgen a 230 °C. ....	78
Figura II.1- 38. DSC del HIPS virgen.....	80
Figura II.1- 39. Viscosidad del material virgen a 220 °C, 230 °C y 240 °C.....	81
Figura II.1- 40. Viscosidad del material virgen y sus reprocesados. ....	84
Figura II.1- 41 Viscosidad del material virgen y sus reprocesados a velocidades de cizalla 5000 y 10000 s <sup>-1</sup> .....	85
Figura II.1- 42. Viscosidad de R5 y sus mezclas con PB.....	88
Figura II.1- 43. Viscosidad de R5 y sus mezclas con SEBS.....	89

Figura II.1- 44. Viscosidad de R5 y sus mezclas con SEBS y PB a 5000 y 10000 s <sup>-1</sup> .....	89
Figura II.1- 45. Viscosidad de V, R5, R5+2% de PB y sus reprocesados.....	93
Figura II.1- 46. Viscosidad de V, R5, R5+2% de SEBS y sus reprocesados .....	94
Figura II.1- 47. Viscosidad de las mezclas de R5+2% reprocesadas a 5000 s <sup>-1</sup> y 10000 s <sup>-1</sup> .....	94
Figura II.2- 48. Curvas reológicas del ABS virgen a 220 °C y 260 °C y SEBS Virgen a 180 °C y 200 °C. ....	102
Figura II.2- 49. Geometría de la pieza inyectada y situación de los sensores de presión y temperatura.....	103
Figura II.2- 50. Viscosidad del ABS virgen a 200, 220, 240, 260 y 280 °C.....	106
Figura II.2- 51. Calorimetría del ABS virgen y R5. Cp del zafiro, del ABS virgen y del R5. ....	107
Figura II.2- 52. Presiones obtenidas en el simulador inyectando a 220 °C ABS virgen. ....	109
Figura II.2- 53. Temperaturas en pieza y bebedero frente a tiempo de ciclo, para ABS virgen inyectado a 220 °C.....	110
Figura II.2- 54. Valores de $T_g$ en función de ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C. ....	113
Figura II.2- 55. Entalpia de crosslinking en función de los ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C. ....	113
Figura II.2- 56. Viscosidad del ABS reprocesado a 220 y 260 °C. ....	116
Figura II.2- 57. Viscosidad a velocidades de cizalla 100 s <sup>-1</sup> y 5000 s <sup>-1</sup> .....	117
Figura II.2- 58. Grafico “Presión - Tiempo de ciclo” en Moldflow y en molde, para la temperatura de 220 °C y 260 °C. ....	121
Figura II.2- 59. a) Contracción real en pieza, b) Contracción simulada en piezas y c) Diferencia en el ancho de las piezas .....	124
Figura II.2- 60. Tensión de rotura de las mezclas de R5 + SEBS.....	126
Figura II.2- 61. Alargamiento a la rotura de las mezclas de R5 + SEBS.....	126
Figura II.2- 62. Resistencia al impacto de las mezclas de R5 + SEBS.....	127
Figura II.2- 63. Viscosidad del ABS con SEBS reprocesado a 220 °C y 260 °C.....	130
Figura II.2- 64. Viscosidad de las mezclas a 100 s <sup>-1</sup> y 5000 s <sup>-1</sup> .....	131
Figura II.2- 66. a) Contracción real en pieza, b) Contracción simulada en piezas y c) Diferencia en el ancho de las piezas con SEBS.....	137
Figura II.3- 67. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las mezclas.....	143
Figura II.3- 69. Representación gráfica de la tensión de rotura del sistema ABS-HIPS.....	147
Figura II.3- 70. Variación del alargamiento a la rotura y resistencia al impacto del sistema ABS-HIPS. ....	147
Figura II.3- 71. Micrografías de las secciones de fractura obtenidas tras el ensayo de tracción de las diversas muestras.....	148
Figura II.3- 72. Micrografías de las secciones obtenidas tras en ensayo de impacto. ....	149
Figura II.3- 73. Micrografías de las secciones obtenidas tras en ensayo de impacto a 5000x. ....	149
Figura II.3- 74. Espectro FTIR del ABS, del HIPS and de la mezcla ABS-HIPS. ....	150
Figura II.3- 75. Valores del índice de fluidez del sistema ABS – HIPS. ....	151
Figura II.3- 76. DSC de la mezcla ABS - HIPS .....	152
Figura II.3- 77. Análisis TG correspondiente a la degradación térmica del ABS, HIPS y mezcla ABS-HIPS al 50 %. ....	153
Figura II.3- 78. Resistencia a la tracción del sistema ABS – HIPS en función del contenido de SEBS.....	154

Figura II.3- 79. Variación del alargamiento a la rotura y resistencia al impacto para el sistema ABS - HIPS en función del contenido de SEBS. ....	155
Figura II.3- 80. Micrografías de la superficie de rotura tras el ensayo de tracción en función del contenido en SEBS. ....	156
Figura II.3- 81. Índice de fluidez de las mezclas (ABS – HIPS) en función del contenido de SEBS. ....	156
Figura II.3- 82. Curvas termogravimétricas y DTG, de las mezclas de ABS-HIPS-SEBS y SEBS virgen. ....	157
Figura II.4- 84. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS con LDPE para los dos grados (Natural y Negro). ....	169
Figura II.4- 85. Viscosidad de los materiales vírgenes. ....	170
Figura II.4- 86. Curvas reológicas del ABS y las mezclas con PE. ....	171
Figura II.4- 87. Fotos de las muestras inyectadas. ....	172
Figura II.4- 88. Fotos de las muestras inyectadas mezcladas por extrusión. ....	172
Figura II.4- 89. Contracción del ABS mezclado con LDPE. ....	175
Figura II.4- 90. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS/PE8 + SEBS. ....	181
Figura II.4- 91. Curvas reológicas de las mezclas de ABS/PE8 con SEBS. ....	182
Figura II.4- 92. Fotos de las muestras inyectadas mezcladas con SEBS por extrusión. ....	183
Tabla II.4- 40. Medida del color en la escala CIELab para las mezclas con SEBS. ....	183
Figura II.4- 93. Contracción de la mezcla de ABS/PE8 con SEBS. ....	185
Figura III.1- 94. Propiedades mecánicas en función de los ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C. ....	193
Figura III.1- 95. Propiedades térmicas en función de los ciclos de reprocesado a 220 °C y 260 °C. ....	195
Figura III.1- 96. Curvas reológicas del ABS y sus reprocesados a 220 °C y 260 °C. ....	197
Figura III.2- 97. Propiedades mecánicas del HIPS en función de los ciclos de reprocesado. ...	199
Figura III.1- 98. Curvas reológicas del HIPS y sus reprocesados. ....	200
Figura III.2- 99. Propiedades mecánicas del ABS en función de la cantidad de LDPE. ....	203
Figura III.2- 100. Curvas reológicas del ABS y las mezclas con PE. ....	204
Figura III.3- 101. Propiedades mecánicas del sistema ABS – HIPS. ....	206
Figura III.3- 102. Valores del índice de fluidez del sistema ABS – HIPS. ....	207
Figura III.5- 103. Propiedades mecánicas del ABS degradado con adicción de SEBS. ....	212
Figura III.5- 104. Viscosidad del ABS con SEBS reprocesado a 220 °C y 260 °C. ....	213
Figura III.5- 105. Propiedades mecánicas del HIPS degradado con adicción de SEBS. ....	215
Figura III.5- 106. Propiedades mecánicas de HIPS degradado mezclado con 2% de SEBS frente ciclos de reprocesado. ....	216
Figura III.5- 107. Propiedades mecánicas de las mezclas de ABS/PE8 + SEBS. ....	219
Figura III.5- 108. Variación de las propiedades mecánicas para el sistema ABS - HIPS en función del contenido de SEBS. ....	221
Figura III.6- 110. Viscosidad del ABS de ACTECO con SEBS. ....	226

### 3 DOCUMENTOS DE ACEPTACIÓN DE COAUTORES.



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

#### DOCUMENTO DE ACEPTACIÓN DE COAUTORES

Los abajo firmantes coautores del artículo: "ESTUDIO REOLÓGICO DURANTE EL PROCESO DE RECUPERACIÓN DEL POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO. USO DEL MODELO CROSS-WLF" en inglés "STUDY OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR DURING THE RECOVERY PROCESS OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE USING CROSS-WLF MODEL", publicado en la revista "Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, 2400–2410 (2011) © 2010 Wiley Periodicals, Inc., aceptamos que el doctorando Miguel Ángel Peydró Rasero presente el trabajo como tesis y expresamos la renuncia a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.

Francisco Parres

José Enrique Crespo

David Juárez

Alcoy a 1 de Marzo de 2013



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

### DOCUMENTO DE ACEPTACIÓN DE COAUTORES

Los abajo firmantes coautores del artículo: "RECUPERACIÓN DE ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO RECICLADO, MEDIANTE MEZCLA CON ESTIRENO-ETILENO/BUTADIENO-ESTIRENO." en inglés "RECOVERY OF RECYCLED ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE, THROUGH MIXING WITH STYRENE-ETHYLENE/BUTYLENE-STYRENE", publicado en la revista "Journal of Materials Processing Technology", Volume 213 (8) Elsevier – Aug 1, 2013, aceptamos que el doctorando Miguel Ángel Peydró Rasero presente el trabajo como tesis y expresamos la renuncia a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.

Francisco Parres

José Enrique Crespo

Raúl Navarro

Alcoy a 19 de Mayo de 2014



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

## DOCUMENTO DE ACEPTACIÓN DE COAUTORES

Los abajo firmantes coautores del artículo: "INFLUENCIA DEL ESTIRENO-ETILENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SEBS) SOBRE LA MEZCLA DE ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS) CON POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS)." en inglés "INFLUENCE OF STYRENE-ETHYLENE-BUTADIENE-STYRENE (SEBS) ON THE MIXTURE OF ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE (ABS) WITH HIGH IMPACT POLYSTYRENE (HIPS)", publicado en la revista "Journal of Elastomers and Plastics" publicado online el 24 de Diciembre de 2013 y con DOI 10.1177/0095244313516886, aceptamos que el doctorando Miguel Ángel Peydró Rasero presente el trabajo como tesis y expresamos la renuncia a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.

Francisco Parres

Raúl Navarro

José Enrique Crespo

Alcoy a 19 de Mayo de 2014



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

### DOCUMENTO DE ACEPTACIÓN DE COAUTORES

Los abajo firmantes coautores del artículo: INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN EL ESTIRENO-ETILENO/BUTADIENO-ESTIRENO EN MEZCLAS DE ACRILONITRILO–BUTADIENO–ESTIRENO Y POLIETILENO”, en inglés “STUDY OF THE INFLUENCE OF ADDING STYRENE-ETHYLENE/BUTADIENE-STYRENE IN ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE AND POLYETHYLENE BLENDS”, publicado en la revista “Polymer Engineering and Science”, publicado online 10-JUL-2013 y con DOI: 10.1002/pen.23680, aceptamos que el doctorando Miguel Ángel Peydró Rasero presente el trabajo como tesis y expresamos la renuncia a presentarlo como parte de otra tesis doctoral.

Francisco Parres

Raúl Navarro

S. Sanchez-Caballero

Alcoy a 19 de Mayo de 2014