

**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**

DAVID JUÁREZ VARÓN

EDITORIAL  
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES**



## **TESIS DOCTORAL**

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.

**Autor:**

David Juárez Varón

**Dirigida por:**

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno  
Dr. Santiago Ferrándiz Bou

Julio 2011



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



*Esta editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional.*

© David Juárez Varón

Primera edición, 2012

© de la presente edición:

Editorial Universitat Politècnica de València

[www.editorial.upv.es](http://www.editorial.upv.es)

ISBN: 978-84-8363-912-2 (versión 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 mis padres, a Ana  
y a mis hijos, Eva y David**

## **Agradecimientos**

Deseo agradecer al Dr. Rafael Balart y al Dr. Santiago Ferrándiz su magnífica labor como directores de este trabajo y la paciencia que han demostrado.

A mis compañeros del área de Procesos de Fabricación, Miguel Reig y Jesús Seguí, por sus consejos e inestimable apoyo.

A mis compañeros del área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Lourdes Sánchez, David García, Octavio Fenollar y Vicent Fombuena por su visión, consejos y continuo apoyo.

A mi compañero Miguel Ángel Peydró, por sus consejos en la parte experimental del estudio.

A todos mis compañeros del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia por su colaboración.

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

# **«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»**

## **Resumen**

El sector de puericultura y ortopédico son sectores de gran relevancia, donde aspectos como el confort, adaptabilidad, calidez, etc. adquieren sentido. Los cauchos basados en silicona líquida (LSR) son clave en estos sectores, ofreciendo interesantes propiedades tanto a nivel técnico como de percepción positiva por parte del usuario. No obstante, la transformación de estos materiales es algo más compleja que el conjunto de plásticos de uso común y además, debido a su naturaleza reticular, resulta un material difícil de reciclar.

El proceso de inyección es un proceso de conformado de los materiales poliméricos termoplásticos que representa una notable importancia económica y tecnológica.

Bajo estas premisas, el objetivo principal de este trabajo de investigación es el desarrollo de materiales para el sector ortopédico – puericultura a partir del empleo de materiales de naturaleza reticular reversible (elastómeros termoplásticos) que puedan procesarse mediante técnicas de inyección convencionales y que sean capaces de aportar una buena inercia térmica para confort, mediante el empleo de materiales microencapsulados con cambio de fase (PCMs).

Para ello, se plantea un conjunto de mezclas de un sistema basado en dos grados comerciales de elastómero termoplástico de SEBS (copolímero en bloque de estireno-etileno/butileno-estireno) con durezas extremas. Ello conlleva el planteamiento de objetivos parciales como la caracterización reológica del sistema (desarrollando un modelo de predicción de comportamiento mediante software de simulación), la modelización del comportamiento mecánico de las mezclas, la optimización del procesado de las mezclas aditivadas con PCMs (analizando la respuesta mecánica y térmica) y el estudio de la inercia térmica de las mismas para la mejora del confort de estos materiales y su potencial empleo en los sectores industriales mencionados, como sustitutos en las aplicaciones de la silicona líquida inyectada.

## **«Processat, modelització i caracterització de mesclures industrials de SEBS amb materials amb canvi de fase (PCM) per a la millora del confort tèrmic en aplicacions d'ortopèdia i puericultura»**

### **Resum**

El sector de puericultura i ortopèdic són sectors de gran rellevància, on aspectes com el confort, adaptabilitat, calidesa, etc. adquireixen sentit. Els cautxús basats en silicona líquida (LSR) són clau en estos sectors, oferint interessants propietats tant a nivell tècnic com de percepció positiva per part de l'usuari. No obstant, la transformació d'estos materials és un poc més complexa que el conjunt de plàstics d'ús comú y a més, a causa de la seua naturalesa reticular, resulta un material difícil de reciclar.

El procés d'injecció és un procés de conformat dels materials polimèrics termoplàstics que representa una notable importància econòmica i tecnològica.

Davall estes premisses, l'objectiu principal d'este treball d'investigació és el desenvolupament de materials per al sector ortopèdic - puericultura a partir de l'ocupació de materials de naturalesa reticular reversible (elastòmers termoplàstics) que puguen processar-se per mitjà de tècniques d'injecció convencionals i que siguen capaços d'aportar una bona inèrcia tèrmica per a confort, per mitjà de l'ocupació de materials microencapsulats amb canvi de fase (PCMs).

Per a això, es planteja un conjunt de mesclures d'un sistema basat en dos graus comercials d'elastòmer termoplàstic de SEBS (copolímer en bloc d'estiré-etilé/butilé-estiré) amb dureses extremes. Això comporta el plantejament d'objectius parcials com la caracterització reològica del sistema (desenvolupant un model de predicció de comportament per mitjà de software de simulació), la modelització del comportament mecànic de les mesclures, l'optimització del processat de les mesclures aditivadas amb PCMs (analitzant la resposta mecànica i tèrmica) i l'estudi de la inèrcia tèrmica de les mateixes per a la millora del confort d'estos materials i el seu potencial ocupació en els sectors industrials mencionats, com a substituïts en les aplicacions de la silicona líquida injectada.

## **« Processing, Modeling and characterization of industrial mixtures of SEBS with phase change materials (PCM) to improve thermal comfort in orthopedic applications and childcare »**

### **Abstract**

Childcare and orthopedic are sectors that are growing in importance, where aspects such as comfort, flexibility, warmth, etc. are increasingly relevant. Liquid silicone-based rubber (LSR) is crucial in these sectors, offering interesting properties both technical and in terms of positive user perception. However, the processing of these materials is more complex than the set of commonly used plastics and, in addition, due to its reticular nature it is a difficult material to recycle.

The injection process is a process by which thermoplastic polymer materials are formed, which has considerable economic and technological importance.

Under these assumptions, the main objective of this research is the development of materials for the orthopedic - child care sector from the use of reticular reversible nature materials (thermoplastic elastomers) that can be processed using conventional injection techniques and be able to provide a good thermal inertia for comfort, using microencapsulated phase change materials (PCMs).

For this purpose, it is proposed a set of blends of a system based on two commercial grades of SEBS (styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer) thermoplastic elastomer with extreme hardness. This involves an approach with various partial objectives, such as the rheological characterization of the system (developing a model to predict behavior using simulation software), modeling the mechanical behavior of the mixtures, optimization of the processing of blends with PCM additives (analyzing the mechanical and thermal response) and the study of the thermal inertia to improve the comfort of these materials and their potential use in the industrial sectors mentioned as substitutes in the applications of liquid silicone injection.



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>7</b>
<b>I.1. PLÁSTICOS FLEXIBLES EN EL SECTOR ORTOPÉDICO Y SECTOR PUERICULTURA</b> .....	<b>9</b>
1.1. SECTOR ORTOPÉDICO.....	9
1.2. SECTOR PUERICULTURA .....	10
<b>I.2. SILICONA LÍQUIDA INYECTADA</b> .....	<b>11</b>
2.1. PROPIEDADES DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA .....	11
2.2. PROCESADO DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA .....	16
<b>I.3. ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS</b> .....	<b>18</b>
3.1. INTRODUCCIÓN .....	18
3.2. CLASIFICACIÓN DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS .....	25
3.2.1. Elastómeros termoplásticos estirénicos (SBCs o TPE-S) .....	25
3.2.2. Elastómeros termoplásticos olefínicos (TPOs o TPE-O) .....	26
3.2.3. Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V) .....	26
3.2.4. Elastómeros termoplásticos poliuretanos (TPUs o TPE-U) .....	27
3.2.5. Elastómeros termoplásticos con poliéster o copoliésteres (COPEs o TPE-E) .....	28
3.2.6. Copoliamidas de poliéster (COPAs o TPE-A).....	28
3.3. APLICACIONES DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS .....	29
<b>I.4. POLÍMEROS DERIVADOS DEL ESTIRENO-BUTADIENO</b> .....	<b>31</b>
4.1. INTRODUCCIÓN .....	31
4.2. PROPIEDADES .....	34
4.3. CLASIFICACIÓN .....	35
4.4. APLICACIONES .....	37
4.5. ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO (SEBS).....	37
4.6. ADITIVOS .....	39
<b>I.5. MISCIBILIDAD EN MEZCLAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS</b> .....	<b>40</b>
<b>I.6. ESTUDIO Y ANÁLISIS DEL MOLDEO POR INYECCIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS</b> .....	<b>43</b>

6.1. ENTORNO SOCIO-ECONÓMICO DEL SECTOR DE INYECCIÓN .....	43
6.2. EVOLUCIÓN DE LA TÉCNICA EN EL SECTOR DE INYECCIÓN.....	45
6.3. SIMULACIÓN Y MODELIZACIÓN DE PROCESOS DE INYECCIÓN ....	47
<b>I.7. MATERIALES PARA LA MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO .....</b>	<b>48</b>
7.1. INTRODUCCIÓN .....	48
7.2. MECANISMOS DE CONTROL DEL CONFORT TÉRMICO.....	51
7.2.1. Membranas.....	51
7.2.2. Materiales con cambio de fase (PCM).....	53
<b>I.8. MATERIALES CON CAMBIO DE FASE (PCM).....</b>	<b>54</b>
8.1. INTRODUCCIÓN .....	54
8.1.1. MicroPCMs .....	55
8.1.2. MacroPCMs.....	57
8.2. APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS MICROENCAPSULADOS .....	58
8.2.1. Aplicaciones en el sector textil .....	58
8.2.2. Encapsulado de pesticidas.....	59
8.2.3. Encapsulado en el sector alimentario .....	59
8.2.4. Encapsulado en el sector farmacéutico .....	60
8.2.5. Microencapsulación en el sector de la construcción.....	60
8.2.6. Microencapsulación en almacenamiento y transporte.....	60
8.2.7. Microencapsulación en electrónica .....	60
8.2.8. Microencapsulación en automoción.....	60
8.2.9. Microencapsulación en telefonía.....	61
8.3. TÉCNICAS.....	61
8.3.1. Métodos químicos .....	61
8.3.2. Métodos físicos.....	63
<b>II. OBJETIVOS .....</b>	<b>65</b>
<b>II.1. OBJETIVOS.....</b>	<b>67</b>
<b>II.2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN. ....</b>	<b>69</b>
2.1.- PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS COMERCIAL DE DUREZAS EXTREMAS.....	69
2.1.1.- Preparación del material. ....	69
2.1.2.- Caracterización reológica.....	69
2.1.3.- Modelado predictivo de los parámetros de Cross-WLF de las mezclas de SEBS. ...	70
2.1.4.- Simulación de la inyección.....	70
2.1.5.- Validación del modelo. ....	70
2.1.6.- Caracterización mecánica de las mezclas de SEBS. ....	70
2.1.7. Determinación de un modelo predictivo del comportamiento mecánico de las mezclas (EBM: <i>equivalent box model</i> ).....	70

2.1.8. Estudio fractográfico microscópico de las mezclas de SEBS.....	71
2.1.9. Caracterización térmica de las mezclas de SEBS.....	71
2.1.10. Efecto del procesado en la degradación de las mezclas de SEBS.....	71
<b>2.2. SELECCIÓN DE LA MEZCLA CON MAYOR INTERÉS INDUSTRIAL...</b>	<b>71</b>
<b>2.3. ADICIÓN DE MATERIALES CON CAMBIO DE FASE (PCMs) A LA MEZCLA SELECCIONADA.</b> .....	<b>72</b>
2.3.1.- Preparación del material.....	72
2.3.2.- Caracterización reológica.....	72
2.3.3.- Modelado predictivo de los parámetros de Cross-WLF de las mezclas de SEBS... ..	72
2.3.4.- Simulación de la inyección.....	73
2.3.5.- Validación del modelo.....	73
2.3.6.- Caracterización mecánica de las mezclas de SEBS y PCM.....	73
2.3.7. Estudio fractográfico microscópico de las mezclas de SEBS y PCM.....	73
2.3.8. Caracterización térmica de las mezclas de SEBS y PCM.....	73
2.3.9. Efecto del procesado en la degradación de las mezclas de SEBS y PCM.....	73
2.3.10. Estudio termográfico por infrarrojos.....	73
<b>III. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>77</b>
<b>III.1. MATERIALES.....</b>	<b>79</b>
1.1. MATERIALES UTILIZADOS PARA LAS MEZCLAS.....	79
1.2. MATERIALES UTILIZADOS COMO ADITIVOS EN LAS MEZCLAS.....	80
<b>III.2. PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS.....</b>	<b>84</b>
2.1. SECADO PREVIO DE LA GRANZA.....	84
2.1.1. Descripción del quipo.....	84
2.1.2. Fundamentos de la técnica.....	84
2.2. PROCESADO DE LAS MEZCLAS MEDIANTE INYECCIÓN.....	84
2.2.1. Descripción del equipo.....	84
2.2.2. Fundamentos de la técnica.....	86
<b>III.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>87</b>
3.1. REÓMETRO CAPILAR.....	87
3.1.1. Descripción del equipo.....	87
3.1.2. Fundamentos de la técnica.....	90
3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	93
3.2.1. Descripción del equipo.....	93
3.2.2. Fundamentos de la técnica.....	96
3.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	98
3.3.1. Descripción del equipo.....	98
3.3.2. Fundamentos de la técnica.....	99
3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	101

3.4.1. Descripción del equipo.....	101
3.4.2. Fundamentos de la técnica SEM.....	102
3.5. TERMOGRAFÍA INFRARROJA (TIR).....	102
3.5.1. Descripción del equipo.....	103
3.5.2. Fundamentos de la técnica.....	104
3.6. OTRAS TÉCNICAS Y ENSAYOS.....	105
3.6.1. Ensayo de tracción.....	105
3.6.2. Ensayo de dureza.....	106
<b>III.4. MODELOS MATEMÁTICOS DE COMPORTAMIENTO.....</b>	<b>107</b>
4.1. MODELO MATEMÁTICO DE COMPORTAMIENTO REOLÓGICO. ....	107
4.2. MODELO MATEMÁTICO DE COMPORTAMIENTO MECÁNICO.....	112
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>119</b>
<b>IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS.....</b>	<b>121</b>
1.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS DE SEBS ..	121
1.1.1. Evaluación del comportamiento reológico.....	121
1.1.2. Determinación de los parámetros independientes del modelo de Cross-WLF.....	138
1.1.3. Modelización matemática.....	141
1.2. PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS. ....	148
1.3. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS.....	149
1.4. VALIDACIÓN DEL MODELO - PROCESADO POR INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS.....	150
1.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS DE SEBS.....	156
1.5.1. Resultados de los ensayos.....	156
1.5.2. Modelización matemática.....	162
1.6. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS DE SEBS. ....	168
1.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	168
1.6.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	172
1.7. SELECCIÓN DE LA MEZCLA DE SEBS MÁS INTERESANTE A NIVEL INDUSTRIAL.....	174
<b>IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS M04 CON MPCM.....</b>	<b>175</b>
2.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04:70-30 CON MPCMs.....	175
2.1.1. Evaluación del comportamiento reológico.....	175
2.2.2. Determinación de los parámetros independientes del modelo de Cross-WLF.....	181
2.2.3. Modelización matemática.....	182

2.2. PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM. ....	185
2.3. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM. ....	186
2.4. VALIDACIÓN DEL MODELO - PROCESADO POR INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM. ....	186
2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM. ....	192
2.5.1. Caracterización del comportamiento a tracción. ....	194
2.5.2. Dureza ....	205
2.6. ANÁLISIS MICROSCÓPICO DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM. ....	209
2.7. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS DE SEBS-M04 +PCM. ....	218
2.7.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC). ....	218
2.7.2. Termogravimetría (TGA) ....	223
2.8. ANÁLISIS TERMOGRÁFICO POR INFRARROJOS DE LAS MEZCLAS DE SEBS M04 +PCM ....	228
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>247</b>
<b>VI. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS .....</b>	<b>255</b>
<b>VII. REFERENCIAS .....</b>	<b>259</b>
<b>VIII. APÉNDICES .....</b>	<b>279</b>
<b>VIII.1. ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>281</b>
<b>VIII.2. ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>285</b>

# I. INTRODUCCIÓN

## I.1. PLÁSTICOS FLEXIBLES EN EL SECTOR ORTOPÉDICO Y SECTOR PUERICULTURA.

### 1.1. SECTOR ORTOPÉDICO.

El sector ortopédico engloba patologías cubiertas por encajes termoconformados, órtesis, corsés, corsés-asientos y verticalizadores. Cada ámbito de emplea diferentes materiales, rígidos o flexibles, en base a la función que desempeñen en el elemento final [PROTEOR, 2010].

Para ello se desarrollan procesos de termoconformado, laminación, espumas rígidas y preformas, forraje, cinchas, colchones y protecciones, y quincallería. Algunos materiales empleados en termoconformado son: ortochoc, polietileno rígido y blando, polipropileno, PETG (polietileno tereftalato glicol), Transpet, Surlyn, Thermoflex y termoplásticos de baja temperatura. En órtesis son empleados materiales como: resinas, aditivos para resinas, PVA (acetato de polivinilo) y tejidos con carbono. Las espumas empleadas son espumas de poliuretano y en forraje se emplean pieles, cuero y símil, silicona y textiles.

Jansson, J. F. [Jansson, 1988] analiza los materiales poliméricos para ortopedia. Detrás de la selección de materiales está la búsqueda y desarrollo de características biocompatibles, como polímeros biocompatibles [Sertl, 1991] que permiten una mejora de la estabilidad y reparación de hueso, incluyendo posibilidad de ser vehículo para terapia antibiótica coadyuvante. Schmittfournier, J. A. [Schmittfournier, et al., 1989] propone el uso de un polímero biocompatible para el tratamiento de prótesis totales. Merendino, J. [Merendino, et al., 1984] analiza el uso de polímeros biocompatibles para el tratamiento de fracturas en procedimientos reconstructivos en ortopedia. El empleo de polímeros degradables, basados principalmente en mezclas y copolímeros de poli (L-láctico) (PLLA) y poli (L-glicólico) (PGA), ha centrado el estudio actual en el uso de polímeros naturales degradables [Knowles, 1993], puesto que poseen mejores propiedades mecánicas y son procesados térmicamente de manera fácil y accesibles.

Entre los diferentes plásticos flexibles empleados en ortopedia se encuentran los polietilenos blandos, PVA film para laminación, el caucho natural y la silicona líquida inyectada.

Éste último es el material más empleado y su destino va principalmente dirigido a la ortopedia del pie, tanto en órtesis (elementos que se insertan en los zapatos para corregir formas de caminar anormales o irregulares), como en plantillas que ayudan al confort y a la amortiguación del impacto.

A continuación se muestran en la Figura I-1 ejemplos de uso de la silicona en ortopedia del pie:



**Figura I-1. Disposición de artículos de silicona empleados en ortopedia de pie (fuente: Ortogrup).**

## 1.2. SECTOR PUERICULTURA

La industria de la puericultura abarca principalmente productos para alimentación, baño, sueño, seguridad, lactancia, higiene, mobiliario, juego y paseo.

Los materiales plásticos se emplean principalmente en las áreas de alimentación y lactancia (puericultura ligera), como son los chupetes, biberones, calienta-biberones, tetinas y boquillas, esterilizadores de biberones, platos, cubiertos, tazas y vasos.

Entre los materiales plásticos empleados destacan los policarbonatos (a extinguir a partir del 1 de Junio de 2011 por contener bisfenol A <sup>[UE, 2011]</sup>, siendo sustituido por poliamida y ocasionalmente copoliéster), el polipropileno, poliuretano termoplástico, el caucho natural (látex) y la silicona líquida inyectada.

Consecuentemente, los materiales plásticos flexibles más empleados son el caucho natural (tetinas de biberón y de chupetes) y, en mayor medida, la silicona líquida inyectada (empleada en tetinas de biberón y chupete, cucharas y tapas de biberón) – Figura I-2.





Figura I-2. Disposición de artículos de silicona líquida inyectada empleados en puericultura ligera (fuente: Suavinex).

## I.2. SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

### 2.1. PROPIEDADES DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

Las siliconas son materiales de naturaleza polimérica, formados por una cadena alternada de átomos de silicio y de oxígeno <sup>[Franta, 1989]</sup>.

Cada silicona tiene dos grupos unidos a la misma y éstos pueden ser grupos orgánicos— Figura I-3.

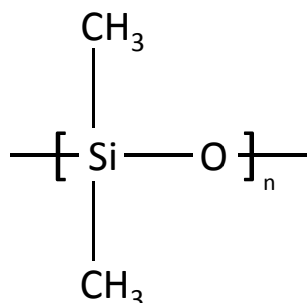


Figura I-3. Estructura monomérica de la silicona.

Las siliconas constituyen buenos elastómeros porque la cadena principal es muy flexible. Los enlaces entre un átomo de silicio y los dos átomos de oxígeno unidos son altamente flexibles y el ángulo formado por estos enlaces puede abrirse y cerrarse sin demasiados problemas. Esto hace que toda la cadena principal sea flexible — Figura I-4.

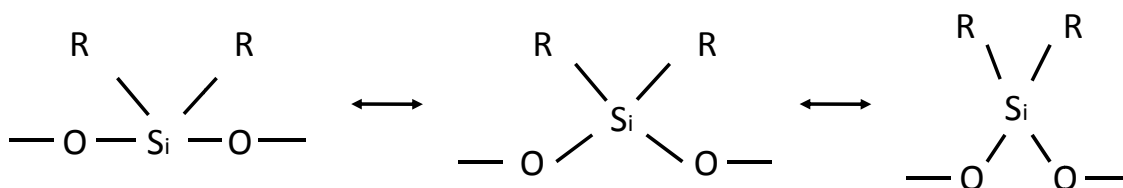


Figura I-4. Representación esquemática de la flexibilidad de la cadena principal de la silicona.

Gracias a su estructura química se logran resultados técnicos y estéticos especiales difíciles de obtener con los productos tradicionales, y puede ser esterilizada por óxido de etileno, radiación y repetidos procesos de autoclave.

Kosfel [Kosfeld, et al., 1983] propone una caracterización física y química de los cauchos de silicona como punto de partida de este tipo de materiales. Chan-Park [Chan-Park, et al., 2003] caracteriza una resina sólida de silicona que potencialmente puede ser usada como matriz para compuestos reforzados con fibras a altas temperaturas.

Jia [Jia, et al., 2004, Jia, et al., 2003] ofrece una simulación por elementos finitos de las propiedades mecánicas del caucho de silicona en procesos de vulcanizado a altas temperaturas, diseñando un software para simular el moldeo de cauchos de silicona en aplicaciones de ingeniería.

Dietrich [Dietrich, et al., 1989] propone procesos de fabricación y aplicaciones para soluciones de resina de silicona. Gill [Gill, et al., 1993] trabaja la preparación y caracterización de membranas de silicona para aplicaciones de apoyo en las que la porosidad y el tamaño del poro de membranas moderadamente infladas en solventes no polares, indican que pueden ser dispuestas para dichas aplicaciones con soporte de líquidos.

Smock [Smock, 1998] trabaja sobre nuevas formulaciones y la tecnología de proceso de moldeo de la silicona por impulsión.

Batch [Batch, et al., 1991] estudia la reacción cinética y el moldeo por inyección de caucho de silicona líquida. Estudia el curado de caucho de silicona líquida (LSR: *liquid silicon rubber*) en un molde de inyección con un ataque de dos frentes. En primer lugar, un modelo cinético de la reacción de polimerización LSR se deriva del mecanismo de hidrosilación. Entonces se aplica a este modelo cinético una transferencia de calor y análisis de curado para predecir el tiempo de fusión en una cavidad de espesor y temperatura del molde conocidos.

Las principales propiedades de la silicona son [Franta, 1989].

- Resistente a temperaturas extremas (-60 °C hasta 180 °C de manera permanente – hasta 250 °C o superior por períodos de tiempo reducidos).
- Elástico a bajas temperaturas (por debajo de -100 °C como sellado estático y en condiciones dinámicas hasta -75 °C).
- Reducida deformación permanente, incluso a temperaturas extremadamente bajas o altas.
- Resistente a la intemperie, ozono, radiación y humedad.
- Características hidrofóbicas, absorbiendo pequeña cantidad de agua y evaporando rápidamente.
- Excelentes propiedades eléctricas como aislante.
- Larga vida útil.
- Gran resistencia a la deformación por compresión.
- Apto para uso alimenticio y sanitario.

Características propias de la silicona son: flexibilidad y suavidad al tacto, no mancha ni se desgasta, no envejece, no exuda (evitando su deterioro y ensuciamiento, así como la corrosión sobre los materiales que estén en contacto con la misma), tiene gran resistencia a todo tipo de uso, no es contaminante y se puede colorear ampliamente.

Respecto a las propiedades mecánicas, la silicona posee una resistencia promedio a la tracción de 6,8 MPa, con una elongación promedio del 400%. A diferencia de otros materiales, la silicona mantiene estos valores aun después de largas exposiciones a temperaturas extremas.

Respecto a las propiedades eléctricas, la silicona posee flexibilidad, elasticidad y es aislante, manteniendo sus propiedades dieléctricas ante la exposición a temperaturas extremas donde otros materiales no soportarían.

La biocompatibilidad de la silicona está formulada por completo con la FDA Biocompatibility Guidelines (*food and drug administration*) para productos medicinales. Esta es inodora, insípida y no actúa de soporte para el desarrollo de bacterias.

Respecto a la resistencia química, la silicona resiste algunos químicos, incluyendo algunos ácidos, oxidantes químicos, amoníaco y alcohol isopropílico. La silicona se hincha cuando se expone a solventes no polares como el benceno y el tolueno, retornando a su forma original cuando el solvente se evapora.

No deben ser usados con la silicona los ácidos concentrados, alcalinos y otros solventes.

La Tabla I-1 muestra una comparativa de otros materiales de características aproximadas a las de la silicona, resaltando las ventajas de la silicona [Franta, 1989].

**Tabla I-1. Comparativa de comportamiento de otros materiales potencialmente sustitutivos de la silicona.**

<b>Materiales</b>	<b>Comportamiento de cada material frente a la Silicona</b>	<b>Temperatura servicio (°C)</b>
Látex	Menor biocompatibilidad Menor transparencia Menores propiedades eléctricas	- 20 a + 120
PVC (policloruro de vinilo)	Menores propiedades de esterilización Baja estabilidad ante temperaturas extremas Menor biocompatibilidad	40 a + 130
Poliuretano y Vinilos	Menor elasticidad Menor biocompatibilidad Presencia de plastificantes y toxinas Menor transparencia	- 40 a + 160
EPDM (monómero etileno-propileno-dieno)	Baja repelencia al agua Cambios significantes ante temperaturas extremas Menor resistencia a la deformación por compresión Menor resistencia a la intemperie Menor vida útil	- 30 a + 140

Los principales tipos de silicona [Franta, 1989] son:

- **Polidimetilsiloxanos:** usados principalmente para compuestos líquidos, de recubrimiento y de calafateado, se terminan con grupos hidroxilo y son vulcanizados con siliconas o agentes de curado polifuncionales de bajo peso molecular que reaccionan con el polímero con grupos terminales a temperatura ambiente.
- **Polimetilvinilsiloxanos:** representan el tipo más común de siliconas. Contienen sobre un 0,2% de peso molecular de grupos vinilo y constituyen la base de la mayoría de compuestos de caucho para extrusión y moldeo. Se vulcanizan mediante calor con peróxidos orgánicos. Los productos resultantes tienen muy baja deformación permanente. Los polimetilvinilsiloxanos de baja viscosidad con grupos vinilo son usados como curado adicional para cauchos líquidos.
- **Polimetilfenilvinilsiloxanos:** Componentes de compuestos para productos usados a bajas temperaturas (por debajo de -90°C); los polímeros con gran contenido de grupos fenilo se usan para vulcanizados resistentes a las

radiaciones. Igualmente, se usan para compuestos de productos resistentes a disolventes y combustibles para cohetes. También se emplean para la preparación de compuestos adhesivos y la producción de aislantes eléctricos autoadhesivos.

Los diferentes tipos de reacción de vulcanización de los cauchos de silicona están clasificados principalmente desde el punto de vista técnico acorde a la temperatura a la que se llevan a cabo: alta temperatura o temperatura ambiente.

- El mecanismo de vulcanización a alta temperatura (HTV: *high temperature vulcanization*) es en principio por adición radicalaria, basado en la formación de radicales libres a través de la descomposición de peróxidos orgánicos.
- La vulcanización a temperatura ambiente (RTV: *room temperature vulcanization*) se basa en la hidrólisis del entrecruzamiento de los componentes y posterior condensación con grupos terminales hidroxilo del polímero siloxano.

La silicona líquida inyectada está basada en vulcanización por adición de radicales (HTV):

Para el procesado del caucho de silicona se emplean varias fuentes de radicales libres para su vulcanización. El tipo y la cantidad de peróxido orgánico dependen de la composición del compuesto. La alta temperatura de vulcanización afecta a la tecnología de vulcanización y la construcción del equipo de curado.

La vulcanización debe llevarse a cabo en una cámara a presión sin aire para evitar que la presencia de oxígeno del aire pare el proceso de curado.

Debido a su carácter universal, el peróxido de bis 2,4-diclorobenzoilo (DCBP) es el agente vulcanizante más empleado. Disponible para moldeo por compresión y para vulcanización por proyección de aire caliente continuo.

Posteriormente, se completa la vulcanización a una temperatura próxima a los 60°C, produciendo una estructura más regular de la red de caucho. Con ello se mejora la resistencia a la tracción, alargamiento a rotura y elasticidad.

Estos tipos de cauchos de silicona líquida se pueden procesar mediante moldeo por inyección, extrusión o técnicas de recubrimiento de cable bajo condiciones energéticamente favorables.

Las propiedades características de este tipo de siliconas son las detalladas en la Tabla I-2:

**Tabla I-2. Propiedades características de la silicona HTV.**

<b>Propiedad</b>	<b>Compuestos vulcanizados por calor -Propiedades características-</b>
Dureza Shore A	40 a 80
Tensión de rotura (MPa)	6 a 8,5
Alargamiento a la rotura (%)	150 a 350
Resistencia a la rotura ( $\text{kN m}^{-1}$ )	10 a 15
Resistencia a bajas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )	-40 a -60
Temperatura estable ( $^{\circ}\text{C}$ )	180
Temperatura de descomposición( $^{\circ}\text{C}$ )	250

## 2.2. PROCESADO DE LA SILICONA LÍQUIDA INYECTADA

El moldeo por inyección de silicona líquida tiene varias ventajas en la fabricación de piezas de silicona, destacándose la velocidad y la excelente terminación de los productos.

El moldeo por inyección de caucho de silicona líquida (LSR) [Haberstroh, et al., 2002] representa un proceso rentable para la producción de piezas de goma de alta calidad. Debido a las condiciones térmicas extremas en el molde y la muy baja viscosidad del material, es necesario un llenado subvolumétrico preciso de la cavidad, para evitar la formación de rebabas. El modelado de las propiedades de flujo, características de curado y el comportamiento pVt (presión-volumen-temperatura) crea las bases para una simulación unificada del proceso de moldeo por inyección. La aplicación de estos modelos en un software de simulación de procesos hace que sea posible calcular la fase de llenado considerando un llenado subvolumétrico y para simular el curso de la presión en la cavidad durante la fase de calentamiento.

Nakamura [Nakamura, et al., 1991] presenta las correlaciones entre las propiedades de fluidez del caucho de silicona, que son el entrecruzamiento y su fluidez en un molde en espiral, y las propiedades físicas de este caucho fluido. El aumento de la presión del caucho moldeado por inyección se estudia con un sensor de presión en un molde en espiral y los resultados se relacionan con el proceso de entrecruzamiento.

Barbaroux [Barbaroux, et al., 1997] determina las interrelaciones entre las condiciones de procesado y las propiedades de un anillo de silicona moldeado por inyección, utilizando un diseño experimental. Las conclusiones de su estudio muestran que la densidad del anillo no depende de los parámetros estudiados, la temperatura del molde es un parámetro muy influyente, especialmente en relación con las siguientes características del material: ratio de inflamación, dureza y propiedades finales, pero el peso y el volumen no sólo se ven afectados con la temperatura, sino con la presión.

Las principales ventajas del moldeo por inyección de silicona son:

- Limpieza.
- Baja presión de inyección.
- Rápidos ciclos de producción.
- Proceso totalmente automático.

Técnicamente, el moldeo por inyección de líquido (LIM: *liquid injection molding*) se utiliza para dar forma a la silicona líquida inyectada (LSR), una mezcla de dos componentes con vulcanizado en caliente.

El uso de siliconas resulta interesante para aplicaciones que precisan un abanico de temperaturas amplio, una alta resistencia a la exposición, resistencia química o excelentes características fisiológicas.

La silicona de dos componentes con baja viscosidad y vulcanizado en caliente se suministra para su uso directo en una unidad mezcladora de baja presión y dosificadora. El material puede ser coloreado o aditivado en proporciones entre el 0,3% y el 4%. El material mezclado adicionalmente en el husillo se inyecta en el molde a una temperatura entre 170 °C y 240 °C.

Finalmente, para evitar quemaduras, problemas en superficie o de llenado, los moldes se evacúan antes de la inyección. Para una duración óptima del ciclo y tratar de minimizar desechos, se emplean sistemas de canal frío, lo cual facilita la automatización y ahorro de material. La extracción de los artículos inyectados, a menudo blandos e inestables, se lleva a cabo con aire, dispositivos de cepillado y robots de recogida de piezas.

A pesar de que se trata de un material interesante, tal y como se evidencia por el conjunto de propiedades descrito previamente, destaca la gran dificultad en el diseño y mecanizado de los moldes destinados a la inyección de silicona líquida, así como su procesado presenta una serie de dificultades técnicas que impiden su transformación en procesos y equipos convencionales. Por ello, las nuevas líneas de trabajo se centran en la búsqueda de nuevos materiales capaces de ofrecer propiedades finales similares a las siliconas líquidas, pero que se puedan transformar mediante procesos sencillos y con equipos/máquinas convencionales. Entre estos materiales destacar las posibilidades de los elastómeros termoplásticos de nuevo desarrollo.

## I.3. ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS

### 3.1. INTRODUCCIÓN

Elastómero significa simplemente "caucho" [Franta, 1989]. Entre los polímeros elastómeros se encuentran el poliisopreno o caucho natural, el polibutadieno, el poliisobutileno, y los poliuretanos. La particularidad de los elastómeros es que pueden ser estirados muchas veces su propia longitud, para luego recuperar su forma original sin una deformación permanente.

Las moléculas poliméricas que conforman una porción de caucho, cualquier clase de caucho, no tienen ningún orden, se enrollan y se enredan entre ellas, formando un gran ovillo. Al estirar el caucho las moléculas son forzadas a alinearse en la dirección en la que se está produciendo el estiramiento. Cuando lo hacen, se vuelven más ordenadas, llegando las cadenas a alinearse tanto como para cristalizar – Figura I-5.

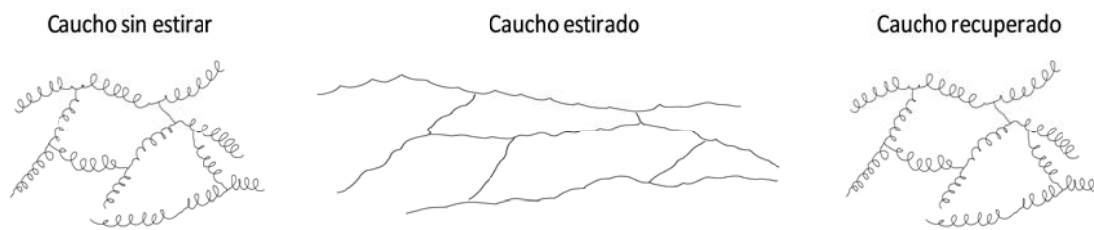


Figura I-5. Moléculas poliméricas de caucho al ser estiradas.

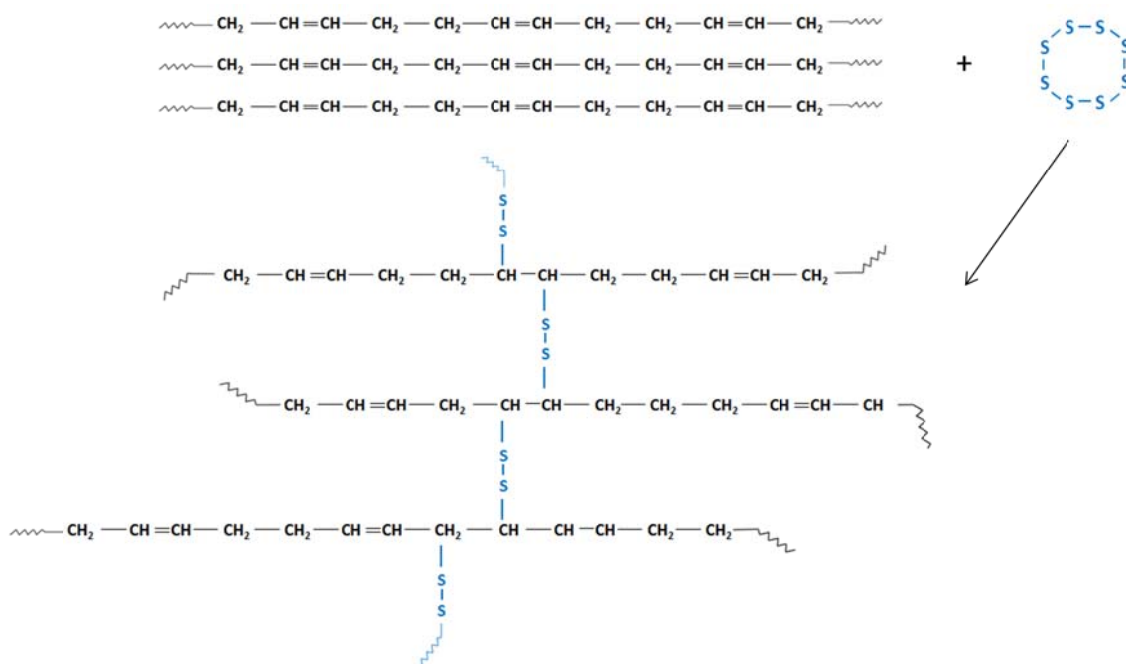
Cuando deja de aplicarse presión, el material deja de estirar, las moléculas vuelven rápidamente a su estado enredado y desordenado, recuperando su forma original.

El primer caucho disponible fue el látex de caucho natural, el poliisopreno. Sin embargo, el látex de caucho natural extraído del árbol no tiene muchas aplicaciones, pues gotea y se pone pegajoso cuando se calienta, y se endurece volviéndose quebradizo cuando se enfría.

Determinados elementos aditivados al caucho forman puentes que unen todas las cadenas poliméricas del caucho. Esto se denomina *entrecruzamiento* o vulcanización. Los puentes formados por cadenas cortas de átomos de aditivo unen una cadena de poliisopreno con otra, hasta que todas las cadenas quedan unidas en una supermolécula gigante.

Por ejemplo, la unión de azufre con caucho natural da lugar al caucho vulcanizado, material que no funde ni está pegajoso al calentarse al igual que no quiebra al enfriarlo – Figura I-6.





**Figura I-6. Representación esquemática del proceso de formación del caucho vulcanizado.**

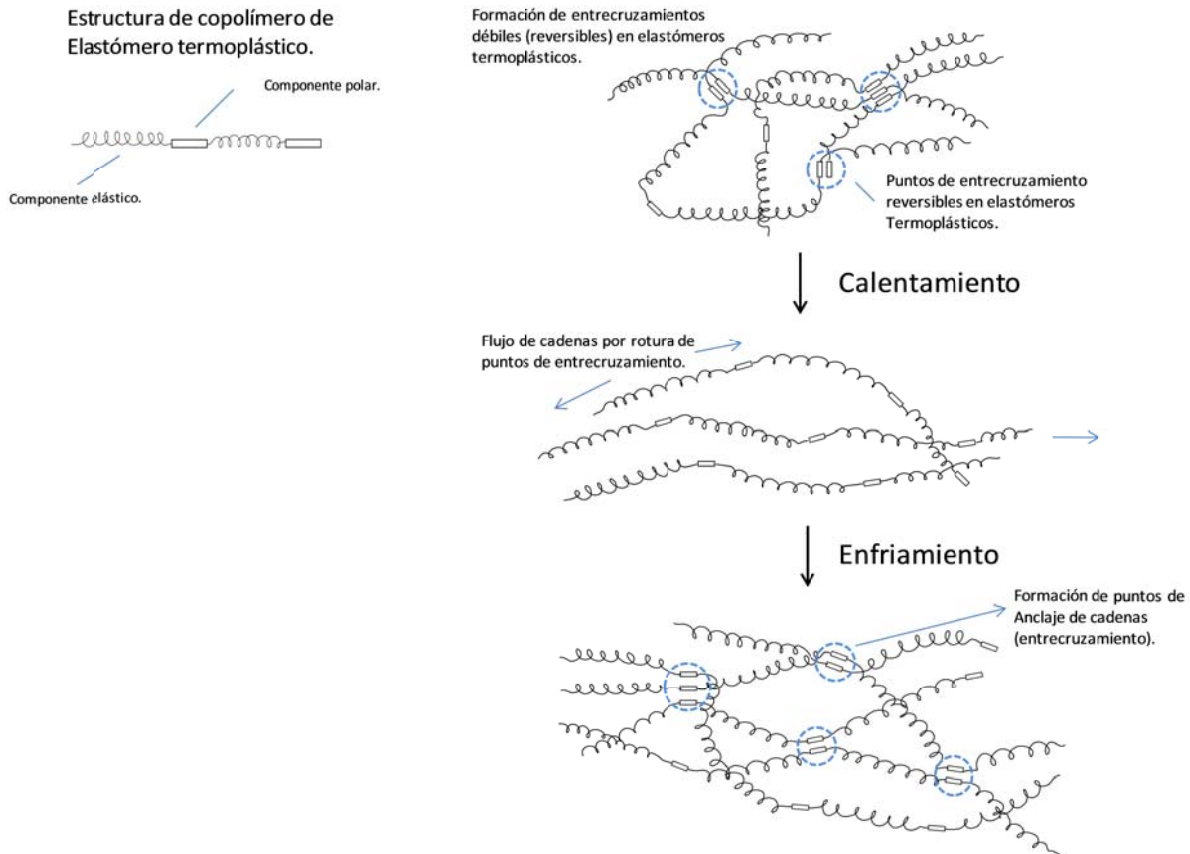
El objeto obtenido está constituido por caucho entrecruzado y es, de hecho, una única molécula. Estos entrecruzamientos mantienen unidas a las moléculas poliméricas. Debido a ello, cuando el caucho se calienta, no pueden deslizarse una respecto de la otra, ni siquiera una alrededor de la otra. Por esa razón el caucho no funde, ya que no se permite el flujo de cadenas poliméricas. Y también debido a que todas las moléculas están unidas, no pueden separarse unas de otras, por ello, se le considera un material polimérico de red entrecruzada.

Por lo general, a los polímeros entrecruzados se los moldea y se les da la forma antes de entrecruzarlos. Una vez que el entrecruzamiento toma lugar, usualmente a altas temperaturas, al material ya no se le puede dar forma.

Dado que generalmente es el calor el que causa el entrecruzamiento que da una forma permanente, a estos materiales los llamamos termoestables. Esta denominación se diferencia de los termoplásticos, que no son entrecruzados y puede volver a dárseles forma una vez que fueron moldeados.

Los elastómeros termoplásticos, también conocidos 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. Mientras que la mayoría de los elastómeros son termoestables, los termoplásticos son, en cambio, relativamente fáciles de utilizar en la fabricación, por ejemplo, en moldeo por inyección. Los elastómeros termoplásticos combinan las ventajas típicas de las gomas y de los materiales termoplásticos. La diferencia principal entre los elastómeros reticulares (termoestables) y los elastómeros termoplásticos es el grado de entrecruzamiento en sus estructuras. De hecho, el entrecruzamiento

es un factor estructural crítico que contribuye a que el material adquiera altas propiedades elásticas. El entrecruzamiento en polímeros termoestables está formado por enlaces covalentes creados durante el proceso de la vulcanización. Sin embargo, el entrecruzamiento en elastómeros termoplásticos se forman a partir de dipolos débiles o de enlaces por puente de hidrógeno y ocurre solamente en una de las fases del material (Figura I-7).



**Figura I-7. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento reversible en elastómeros termoplásticos.**

Existe un trabajo base de caracterización de los termoplásticos elastómeros, Nicaud [Nicaud, 1989, Nicaud, 1989] analiza su estructura, propiedades, procesado y posibles aplicaciones. Werner [Werner, et al., 2002] lleva a cabo un estudio sobre propiedades y procesado de los termoplásticos elastómeros (TPE: *thermoplastic elastomer*) y Zimehl [Zimehl, 1995] sobre su identificación. Maspoch [Maspoch, et al., 1997] presenta un trabajo base sobre el esfuerzo a rotura de los elastómeros termoplásticos, al igual que Nakason y Sarkhel [Nakason, et al., 2008, Sarkhel, et al., 2010] quienes centran su estudio en compuestos que resultan termoplásticos elastómeros, y los caracteriza reológica, térmica, mecánica y morfológicamente.

Otros aportes relativos al estudio de características se centran en el análisis de la tensión de deformación del material a bajas temperaturas [Adhikari, et al., 2003, Asami, et al., 2004], la caracterización de la deformación mediante rayos X [Fakirov, et al., 1994] o por microscopía de fuerza atómica [Ganter, et al., 1999], así como el estudio de

la degradación del material por exposición a condiciones ambientales [Hollande, et al., 1999].

Los polímeros entrecruzados (termoestables) no pueden ser fácilmente reciclados, de modo que con el interés medioambiental surge el elastómero termoplástico. La clave que hay detrás de los elastómeros termoplásticos es la noción de un entrecruzamiento reversible, tal y como se ha descrito anteriormente.

Un material puede ser clasificado elastómeros termoplástico si cumple las siguientes características:

- 1) Capacidad de ser estirado con alargamientos moderados y que, al retirar la tensión, el material vuelva a su estado original.
- 2) Procesable en forma de colada a altas temperaturas.
- 3) Ausencia de fluencia o plastodeformación (*creep*) (deformación permanente) significativo.

Los elastómeros termoplásticos tienen el potencial de ser reciclables puesto que pueden ser moldeados, extruidos y ser reutilizados como plásticos, pero tienen características elásticas típicas de los cauchos que no son reciclables debido a sus características termoendurecibles. A los TPE's no es necesario agregarle agentes reforzantes, estabilizadores o aplicarles métodos de curado. Por lo tanto, no hay variaciones en la carga de los lotes y componentes medidores, llevando a la uniformidad mejorada en materias primas y artículos fabricados. Los TPE's pueden ser coloreados fácilmente por la mayoría de los tipos de tintes. Además de eso, consume menos energía y es posible un control más cercano y más económico de la calidad del producto.

Los elastómeros termoplásticos se pueden transformar muy fácilmente, puesto que atraviesan una condición plástica durante el procesado, debido a la rotura de los puntos de entrecruzamiento o anclaje débil. Pueden ser fabricados en todas las durezas, desde 5 Shore A hasta 70 Shore D. A través de modificaciones, alcanzan una adherencia a casi todos los tipos de termoplásticos técnicos. La fluidez, así como la densidad, la óptica, la resistencia al rayado y otras características, puede ser ajustada a través de la preparación de los compuestos utilizando diferentes cargas y aditivos.

Las desventajas de los TPE's con respecto al caucho convencional o a los termoestables son coste relativamente alto de materias primas, resistencia química y térmica pobre, estabilidad térmica baja y rigidez alta a la compresión.

Los polímeros entrecruzados normalmente no pueden ser reciclados porque no funden. Y no funden porque el entrecruzamiento mantiene unidas las cadenas, impidiendo que el material sea capaz de fluir.

Aquí es donde interviene el entrecruzamiento reversible: los entrecruzamientos normales son covalentes, uniendo químicamente a las cadenas poliméricas en una sola molécula (Figura I-8).

## ENTRECruzAMIENTO CON ENLACE COVALENTE (ELASTÓMEROS RETICULARES)

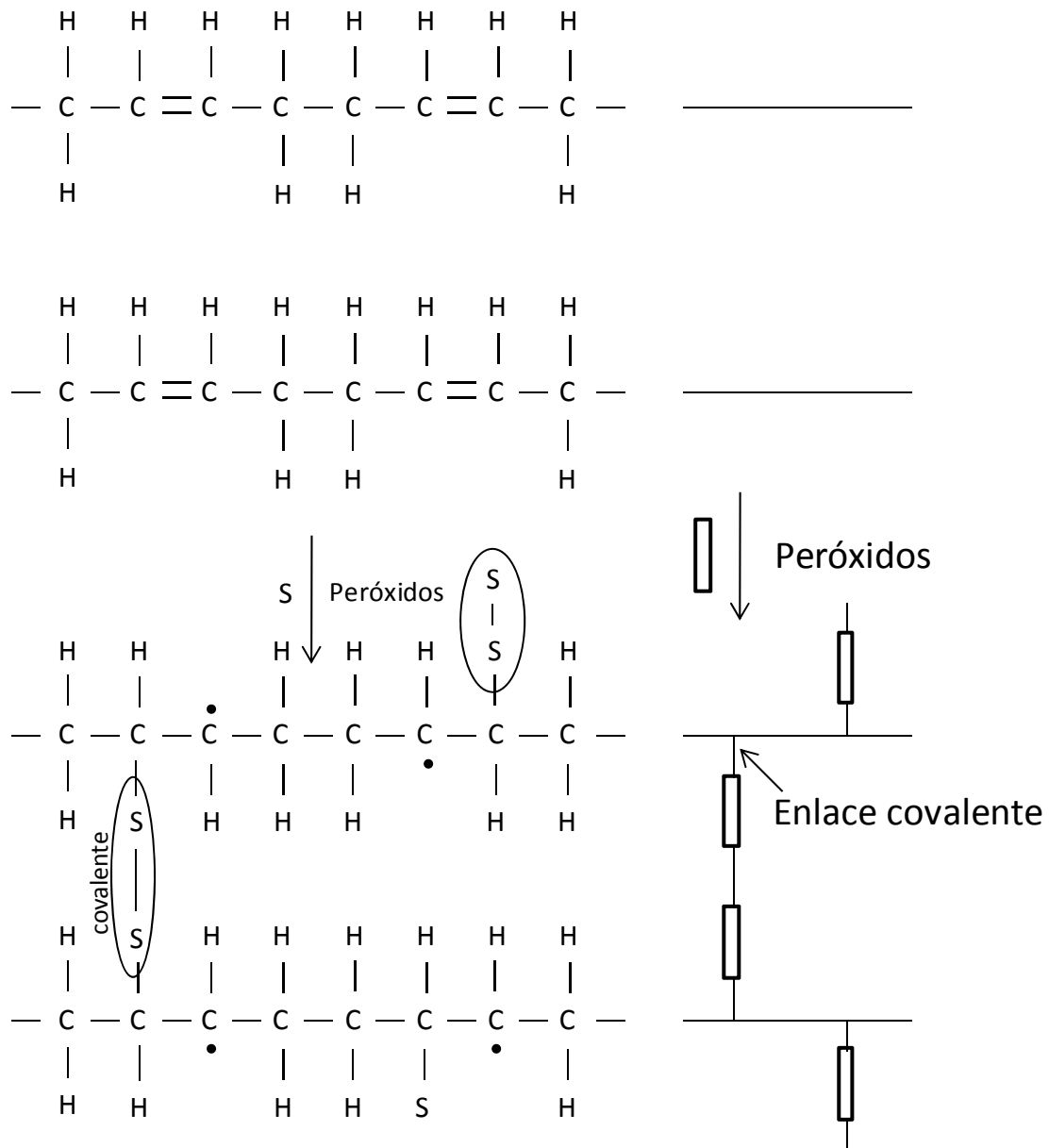
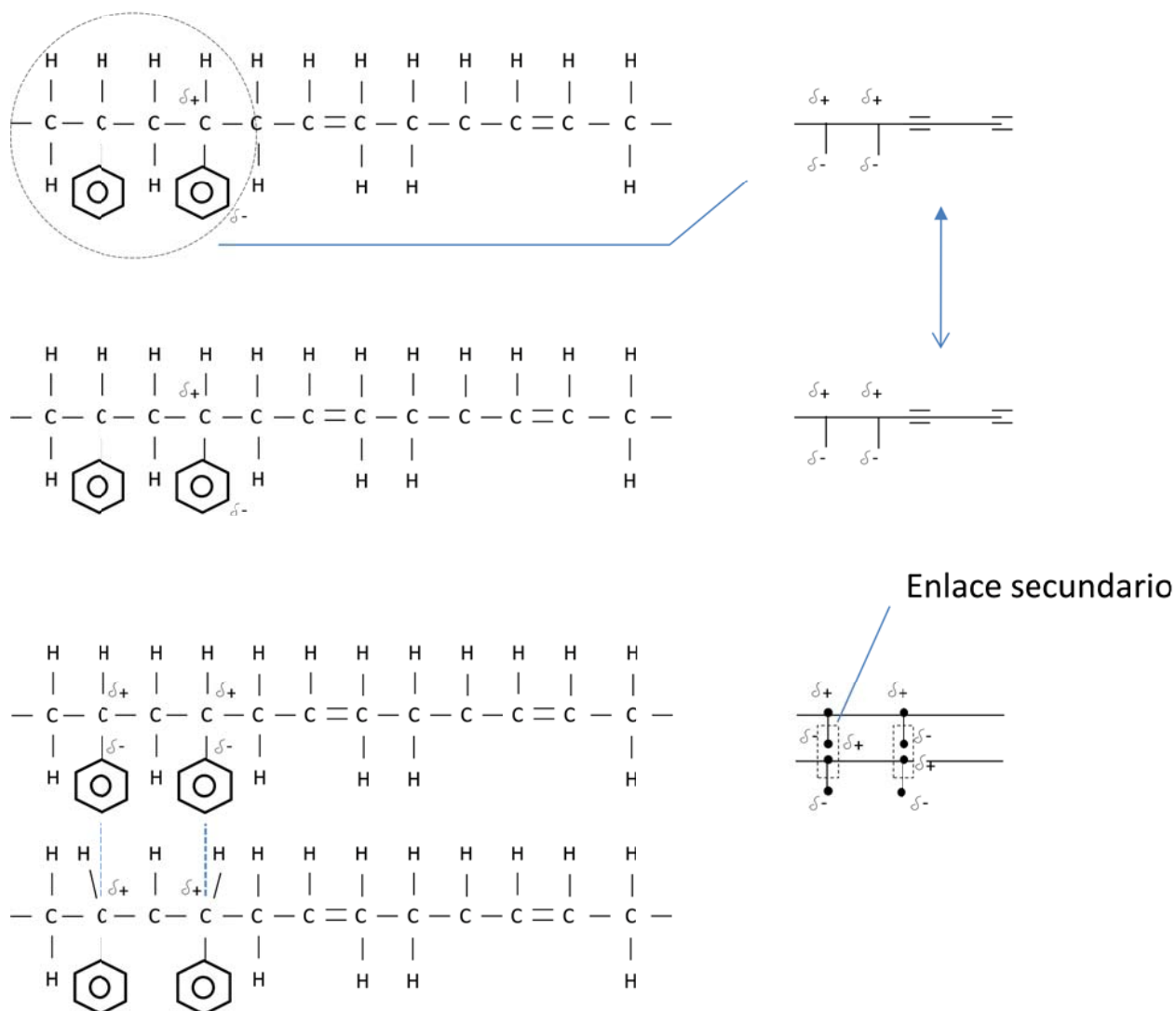


Figura I-8. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlace covalente (elastómeros reticulares).

El entrecruzamiento reversible emplea interacciones secundarias no covalentes para unir entre sí a las cadenas. Estas interacciones incluyen los enlaces por puente de hidrógeno y los enlaces iónicos (Figura I-9).

## ENTRECRUZAMIENTO CON ENLACES SECUNDARIOS (ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS)



**Figura I-9. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlaces secundarios (elastómeros termoplásticos).**

La clave de emplear interacciones no covalentes para formar retículos es que cuando el material se calienta, los retículos se rompen. Esto permite que dicho material pueda ser procesado, y lo más importante, reciclado. Cuando se enfría, los entrecruzamientos se vuelven a formar y se conforma la red.

Se han propuesto dos métodos de llevar a cabo el entrecruzamiento reversible: ionómeros y copolímeros en bloque.

Los ionómeros son un tipo de copolímeros (polímero formado por dos tipos diferentes de monómeros unidos a la misma cadena polimérica) en los cuales una pequeña porción de unidades repetitivas posee grupos iónicos. Por lo general, la cadena polimérica principal es no polar, se agrupan entre sí y los grupos iónicos polares pendientes lo hacen por su lado. El resultado final es

que estas agrupaciones o “*clusters*” de grupos iónicos servirán para mantener juntas a esas cadenas principales, tal como lo haría un entrecruzamiento normal.

Al calentar estos ionómeros, los clústeres iónicos se rompen. Cuando las moléculas se calientan, se mueven más, dando lugar este movimiento de las moléculas a que los grupos iónicos se rompan, perdiendo su reticulación y pudiendo ser procesado y reciclado como un polímero común. Si lo enfriamos nuevamente, los clusters se formarán una vez más y actuará otra vez como un polímero entrecruzado.

Por otro lado, los copolímeros en bloque son una alternativa a la realización de entrecruzamientos reversibles. Un copolímero en bloque es un copolímero en el cual los comonómeros se encuentran separados en largas secciones de la cadena polimérica principal. Cada una de estas secciones, llamadas bloques, se ve como si fuera una especie de homopolímero. Un copolímero en bloque (Figura I-10) puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.

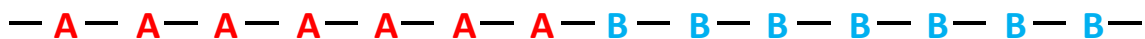


Figura I-10. Copolímero en bloque.

Un copolímero en bloque muy conocido es el caucho SBS (*styrene-butadiene-styrene*) (Figura I-11). Se emplea para las suelas de los zapatos y también para las cubiertas de automóviles.

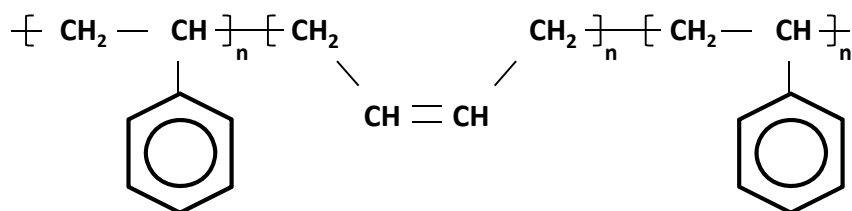


Figura I-11. Representación esquemática de la estructura del poli (estireno-butadieno-estireno), conocido como caucho SBS.

### 3.2. CLASIFICACIÓN DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS

Al elevar la temperatura los elastómeros termoplásticos se vuelven blandos y moldeables, no variando sus propiedades si se funden y moldean varias veces.

Las familias principales son <sup>[Franta, 1989]</sup> están representadas en la Figura I-12:

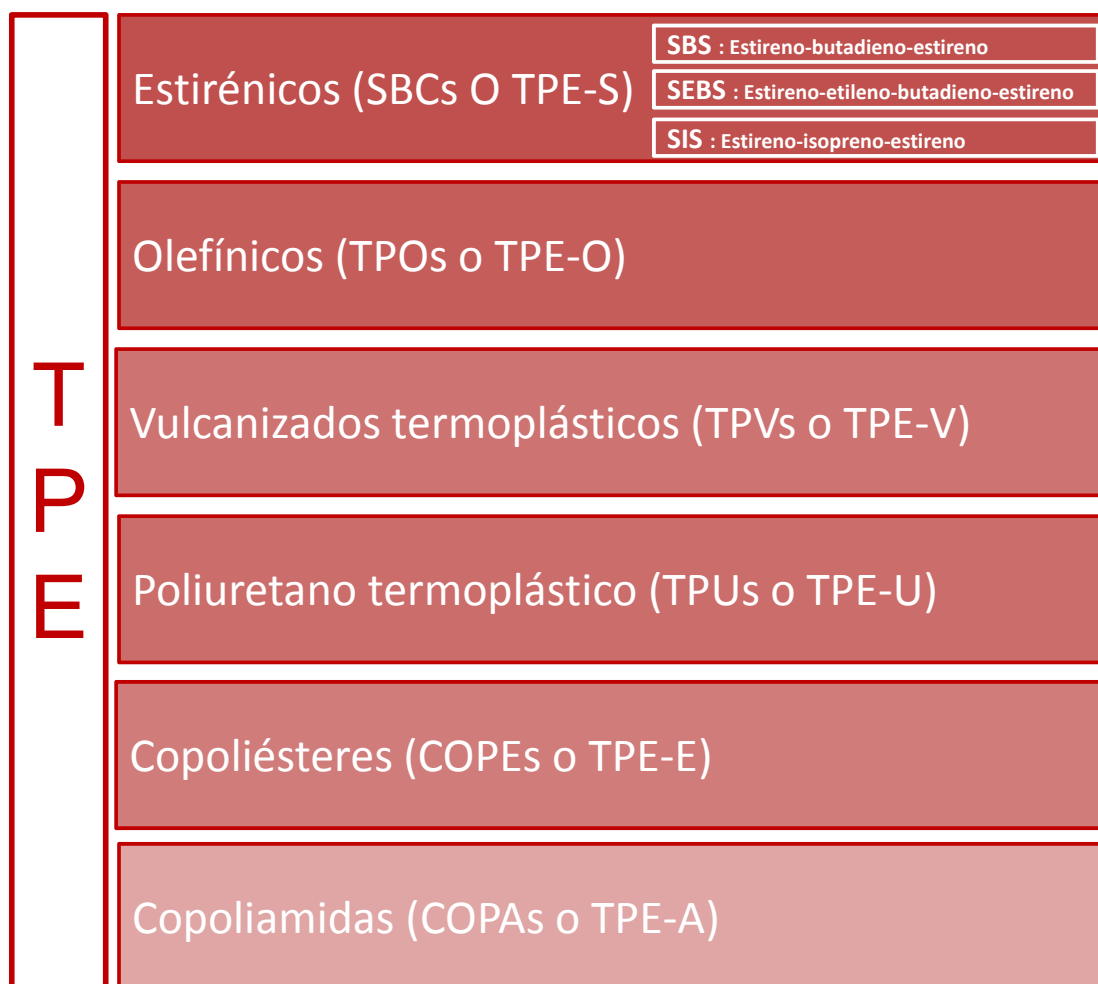


Figura I-12. Representación esquemática de familias de elastómeros termoplásticos.

#### 3.2.1. Elastómeros termoplásticos estirénicos (SBCs o TPE-S)

La familia de elastómeros termoplásticos estirénicos son copolímeros de bloque sobre la base de estireno y butadieno (SBC: *styrene butadiene copolymer* o TPE-S) y se han introducido por primera vez como alternativas a los cauchos termoestables. Se producen por la polimerización aniónica.

Las características principales son:

- Tacto suave.
- Compresión a temperatura ambiente.
- Resistente a la rotura.
- Transparencia.
- Aspecto superficial excelente.
- Alta elasticidad.

- Antideslizante.
- Facilidad de coloreado.
- Baja dureza (valores Shore A).

Allen <sup>[Allen, et al., 2006, Allen, et al., 2004]</sup> analiza aspectos térmicos y de fotooxidación de esta familia de materiales, mientras que Berger y Liu <sup>[Berger, et al., 2000, Liu, et al., 2008]</sup> centran sus estudios en el comportamiento a la intemperie y bajo impacto del ozono.

### 3.2.2. Elastómeros termoplásticos olefínicos (TPOs o TPE-O)

La familia de elastómeros termoplásticos olefínicos o poliolefinas termoplásticas (TPO: o TPE-O) son mezclas de PP con caucho, principalmente de caucho etileno-propileno (EPR: *styrene-propylene rubber*), cargas y aditivos producidos por composición o por reacción en una secuencia de reactores <sup>[Franta, 1989]</sup>. Pueden ser producidos con una dureza hasta 75 Shore A. Una menor dureza es difícil de lograr debido a que ciertos compuestos tienden a migrar a la superficie de la granza o a las piezas moldeadas. Las principales características del TPE-O se enumeran a continuación:

- Buena apariencia superficial.
- Elastomérico.
- Libre de plastificante.
- Propiedades mecánicas: gran alargamiento y resistencia a la rotura.
- Adhesión de la pintura.
- Fácil de colorear.

Los estudios más recientes <sup>[Kumar, et al., 2002, Miller, 1996, Santoni, et al., 2007, Strebel, et al., 2004, Wong, et al., 2008]</sup> están centrados en la elaboración y caracterización de nuevos materiales con aplicaciones específicas, como planchas sándwich, espumas celulares o compuestos para automoción fácilmente moldeables con características propias.

### 3.2.3. Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V)

La familia de termoplásticos vulcanizados (TPVs o TPE-V) son mezclas de PP con caucho reticulado, aceites y rellenos producidos bajo un proceso desarrollado a finales de los setenta llamado vulcanización dinámica <sup>[Franta, 1989]</sup>, frente al caucho termoestable donde la reacción de reticulación se realiza de una manera estática después de que el caucho compuesto ha sido procesado. La morfología de la mezcla resultante es una fase continua de termoplástico reticulado con partículas de caucho finamente dispersos; cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mejor serán las propiedades.

El TPE-V es, probablemente, el TPE que tiene las propiedades más parecidas a los cauchos termoestables. Se ha introducido con éxito como sustituto del caucho en la extrusión de perfiles de ventanas, impermeabilizantes del automóvil y fuelles de suspensión. Se utilizan en lugar de TPE-S como materiales de tacto suave cuando se necesita resistencia al aceite, en herramientas eléctricas, por ejemplo. Lo <sup>[Lo, et al., 1996]</sup> desarrolla TPV para



aplicaciones donde el tacto suave es una de las características más apreciadas.

Propiedades:

- Tacto suave.
- Compresión a alta temperatura.
- Resistente al aceite y a la grasa.
- Relajación de tensión a largo plazo.
- Resistente a fatiga.
- Antideslizante.
- Fácil de colorear.

### 3.2.4. Elastómeros termoplásticos poliuretanos (TPUs o TPE-U)

La familia de los poliuretanos termoplásticos (TPUs o TPE-U), desde su invención en la década de 1940 se utilizan en una amplia variedad de industrias y mercados como el de automoción, cables, films, etc.

Respecto a su caracterización, Sánchez-Adsuar <sup>[Sánchez-Adsuar, et al., 2000, Sánchez-Adsuar, et al., 2000]</sup> propone una caracterización reológica de mezclas de TPUs para evaluar el comportamiento en base a la composición, así como el efecto de la síntesis de los TPUs en sus propiedades. Frick <sup>[Frick, et al., 2004, Frick, et al., 2003]</sup> analiza el material y propone un control de calidad tipo basado en calorimetría diferencial de barrido (DSC: *differential scanning calorimetry*) y espectroscopía por infrarrojos. Boukakri <sup>[Boukakri, et al., 2010, Boukakri, et al., 2010]</sup> estudia el impacto del envejecimiento del material sobre sus propiedades mecánicas, así como la afección por radiación ultravioleta. Buckley <sup>[Buckley, et al., 2010]</sup> analiza la sensibilidad del TPU a nivel elástico en base a la estructura del mismo. Lawandy <sup>[Lawandy, et al., 1980, Lawandy, et al., 1980, Lawandy, et al., 1980]</sup> propone un análisis para la optimización del proceso de inyección del TPU basado en la temperatura, por medio del fallo a fatiga y el esfuerzo de deformación.

El TPU proporciona un gran número de combinaciones de propiedades físicas y químicas para las aplicaciones más exigentes <sup>[Franta, 1989]</sup>, entre las cuales están:

- Films transpirables para el ocio, los deportes y revestimientos textiles.
- TPU alifáticos para films resistentes a la intemperie, no amarillentos y transparentes.
- Grados Eco-TPU respetuosos con el medio ambiente, a partir de fuentes renovables.

Respecto a aplicaciones de los TPUs, Termeulen <sup>[Termeulen, 1983]</sup> sintetiza sus aplicaciones a nivel europeo, mientras que Nardo <sup>[Nardo, 1987]</sup> establece un guión de aplicaciones finales de los TPUs.

### 3.2.5. Elastómeros termoplásticos con poliéster o copoliésteres (COPEs o TPE-E)

Los copoliésteres o termoplásticos elastómeros con poliéster (COPEs o TPE-E) son cauchos de alto rendimiento que presentan similar comportamiento mecánico a los cauchos, con la facilidad de uso y reciclaje de los termoplásticos <sup>[Franta, 1989]</sup>. Los TPE-E se construyen a partir de flexibles bloques de poliéster combinado con bloques de poliéster rígido. Al jugar en la relación de poliéster y poliéster, puede ser cubierta una amplia gama de durezas. Los TPE-E muestran una mayor resistencia térmica que el TPE-O, TPE-S y TPU. Los TPE-E son ampliamente utilizados en aplicaciones de co-inyección, dando lugar a competitivos procesos de fabricación donde ensamblar dos piezas diferentes hechas con dos materiales diferentes no se vuelve a realizar en dos pasos separados.

Las aplicaciones típicas en la industria son: amortiguadores, componentes industriales de acoplamiento flexible y aislamiento acústico de alto rendimiento. Las aplicaciones típicas del automóvil son: fundas para airbags, volantes, apoyabrazos y mangueras bajo el capó. Bienes de consumo típicos son: aplicaciones de agarre suave, antenas de telefonía móvil, protección electrónica de viviendas y manetas.

En cuanto a sus características generales, destacan:

- Alta resistencia química.
- Alta resistencia al desgaste.
- Buena capacidad de recuperación.
- Buena resistencia térmica.
- Alta estética de la superficie.
- Fácil de colorear.

Conforme aparecen nuevas variedades, éstos son analizados para futuras aplicaciones. Han <sup>[Han, et al., 2009]</sup> analiza la composición, propiedades térmicas y biodegradabilidad de nuevos TPE-Es biodegradables. Szymczyk <sup>[Szymczyk, et al., 2006]</sup> analiza la degradación y estabilización termooxidativa del TPE-E.

### 3.2.6. Copoliamidas de poliéster (COPAs o TPE-A)

Los copoliamidas de poliéster (COPAs o TPE-A) se preparan por reacción de una poliamida que lleva grupos extremos de ácido carboxílico y un diol de poliéster en presencia de un catalizador de acuerdo con el mismo esquema que el TPE-E <sup>[Franta, 1989]</sup>. Se pueden emplear varios tipos de nylon cuya proporción con poliéster determina la dureza del TPE-A formado; el tipo de nylon determina el comportamiento térmico (punto de fusión) del TPE-A.

Beaman <sup>[Beaman, et al., 1956]</sup> presenta un esquema de caracterización de un sistema típico para la evaluación a pequeña escala de la formación de polímeros de fibra, destacando la absorción de agua y la temperatura de transición vítrea, pues parecen estar cerca de ser funciones lineales de la composición.

Lukasheva [Lukasheva, et al., 1978] desarrolla las transformaciones de fase y propiedades viscosas de soluciones aromáticas de copoliamida y Wlochowi [Wlochowi.A, et al., 1973] evalúa la cristalinidad de sus fibras.

Los TPE-A se encuentran entre los TPE más caros, pero también los más versátiles. Se utilizan en aplicaciones donde ningún otro TPE se puede utilizar o cuando se requieren propiedades dinámicas. Una característica de interés es el valor casi constante de los módulos en un amplio rango de temperaturas.

Dentro de aplicaciones industriales, Schaaf [Schaaf, et al., 1976] estudia adhesivos termoplásticos de copoliamida para fijaciones especiales de textiles.

Propiedades:

- Baja densidad.
- Resistencia química.
- Alta resistencia y dureza.
- Resiliencia.
- Excelentes propiedades a bajas temperaturas.
- Muy buenas propiedades dinámicas.
- Estabilidad térmica.

Así pues, los diferentes tipos de TPEs se diferencian entre sí por sus propiedades:

- Los TPE-S se distinguen por buenas propiedades de resistencia mecánica.
- Los TPE-U por sus valores de resistencia a la abrasión; sin embargo estos dos tipos poseen un potencial de optimización, sobre todo en C.S. (*Compression Set*) a altas temperaturas.
- Los TPE-V y TPE-S son modificables en diferentes características. No obstante el uso en aceite aditivado y a altas temperaturas son un desafío para estos materiales.
- Los TPE-A se destacan por su resiliencia (cantidad de energía por unidad de volumen que almacena un material al deformarse elásticamente debido a una tensión aplicada), pero al igual que los TPE-U no son fáciles de procesar.

### 3.3. APLICACIONES DE ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS

Los TPE's se utilizan cuando los elastómeros convencionales no pueden proporcionar las características físicas que requiere el producto [Franta, 1989].

Los TPE's son ideales para aplicaciones que requieren características como suavidad al tacto, sellado en ambientes líquidos, mejora de resistencia al impacto, mejoras ergonómicas y son totalmente compatibles con moldeo por inyección.

Respecto a las aplicaciones dadas, las investigaciones en favor del desarrollo de los termoplásticos elastómeros acercan nuevos tipos de copolímeros de etileno <sup>[Mapleston, 1996]</sup> fácilmente procesados con el objetivo de sustituir al caucho etileno-propileno en variedad de compuestos, espumas y coextrusión empleada en la fabricación de nuevos tipos de perfiles para automoción, extrusión automatizada para disposición de tiras directamente sobre el contorno de molduras y aleaciones de TPEs diferentes para un creciente número de termoplásticos en ingeniería. No obstante, el mayor crecimiento se produce a expensas de los cauchos termoestables, por su facilidad de procesado, aumento de oportunidades de diseño y facilidad de reciclado.

Igualmente, Berger <sup>[Berger and Beitzel, 2000]</sup> desarrolla termoplásticos elastoméricos especialmente formulados para resistir a la intemperie.

Vennemann <sup>[Vennemann, et al., 2000]</sup> lleva a cabo una comparación entre TPEs y elastómeros en aplicaciones para ingeniería de automoción. Otros estudios se centran en la posible sustitución de la silicona líquida inyectada por TPE en aplicaciones como teclados <sup>[Vielsack, et al., 2002]</sup>.

Los TPE' s de copoliéster se utilizan en las guías de las motonieves donde la resistencia al atirantamiento y a la abrasión son factores determinantes.

Son también ampliamente utilizados para los catéteres donde los copolímeros de bloque de nylon ofrecen unas características ideales de suavidad para los pacientes.

Los copolímeros de bloque de estireno se utilizan en las suelas de los zapatos por su facilidad de procesado, y extensamente como pegamentos.

Los TPE's también son de uso general en cojinetes de suspensión en automóviles debido a su mayor resistencia a la deformación respecto a los cojinetes de goma regulares.

Finalmente, los TPE's también se están encontrando cada vez más en aplicaciones como revestimientos aislantes en cable eléctricos.

## I.4. POLÍMEROS DERIVADOS DEL ESTIRENO-BUTADIENO

### 4.1. INTRODUCCIÓN

El caucho de estireno butadieno, más conocido como caucho SBR, es un copolímero (polímero formado por la polimerización de una mezcla de dos o más comonómeros) del estireno y el 1,3-butadieno (Figura I-13)

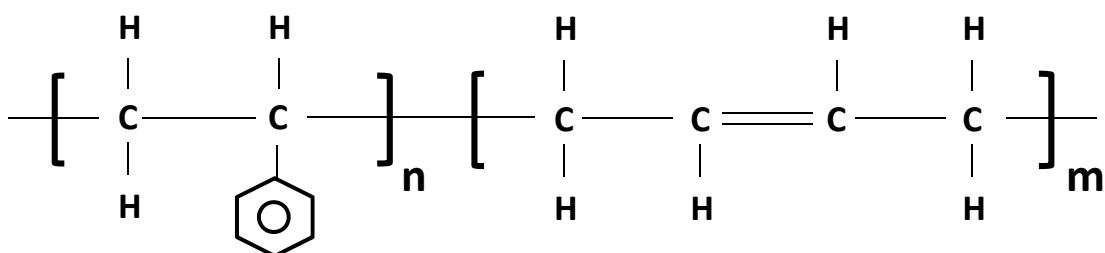
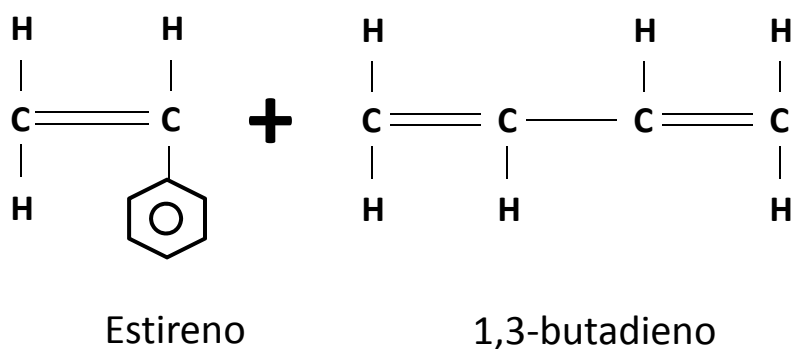


Figura I-13 . Composición del caucho estireno butadieno.

Este es el caucho sintético más utilizado a nivel mundial, con alrededor del 60% de la producción total de cauchos sintéticos del mundo, siendo la industria del neumático la mayor demandante de este caucho.

La labor investigadora detrás de este tipo de caucho es extensa, destacando en relación a sus propiedades:

Matzen <sup>[Matzen, et al., 1992]</sup> analiza las propiedades mecánicas del SBR en base a las densidades de entrecruzamientos por medidas de tensión. Thavamani <sup>[Thavamani, et al., 1993]</sup> estudia el desgaste del caucho natural y de vulcanizados de caucho estireno-butadieno a temperaturas elevadas.

Abdelaziz <sup>[Abdelaziz, et al., 1994]</sup> analiza la estabilidad de SBR vulcanizado mediante radiación contra la oxidación térmica. De Sarckar y He <sup>[De Sarkar, et al., 1997, He, et al., 1997]</sup> trabajan los efectos de la hidrogenación del SBR en características como su degradación. George <sup>[George, et al., 2000]</sup> estudia la morfología, comportamiento al transporte y propiedades dinámicas y mecánicas. Reincke <sup>[Reincke, et al., 2003]</sup>

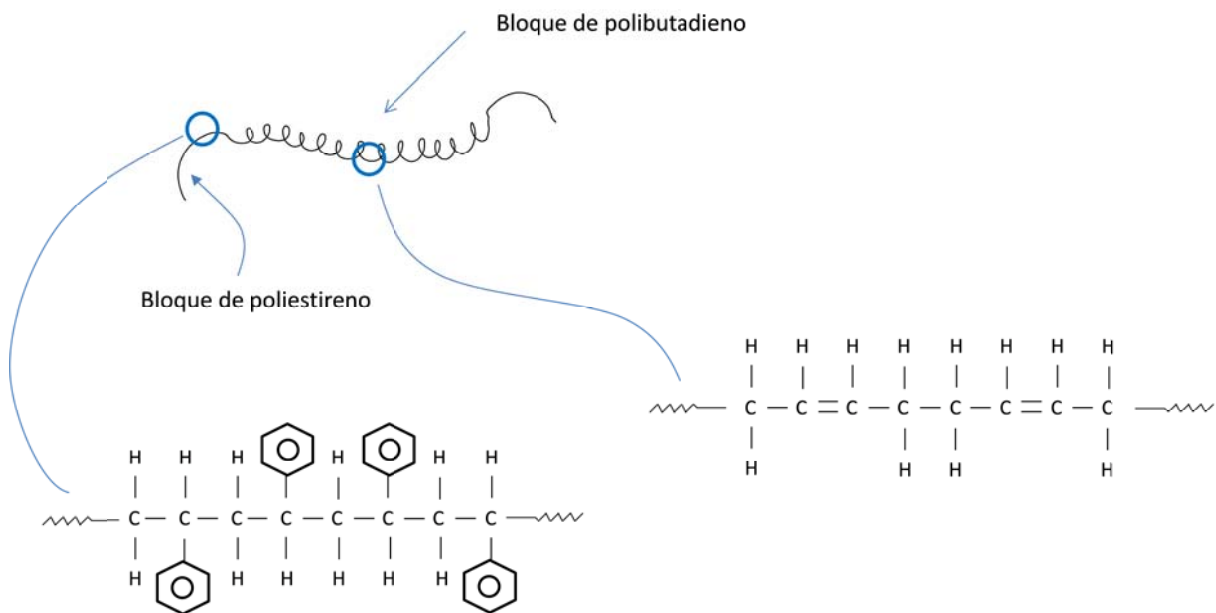
analiza la optimización de la resistencia de elastómeros SBR empleando para su caracterización métodos mecánicos de fractura.

Goyanes [Goyanes, et al., 2008] estudia las propiedades térmicas en cauchos naturales y mezclas de cauchos basados en SBR y Weber [Weber, et al., 2008] trabaja la procesabilidad de compuestos de SBR revulcanizados.

Los polímeros derivados del estireno-butadieno son los cauchos sintéticos que han sustituido prácticamente en su totalidad al natural.

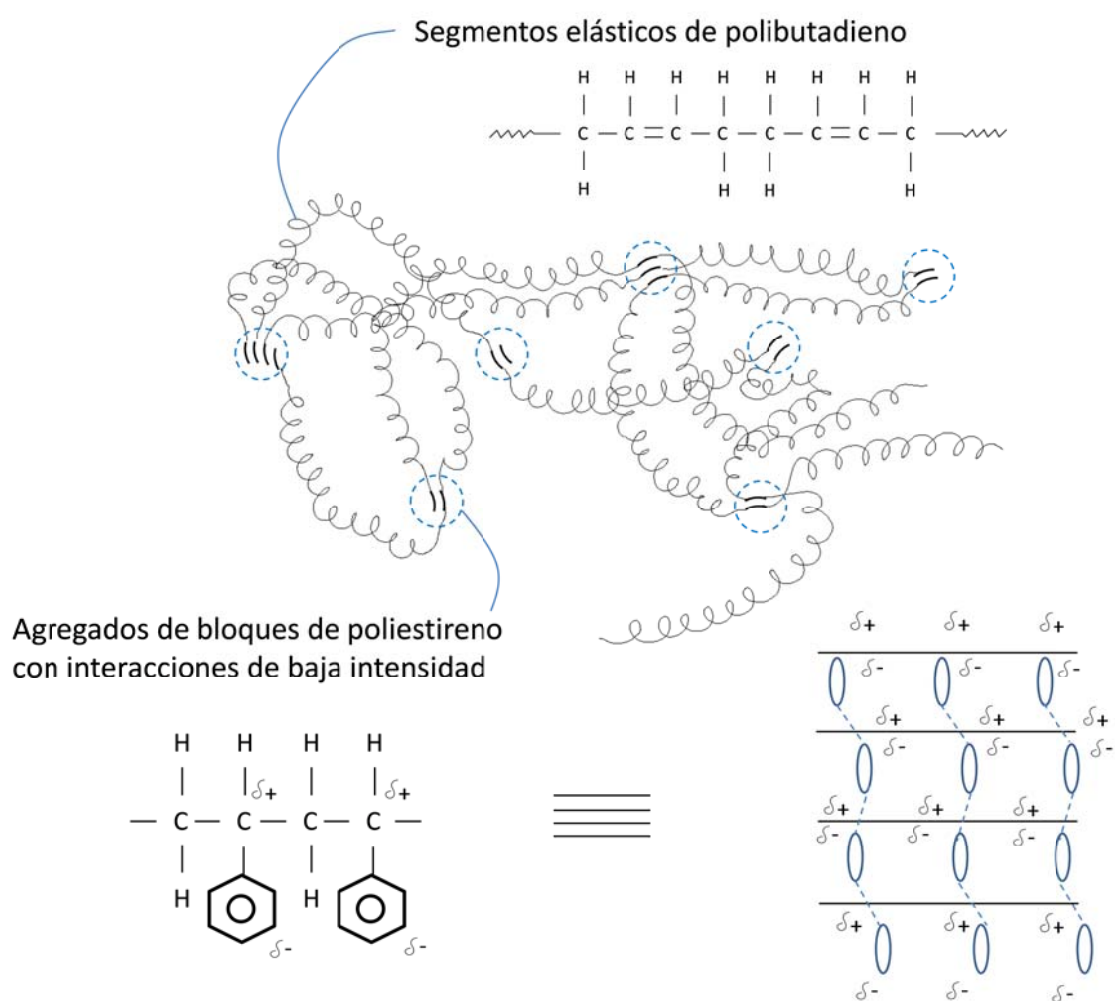
Otros copolímero del estireno, el MBS (*methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer*), se obtiene injertando metacrilato de metilo o mezclas de metacrilato y estireno, en las cadenas de un caucho de estireno-butadieno.

SBS es la abreviatura en inglés de *Styrene-Butadiene-Styrene* (estireno-butadieno-estireno), puesto que dicho copolímero está constituido por una corta cadena de poliestireno, seguida por otra larga cadena de polibutadieno y finalmente por otra corta cadena de poliestireno. Si pudiéramos extender una cadena de SBS, se vería como en la Figura I-14.



**Figura I-14. Representación esquemática de una cadena de estireno-butadieno-estireno (SBS).**

El poliestireno es un polímero duro y resistente y le da al SBS su durabilidad. El polibutadieno es un material parecido al caucho y le confiere al SBS sus características similares al caucho. Además, las cadenas de poliestireno tienden a agruparse formando agregados o *clusters* mediante interacciones de baja intensidad que contribuyen a la formación de puntos de entrecruzamiento reversibles. Cuando un grupo estireno de una molécula de SBS se une a una de estas masas y la otra cadena de poliestireno de la misma molécula de SBS se une a otra masa, las diversas masas se ensamblan entre sí con las cadenas similares al caucho del polibutadieno. Esto le da al material la capacidad de conservar su forma después de ser estirado (Figura I-15).



**Figura I-15. Representación esquemática de la estructura reticular de un elastómero termoplástico, con zonas flexibles y puntos de entrecruzamiento reversibles.**

Como puede apreciarse en la Figura I-15, los bloques correspondientes a agregados de poliestireno son los responsables de la formación de los puntos de entrecruzamiento reversibles. Ello se debe a la fuerte polaridad del grupo estirénico/bencénico, que da lugar a la formación de enlaces dipolos permanentes que establecen interacciones de baja intensidad para constituir puntos de entrecruzamiento. Debido a la debilidad de estas interacciones, la simple aplicación de calor es capaz de debilitarlas y consecuentemente, llevar

al material a condiciones de flujo, permitiendo, de esta manera, el procesado del material como termoplástico.

En relación a los bloques de polibutadieno, destacar su flexibilidad, y, en consecuencia, son los responsables de las propiedades elásticas. Merece la pena destacar la presencia de dobles enlaces que aportan baja estabilidad ambiental y a la luz debido a la reactividad de estos enlaces.

El bloque de butadieno puede ser hidrogenado para dar otro bloque blando, con una estructura que está próxima a los copolímeros aleatorios de etileno-butileno. El copolímero de bloque así formado se llama SEBS. Tiene una mayor estabilidad térmica que SBS gracias a la eliminación de los dobles enlaces del bloque de goma.

## 4.2. PROPIEDADES

Los polímeros derivados del estireno-butadieno son los cauchos sintéticos con mayor volumen de producción mundial. Su principal aplicación es la fabricación de neumáticos.

El elastómero SBR es un sustituto del caucho natural. Su resistencia a la tracción después de mezclado con negro de humo y vulcanizado es inferior a la del caucho natural, pero en cambio tiene una elongación de hasta el 1000%. Igualmente en abrasión y resistencia superficial es superior al caucho natural y tiene mejor resistencia a los disolventes y a la intemperie. En muchas de sus aplicaciones tiene que ser reforzado para tener una resistencia aceptable, cizalladura y una buena durabilidad.

Una de sus ventajas es que su producción tiene muy buena relación costo-utilidad. El caucho sintético se desarrolló para ser usado en la disminución del consumo de las fuentes naturales de caucho, especialmente en el área de la fabricación de neumáticos, sustituyendo al caucho sólido.

Las principales propiedades de los diferentes termoplásticos estirénicos son:

Propiedades mecánicas:

- Rangos de dureza disponible: Productos rígidos: entre 40 Shore-A y 90 Shore-A; Productos microporosos: entre 10 Shore-A y 35 Shore-A.
- Moderada resiliencia (cantidad de energía por unidad de volumen que almacena un material al deformarse elásticamente debido a una tensión aplicada).
- Excelente resistencia a la abrasión.
- Moderada resistencia al desgarro.
- Excelente resistencia al impacto.
- Moderada resistencia a la flexión.



Propiedades físicas:

- Temperatura de servicio:  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Baja resistencia a la intemperie (oxidación, ozono, luz solar).
- Excelente resistencia eléctrica.
- Muy baja permeabilidad a los gases.

Propiedades químicas:

- Buena resistencia al agua pero pobre resistencia al vapor de agua.
- No poseen resistencia a los hidrocarburos (alifáticos, aromáticos, clorados).
- Baja resistencia a ácidos diluidos, menor aún en caso de mayor concentración.
- Baja resistencia a los aceites (animal y vegetal).

### 4.3. CLASIFICACIÓN

La clasificación de los copolímeros de estireno-butadieno es la siguiente [Franta, 1989].

SBS: elastómero termoplástico sintético obtenido mediante la polimerización de una mezcla de estireno y de butadieno. No debe confundirse con el caucho estireno-butadieno, conocido habitualmente como SBR, que no es termoplástico.

Respecto a las propiedades del SBS, diferentes autores han analizado características de copolímeros de SBS: Niesser [Niessner, et al., 1995] estudia la estructura, propiedades y aplicaciones de los SBS; Arnold [Arnold, et al., 1970] desarrolla una caracterización reológica para su posterior procesado; Bianchi [Bianchi, et al., 1970] analiza sus características morfológicas; Shen [Shen, et al., 1970] analiza las propiedades viscoelásticas del SBS; Chung [Chung, et al., 1976, Chung, et al., 1978] estudia el comportamiento newtoniano del SEBS y su naturaleza de transición reológica de fusión; Igualmente, analiza la transición morfológica a altas temperaturas [Chung, et al., 1980]. Mergler [Mergler, et al., 1981], Wang [Wang, et al., 1997, Wang, et al., 1997] y Peinado [Peinado, et al., 2010] estudian la pérdida de propiedades a rotura de elastómeros de SBS bajo el ataque del ozono y altas temperaturas, respectivamente. Canevarolo [Canevarolo, et al., 1986] y Habermann [Habermann, 1990] analizan el efecto de las condiciones de procesado sobre cauchos termoplásticos de SBS; Yamaoka [Yamaoka, et al., 1993] analiza el efecto de la morfología en las propiedades mecánicas de los SBS. Mathew [Mathew, et al., 1994]. Finalmente, Tsai [Tsai, et al., 2010] analiza la transparencia óptica, resistencia térmica, interacción intermolecular y propiedades mecánicas de termoplásticos elastómeros basados en copolímeros de SBS.

Respecto a sus aplicaciones, Niesser [Niessner, et al., 1997] estudia aquellos SBS propios para aplicaciones de films; Cortizo [Cortizo, et al., 2004] y Li [Li, et al., 2010]

analizan el efecto y la mejora de la degradación térmica en copolímeros de SBS durante el envejecimiento de asfaltos modificados y Ouyang <sup>[Ouyang, et al., 2006]</sup> propone mejoras de la resistencia al envejecimiento mediante la adición de antioxidantes. Li <sup>[Li, Li, Zhang, Zhao, Xie and Yao, 2010]</sup>

SEBS: SBS al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante el que se elimina la insaturación de la cadena de polibutadieno. Este nuevo caucho tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, las radiaciones UV (ultravioleta), etc. sin perder las propiedades de un termoplástico, haciéndoles muy útiles en aplicaciones en las que un SBS normal no es apto.

La investigación desarrollada hacia el SEBS se describe más adelante y está centrada principalmente en los compuestos híbridos basados en SEBS o en la incorporación de SEBS en otros compuestos para mejorar sus propiedades o emplearlo como compatibilizador.

SIS: Copolímero de bloque del estireno-isopreno-estireno. Su característica termoplástica, la alta elasticidad y la baja temperatura de fusión y viscosidad hacen del SIS popular entre los campos de los pegamentos, modificación plástica, usada principalmente para producir bolsas de plástico para cargar, toallitas de mujer, pañales de papel, cintas de doble cara y etiquetas resistentes al aceite.

Harrison <sup>[Harrison, et al., 1982]</sup> estudia el envejecimiento de adhesivos sensibles a la presión, centrandó su estudio en la estabilidad de films de copolímero de bloque de SIS a 95 °C. Hafner <sup>[Hafner, et al., 1995]</sup> lleva a cabo una investigación sobre la morfología de los elastómeros tribloque SBS y SIS y Berglund <sup>[Berglund, et al., 1993]</sup> propone un estudio de las propiedades viscoelásticas del SIS aditivado con PI (poliisopropeno) y SI (poliisopropeno-estireno).

Existe otra clasificación de los cauchos de SBR, basada en el proceso de obtención, de acuerdo con el código del “*International Institute of Synthetic Rubber Producers*” <sup>[IISRP]</sup> (Instituto Internacional de Productores de Goma Sintética, IISRP), clasificando los copolímeros de SBR en diferentes categorías:

- SBR serie 1000: Copolímeros obtenidos por copolimerización en caliente.
- SBR serie 1500: Copolímeros obtenidos por copolimerización en frío. Sus propiedades dependen de la temperatura de reacción y del contenido de estireno y emulsificante. La variación de estos parámetros afecta el peso molecular y por lo tanto las propiedades de la mezcla vulcanizada.
- SBR serie 1700: SBR 1500 extendida con aceite.

- SBR series 1600 y 1800: Se mezcla negro de carbón con goma SBR 1500 durante la producción mediante la incorporación de una dispersión acuosa de negro de carbón con el látex de SBR previamente extendido con aceite. Se obtiene una mezcla maestra cercana al producto final luego de la coagulación y secado.

#### **4.4. APLICACIONES**

Los cauchos sintéticos suelen contener un 25% de estireno y un 75% de butadieno y sus aplicaciones incluyen en orden de importancia:

- Neumáticos.
- Espumas.
- Empaques.
- Suelas para zapatos.
- Aislamiento de alambres y cables eléctricos.
- Mangueras.

Los copolímeros de estireno-butadieno con mayor contenido de butadieno, hasta el 60%, se usan para hacer pinturas y recubrimientos acolchados. Para mejorar la adhesividad, en ocasiones se incorpora el ácido acrílico o los ésteres acrílicos, que elevan la polaridad de los copolímeros.

Otros usos que se le da son la fabricación de cinturones, mangueras para maquinarias y motores, juntas, y pedales de freno y embrague. En el hogar se encuentra en juguetes, masillas, esponjas, y baldosas. Entre los usos menos esperados se encuentra la producción de productos sanitarios, guantes quirúrgicos e incluso goma de mascar, correas transportadoras y de transmisión y artículos moldeados y perfiles.

#### **4.5. ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO (SEBS)**

Los cauchos termoplásticos son materiales que combinan las características de buena procesabilidad de los materiales termoplásticos junto con las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados. Un SEBS es un SBS al que se le ha sometido a un proceso de hidrogenación, mediante el que se elimina la insaturación de la cadena de polibutadieno. Este nuevo caucho tiene una alta resistencia al medio ambiente, la temperatura, las radiaciones UV, etc. sin perder las propiedades de un termoplástico, haciéndoles muy útiles en aplicaciones en las que un SBS normal no sirve. La excelente resistencia al envejecimiento de todos los compuestos basados en SEBS es debida a la ausencia del doble enlace en la estructura polimérica. La flexibilidad en la formulación de este polímero permite la producción de amplios rangos de dureza para diferentes aplicaciones en la industria.

El SEBS es un material termoplástico que combina exitosamente las propiedades de un elastómero (caucho) junto con los bajos costes de procesado de los termoplásticos.

Debido a su reciente incorporación a la industria, hay muy poca literatura acerca de la investigación sobre el SEBS, independiente de otros materiales, cobrando más importancia a partir de la incorporación a la comunidad industrial de determinados SEBS con propiedades muy concretas, como es la transparencia.

Dentro del análisis de propiedades del SEBS, Wright <sup>[Wright, et al., 2002]</sup> analiza la mejora de propiedades del SEBS a altas temperaturas mediante la modificación de su composición química. Así mismo, Ghosh <sup>[Ghosh, et al., 1998]</sup> analiza la modificación en etapas del SEBS mediante la incorporación de aditivos, y su influencia en morfología y características mecánicas. Habermann <sup>[Habermann, 1990]</sup> propone métodos de procesado de elastómeros termoplásticos basados en copolímeros de bloque de SEBS; Arevalillo <sup>[Arevalillo, et al., 2008]</sup> propone el estudio de características reológicas de SEBS triturado, centrando el análisis en la relajación mecánica a bajas frecuencias de flujo. Allen <sup>[Allen, et al., 2003, Allen, et al., 2001]</sup> estudia la degradación y estabilización del SEBS, así como su foto oxidación <sup>[Allen, et al., 2004, Luengo, et al., 2006]</sup>. Ishikawa <sup>[Ishikawa, et al., 2007]</sup> analiza el comportamiento térmico y retardante a la llama de copolímeros de SEB aditivados con varias sustancias.

En lo relativo a compuestos híbridos basados en SEBS, Zhang <sup>[Zhang, et al., 2010]</sup> investiga el rendimiento mecánico del compuesto híbrido ternario Nylon 6/SEBS Elastomer/Nano-SiO<sub>2</sub> mediante morfología controlada. Wilkinson <sup>[Wilkinson, et al., 2004]</sup> analiza la reacción del SEBS con injerto de anhídrido maleico (SEBS-g-MA) en la morfología y propiedades de mezclas ternarias de polipropileno/PA6/SEBS. Zulfiqar <sup>[Zulfiqar, et al., 2007]</sup> analiza las propiedades térmicas y mecánicas de un compuesto inorgánico basado en SEBS-g-MA. Tjong <sup>[Tjong, et al., 2002]</sup> analiza las características de rotura de fibras cortas de vidrio de un compuesto híbrido de SEBS y polipropileno. Sugimoto <sup>[Sugimoto, et al., 2009]</sup> analiza los cambios de morfología y reológicos de mezclas de SEBS e hidrocarburos.

Respecto al uso del SEBS como compatibilizador, Abreu <sup>[Abreu, et al., 2005]</sup> estudia copolímeros en bloque de SBS y SEBS para modificar a impacto compuestos de polipropileno; Polacco <sup>[Polacco, et al., 2006]</sup> analiza el efecto de modificar las propiedades de un asfalto con SEBS.

Las principales características de los polímeros basados en SEBS son:

- Destacable rango de durezas y módulo elástico.
- Excelente resistencia al envejecimiento.
- Amplio rango de colores con base blanca.

- Muy buena procesabilidad a bajas temperaturas.
- Resistente a altas temperaturas.

Respecto a las características de procesado, destacar las siguientes:

- Material termoplástico.
- Características de procesado excelentes usando métodos convencionales.
- Tiempos reducidos de ciclo.
- Accesible para técnicas de procesado más sofisticadas: cámara caliente, coinyección, coextrusión, etc.
- Reciclado sencillo: reducido vertido de residuos y mayor aprovechamiento del material.

#### 4.6. ADITIVOS

Existe un grupo aditivos<sup>[BASF, 2011]</sup> dirigidos a los copolímeros de bloque estirénico que basan sus propiedades en la mejora de las siguientes características:

- Estabilizadores a la luz / absorbentes de luz ultravioleta.
- Agentes antiespumantes.
- Agentes humectantes.
- Agentes dispersantes.
- Antioxidantes.
- Fungicidas.
- Estabilizadores para calor.
- Agentes antiestáticos.
- Abrillantadores ópticos.

## I.5. MISCIBILIDAD EN MEZCLAS DE MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS

Dada la naturaleza de las mezclas poliméricas, en función de la estructura de los materiales que las integran, pueden dar diferentes fenómenos de compatibilidad/interacción que intervienen de forma decisiva en las prestaciones finales de la mezcla. Estas situaciones son consecuencia directa de la naturaleza de los polímeros que se someten al proceso de mezclado. Por ejemplo, dos polímeros fuertemente polares, con estructuras similares, dan lugar a mezclas total o parcialmente miscibles, donde es posible identificar una única fase más o menos homogénea.

Otra situación completamente diferente es cuando los dos polímeros que constituyen la mezcla son inmiscibles, formando un sistema bifásico. Uno actúa como matriz y el otro como fase dispersa. En general, se trata de mezclas con peores propiedades mecánicas que los sistemas miscibles, ya que la adhesión entre las fases no es siempre óptima. Siempre y cuando se produzca cierta interacción entre las fases, las prestaciones finales de la mezcla o *blend* se verán incrementadas.

Aunque existen sistemas de polímeros completamente miscibles (aquellos basados en mezclas de un polímero con diferentes tacticidades o con estructuras basadas en diferentes isómeros) la situación más habitual que se da en las mezclas de materiales poliméricos es la miscibilidad parcial tanto en sistemas bifásicos como en trifásicos, y en muchas ocasiones, la inmiscibilidad total [Hachiya, et al., 1998, Iza, et al., 2001]

Si bien los fenómenos de miscibilidad son más sencillos cuando la estructura y morfología de los polímeros es similar, también se está trabajando en el desarrollo de mezclas a priori incompatibles como las resultantes de la mezcla de un termoplástico semicristalino (el PET: polietileno tereftalato) con otro completamente amorfo (PVC), incrementando la compatibilidad mediante la incorporación de copolímeros que actúan en la interfase [Akovali, et al., 1998] y en ocasiones para mejorar las prestaciones de las mezclas se incorporan fibras de refuerzo de diversa naturaleza con la finalidad de transmitir los esfuerzos en la entrecara [Matuana, et al., 1998].

Gran parte de las mezclas comerciales se centran en el segmento de los plásticos técnicos o de ingeniería, de ahí que se esté trabajando en la realización y compatibilización de mezclas de plásticos técnicos y de altas prestaciones [Seo, et al., 2002] intentando mejorar la miscibilidad /compatibilidad a través de determinados tipos de interacciones.

La noción de incompatibilidad ha evolucionado gradualmente, ya que determinadas interacciones entre polímeros distintos pueden incidir en un incremento de la miscibilidad. Igualmente, se ha demostrado la influencia de

otros factores, como las condiciones de procesado, en la miscibilidad del sistema.

Aunque las mezclas de la mayoría de los polímeros presenten una separación de fases en su estructura como resultado de esta falta de miscibilidad, puede darse cierta compatibilidad entre los componentes que posibilita la preparación de estas.

Por lo general, estos sistemas parcialmente miscibles suelen presentar dos temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) [Prolongo, et al., 2002]. En caso de existir inmiscibilidad total, los valores de la  $T_f$  (temperatura de fusión) de cada uno de los componentes se mantiene en la misma temperatura, sin experimentar variación alguna. No obstante, en aquellos sistemas que presentan una miscibilidad parcial, aparecen dos  $T_g$  con los valores desplazados. Estas corresponden a la  $T_g$  de las fases ricas en cada uno de los componentes que mantienen suficiente entidad como para experimentar esta transición térmica.

Recientes estudios en sistemas parcialmente miscibles proponen la existencia de una zona de co-continuidad en la cual ambos componentes contribuyen a las prestaciones finales de la mezcla como si de matriz se trataran.

En este tipo de estructuras, los fenómenos de interacción entre las fases juegan un papel decisivo en las prestaciones finales de la mezcla. Las interacciones entre las zonas de contacto entre las dos fases da lugar a una serie de fenómenos de vital importancia para entender el comportamiento mecánico de las mezclas [Quintanilla, 1999]. La existencia de intensas interacciones en la interfase conduce a una buena transmisión de tensiones en el sistema y éste trabaja como un todo. Si los fenómenos de interacción entre las fases no son intensos, el sistema carece de cohesión y, ante cualquier sollicitación externa, cederá fracturándose.

Así pues, aunque la miscibilidad total no es una situación generalizada en las mezclas de polímeros, la existencia de cierta solubilidad puede mejorar considerablemente los fenómenos de interacción en la interfase incrementado el nivel de compatibilidad e interacción entre ambos componentes que integran la mezcla y ello repercute en una optimización de las prestaciones del material [Shah, et al., 2003].

Son muchas las ventajas que pueden aportar una mezcla de diferentes materiales poliméricos [Paul, et al., 1980, Robeson, 1984]. Las principales características se reflejan en la Tabla I-3:

**Tabla I-3. Características mejorables con la mezcla de materiales poliméricos.**

<b>Características mejorables</b>
Procesabilidad.
Resistencia mecánica y rigidez.
Resistencia al impacto.
Lubricidad.
Resistencia a la abrasión.
Energía de impacto a bajas temperaturas.
Estabilidad dimensional a temperaturas altas.
Resistencia química.

Consecuentemente, cualquier propiedad de un material polimérico puede intentar mejorarse a través de un proceso de mezclado con el material apropiado. Lo complejo en la preparación de las mezclas es la optimización de la formulación ya que los fenómenos de la miscibilidad son determinantes en las prestaciones finales de éstas. Hay que definir materiales, rangos de composición y aditivos para la finalidad de la mezcla.

Finalmente, es importante considerar la procesabilidad de estas mezclas, pues si existe similitud en la fluidez de ambos componentes, el procesado será relativamente sencillo, pero en aquellos casos de diferencias considerables de fluidez, el proceso será más complejo y requerirá de mayor adición de determinadas materias para disminuir la diferencia de fluidez y facilitar el procesado.



## I.6. ESTUDIO Y ANÁLISIS DEL MOLDEO POR INYECCIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS

### 6.1. ENTORNO SOCIO-ECONÓMICO DEL SECTOR DE INYECCIÓN

Los plásticos, desde su descubrimiento, se han convertido en uno de los principales materiales para la fabricación de multitud de artículos, no sólo por su versatilidad sino por la facilidad de incorporar diferentes elementos para obtener propiedades específicas. Esta característica es clave para haberle permitido entrar en un gran número de mercados y aplicaciones, sin disminuir el dinamismo que siempre ha poseído este sector.

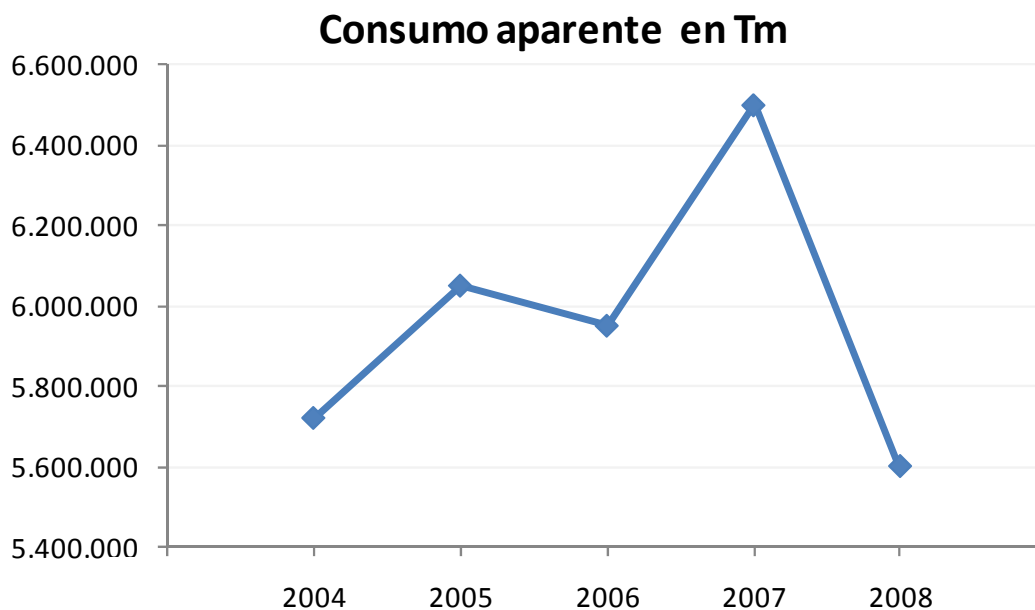
Debido a lo citado anteriormente, las tendencias de mercado indican que el plástico continuará siendo considerado como uno de los materiales de mayor uso a nivel mundial, factor que ha incrementado las investigaciones alrededor de este material con el objeto de satisfacer mayores necesidades de uso, resistencia y facilidad en la transformación, promoviendo la innovando en las tradicionales técnicas de fabricación de los plásticos y en la creación de nuevos materiales.

Dentro del actual contexto de crisis económica <sup>[C.E.P., 2010]</sup>, la actividad del sector se ha visto afectada muy directamente por el brusco descenso de la demanda, que ha obligado a las empresas a hacer frente a los stocks generados por la inercia productiva y la necesidad de reajustes para adecuar la fabricación a unos niveles de demanda inferiores.

A nivel comunitario Alemania sigue liderando el mercado seguido de Italia y Francia. Las cifras de exportación durante el primer semestre del 2009 de estos países son respectivamente de 269.411, 140.328 y 62.851 miles de € un 53%, 60% y 56% de las exportaciones respectivas alcanzadas en el 2008. Esto hace prever un descenso en la actividad algo menos acusada que en el caso de la maquinaria.

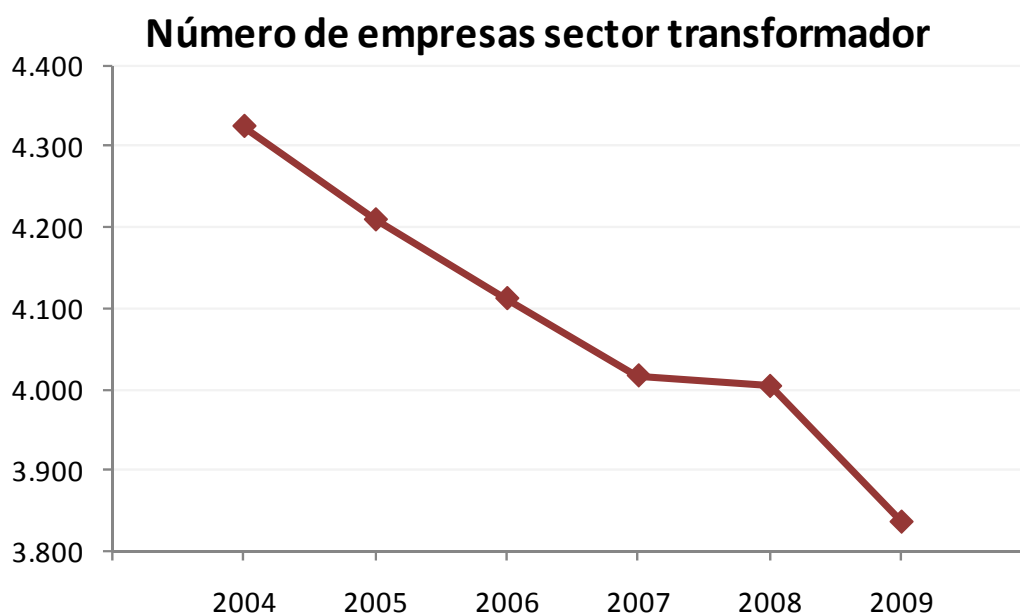
La demanda de moldes en España está estabilizada alrededor de los 215 millones de € anuales. Cabe destacar que a pesar de la difícil situación del sector, la producción del 2008 superó a la del año 2009 en un 5,5%, si bien sigue con niveles inferiores a los del 2004 y una elevada dependencia de las importaciones de procedencia Japón, China y Portugal.

Si bien el sector del plástico tuvo al año 2007 como un año récord en el consumo interno de materias primas, que alcanzó los 6,5 millones de Tm, en el 2008 esta cifra quedó reducida a 5,6 millones de Tm, es decir un retroceso del 13% que sitúa escasamente a niveles de consumo del 2004 (Figura I-16).



**Figura I-16. Consumo aparente de plástico en España (fuente: Centro Español de Plásticos).**

También el número de empresas del sector transformador se ha ido reduciendo desde el nivel de 4.234 empresas del 2004 hasta las 3.837 del 2009. No obstante esta reducción no debe imputarse solo a la reducción de la actividad sino también y en mayor medida a un proceso de reestructuración del sector, excesivamente fraccionado (Figura I-17).



**Figura I-17. Número de empresas de fabricación de productos de materias plásticas (fuente: Centro Español de Plásticos).**

En los últimos 60 años se ha llevado a cabo un desarrollo exponencial del sector del plástico en Europa occidental, siendo tan espectacular que actualmente se produce un volumen mayor de plásticos que de acero. El principal factor que ha impulsado su crecimiento es la facilidad y economía de transformación de estos materiales, en especial de los termoplásticos, que permiten la fabricación de grandes series con costes relativamente bajos. Por ello el crecimiento está más acusado en el uso de plásticos en productos de consumo.

## 6.2. EVOLUCIÓN DE LA TÉCNICA EN EL SECTOR DE INYECCIÓN

Entre los diferentes los procesos de transformación (inyección, extrusión, soplado y vacío, principalmente) destaca el proceso de inyección, gracias a ciclos rápidos de producción y consecución de productos terminados a la salida de máquina, permitiendo que los materiales poliméricos estén reemplazando a otros materiales como metales, maderas y vidrios, y resolviendo necesidades tecnológicas.

La necesidad de controlar los parámetros de proceso en la inyección del plástico, junto con la innovación sobre las técnicas convencionales ha dado lugar a estudios y trabajos experimentales que investigan la influencia de los parámetros de proceso sobre las propiedades de las piezas y sobre la defectología de las mismas, así como posibles mejoras en el control del proceso. A continuación se citan estudios que tratan de entender el proceso de inyección mediante el análisis de la influencia de determinados parámetros de proceso con respecto a ciertos efectos que afectan a las piezas inyectadas.

Williams [Williams, et al., 1975] estudia el llenado del molde de inyección para materiales termoplásticos centrándose en el flujo de material en los canales circulares de pared fría y de pared caliente.

Cox [Cox, et al., 1986] analiza la influencia directa de la velocidad de inyección con aspectos relacionados con la pieza final, como las características mecánicas, el acabado superficial y las dimensiones, incluyendo la influencia de las cargas de materiales de refuerzo sobre el polímero.

Bushko [Bushko, et al., 1995] plantea un modelo para cuantificar las interacciones entre varios parámetros, como son: el molde, la temperatura de fusión del polímero, el espesor de la geometría y la presión de compactación aplicada sobre los esfuerzos residuales y la contracción de piezas planas.

Kalay [Kalay, et al., 1997] relaciona las condiciones de procesado con las propiedades físicas de las piezas obtenidas, concluyendo con un control de los parámetros de proceso para controlar la rigidez de la pieza obtenida sin tener pérdidas de resistencia.

Kamal [Kamal, et al., 1999] trata de analizar la influencia de pérdida de peso de la pieza en moldeo por inyección de termoplásticos amorfos.

Bigerelle [Bigerelle, et al., 2008] caracteriza la influencia de cuatro parámetros de proceso sobre la rugosidad de las piezas finales obtenidas por inyección, como parámetro de control para garantizar la funcionalidad e integridad de una superficie.

Cheng [Cheng, et al., 2008] propone una optimización de moldeo por inyección basada en la evaluación difusa de la moldeabilidad, logrando un modelo válido, factible y superior a los demás por su capacidad de modelar la dinámica de la lógica difusa en la toma de decisiones de humanos expertos.

Kurt [Kurt, et al., 2009] plantea una investigación experimental de la inyección de plástico, evaluando los efectos de la presión de la cavidad del molde y la temperatura sobre la calidad del producto final. La calidad de las piezas moldeadas es crucial con respecto a su capacidad funcional, y por lo tanto, una gran atención debe ser dirigida hacia el mantenimiento de las dimensiones y tolerancias. Los resultados de este estudio experimental indican que la presión de la cavidad del molde y la temperatura son los factores dominantes que determinan la calidad del producto final en el moldeo por inyección de plástico.

Benítez-Rangel [Benitez-Rangel, et al., 2010] parte de la coincidencia de varios autores en optimizar el flujo de un polímero fundido cambiando su viscosidad, pero el aditivado con productos químicos para ayudar a lograr esta característica cambia las propiedades moleculares del polímero. Por ello proporciona un equipamiento mecánico para modificar la viscosidad de los polímeros fundidos mediante la inducción de vibraciones, sin sacrificar las propiedades del polímero en las piezas inyectadas, y sin implicar modificaciones importantes a la máquina o al molde.

Brezinova [Brezinova, et al., 2010] analiza las condiciones de rozamiento en el desgaste de partes funcionales del molde de inyección, determinando cambios morfológicos en la superficie mediante la evaluación del desgaste y de las condiciones térmicas de forma simultánea.

Consecuentemente, los parámetros de proceso afectan a la obtención de características concretas de piezas inyectadas, procediendo a determinarse por expertos en producción de moldeo por inyección.

La ayuda aportada por modelos matemáticos supone una resolución aproximada para casos sencillos (geometrías simples).

Kamal [Kamal, et al., 1972] plantea un modelo matemático, basado en la conjunción de las ecuaciones de continuidad, cantidad de movimiento y energía en fluidos, válido para su aplicación sobre geometrías básicas no complejas.

Wu [Wu, et al., 1974] parte del trabajo de Kamal para evaluar el llenado de una geometría circular inyectada por su centro.

Stevenson [Stevenson, 1978] introduce un método gráfico basado en el análisis dimensional con el que determina la presión de inyección y la fuerza de cierre requeridas para la dinámica de llenado del molde.

### 6.3. SIMULACIÓN Y MODELIZACIÓN DE PROCESOS DE INYECCIÓN

La introducción de modelos de simulación numéricos ha permitido el desarrollo de paquetes informáticos que permiten evaluar las condiciones de inyección a partir de parámetros básicos iniciales, solucionando las limitaciones de geometría.

Hieber <sup>[Hieber, et al., 1980, Hieber, et al., 1983]</sup> propone modelos de simulación basados en elementos finitos, para el llenado de la cavidad en piezas de espesor variable.

Wang <sup>[Wang, et al., 1986, Wang, et al., 1988]</sup> propone una simulación dinámica por moldeo por inyección de plástico de finas piezas tridimensionales.

Chiang <sup>[Chiang, et al., 1991, Chiang, et al., 1991]</sup> plantea una simulación unificada, empleando elementos finitos, del llenado y post llenado de moldeo por inyección.

Los modelos numéricos apoyados de paquetes informáticos proceden a facilitar las simulaciones y aportar más información:

Himasekhar <sup>[Himasekhar, et al., 1992]</sup> plantea una simulación tridimensional del enfriamiento del molde en inyección; Chiang <sup>[Chiang, et al., 1993]</sup> plantea una simulación integrada de la fluidez y la transferencia de calor en moldeo por inyección para la predicción de contracciones y deformaciones. Wolf <sup>[Wolf, 1994]</sup> prueba y desarrolla modelos experimentales para el paquete informático Moldflow® como software disponible para la simulación del llenado de la cavidad en moldes para inyección de plástico.

Titomanlio <sup>[Titomanlio, et al., 1995]</sup> trabaja sobre una simulación numérica del moldeo por inyección basada en los modelos y recientes extensiones de Williams y Lord para identificar propiedades del material que son relevantes en el proceso de modelado y posteriores etapas tras el llenado. Chun <sup>[Chun, 1999]</sup> analiza el llenado de la cavidad del molde mediante simulación para detectar atrapes de aire y líneas de soldadura, con el objetivo de visualizar problemas durante el proceso de inyección y entender la causa de los mismos con propuesta de soluciones mediante técnicas de simulación.

Zhou <sup>[Zhou, et al., 2002]</sup> trabaja modelos 3D de superficies para simular por ordenador el llenado en la inyección del molde; Dubay <sup>[Dubay, et al., 2004]</sup> plantea un control de temperatura en la inyección del molde, basándose en técnicas predictivas para el control del diseño, simulación e implementación. Hodolic <sup>[Hodolic, et al., 2009]</sup> desarrolla un modelo integrado de sistema CAD (*computer aided design*) y sistema CAE (*computer aided engineering*) para inyección de plástico, que permite trabajar la verificación de parámetros del molde, cálculo y selección del molde.

Johnston <sup>[Johnston, et al., 2009]</sup> trabaja una proceso de control de la inyección del molde basada en la simulación online; Una simulación numérica online es capaz de predecir las variables de estado tales como la tasa de flujo, temperatura de fusión, velocidad de corte y viscosidad de fusión mediante el uso de datos en tiempo real de un sensor de presión de la boquilla. Wang <sup>[Wang,</sup>

et al., 2010] trabaja en la misma línea mediante el control online depresión-volumen-temperatura en un molde prototipo. Los datos obtenidos en línea de P-V-T mejora en la predicción exacta de la contracción y deformación.

El análisis del proceso de inyección de plástico y sus fases tiene en la actualidad un conjunto de herramientas disponible que permiten determinar las condiciones idóneas para el procesado de materiales poliméricos. Estas herramientas permiten correlacionar el resultado final en pieza con los parámetros del proceso.

## I.7. MATERIALES PARA LA MEJORA DEL CONFORT TÉRMICO

### 7.1. INTRODUCCIÓN

La metodología de valoración del ambiente térmico [NTP, 2008] se basa en la respuesta humana a las diferentes situaciones provocadas por la combinación de las seis variables que definen el ambiente térmico, cuatro ambientales y dos ligadas al individuo, y que son las siguientes: la temperatura del aire, la temperatura radiante media, la humedad relativa, la velocidad del aire, la actividad metabólica y el aislamiento del vestido.

La valoración final se expresa a través de dos índices: el índice PMV (del inglés *predicted mean vote*) y el índice PPD (del inglés *predicted percentage of dissatisfied*). El índice PMV daría la estimación de la sensación térmica, mientras que el PPD proporcionaría información sobre el grado de incomodidad.

Estos índices pueden ser utilizados para el diseño de ambientes térmicos confortables o para la evaluación de ambientes térmicos existentes. La norma UNE-EN-ISO 7730/2006 [AENOR, 2006] establece tres clases o categorías de calidad basadas en el equilibrio entre las posibilidades económicas y tecnológicas y el menor número de personas insatisfechas usuarias de dichos ambientes. Es en el momento del diseño de la instalación cuando se escoge una determinada categoría de ambiente térmico, pero es a lo largo de la vida útil de la misma cuando la metodología de valoración permite comprobar que los requisitos establecidos en la fase de diseño se mantienen en el tiempo.

Cualquier actividad que realice el cuerpo humano requiere el aporte de energía. De la energía que se moviliza sólo una pequeña parte es invertida en la realización del trabajo, en tanto que el resto se transforma en calor. Una mínima fracción del calor generado se utiliza para mantener la temperatura interna del cuerpo en un valor constante (37 °C), mientras que el resto debe ser disipado al ambiente, sin olvidar que el flujo de transferencia de calor viene determinado por las características térmicas del mismo y que el calor fluye de las zonas más cálidas a las más frías.

Se denomina “balance térmico” al equilibrio que se establece entre el organismo y el ambiente en el que el calor generado internamente y/o ganado del ambiente es igual a la cantidad de calor cedido al ambiente. Los mecanismos fisiológicos que propician los intercambios de calor están regidos por el sistema de termorregulación del cuerpo humano. En ambientes térmicos moderados, el trabajo de termorregulación es mínimo y es suficiente modificar la temperatura de la piel y la secreción del sudor para mantener el equilibrio térmico.

Los índices PMV y PPD expresan la sensación térmica y el grado de insatisfacción para el conjunto del cuerpo. Sin embargo, la insatisfacción <sup>[NTP, 1998]</sup> puede, asimismo, ser debida al calentamiento o enfriamiento no deseado de una zona del cuerpo. Este tipo de incomodidad suele ser debida a la existencia de corrientes de aire, sobre todo aquellas que inciden en nuca y tobillos, a suelos demasiado calientes o fríos, a asimetrías de temperatura radiante elevadas entre planos opuestos o a diferencias de temperatura entre tobillos y cabeza excesivas.

En la norma UNE-EN-ISO 7730:1996 <sup>[AENOR, 1996]</sup> se define el confort o neutralidad térmica como la manifestación subjetiva de conformidad o satisfacción con el ambiente térmico existente. También es posible definirlo como aquel estado de satisfacción con las características térmicas del ambiente, cuya condición básica, de forma general, es que exista el equilibrio térmico sin necesidad de sudar. Para una persona concreta que realice un nivel de actividad “M”, con una ropa y en un entorno dado, el equilibrio térmico se alcanzará mediante una combinación específica de temperatura media de la piel y pérdida de sudor. Por otro lado, un hombre estará en equilibrio térmico cuando su producción interna de calor corporal sea la misma que la pérdida de calor hacia el ambiente en que se encuentra.

El método Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup> se trata seguramente del método más completo, práctico y operativo para la valoración del confort térmico en espacios interiores, y contempla todas las variables presentes en los intercambios térmicos persona-ambiente, siendo éstos, el nivel de actividad, características de la ropa, temperatura seca del aire, humedad relativa, temperatura radiante media y velocidad relativa del aire. La norma integra los factores indicados, ofreciendo el porcentaje de personas insatisfechas (PPD) con las condiciones térmicas del ambiente.

Los desarrollos ofrecidos por Fanger <sup>[Fanger, 1972]</sup> se basan en un muestreo sobre 1300 sujetos, y demuestran que el mejor resultado posible conlleva la insatisfacción del 5% del grupo, es decir, es imposible conseguir unas condiciones ideales en el mismo recinto para la totalidad de las personas.

Para cuantificar todo esto, Fanger establece un índice de valoración medio denominado “voto medio estimado” (PMV), el cual refleja la opinión de un grupo numeroso de personas sobre su sensación térmica, valorada según una escala con los 7 niveles siguientes (Tabla I-4):

**Tabla I-4. Índice de valoración de la sensación térmica de Fanger** <sup>[NTP, 1983]</sup>

<b>PMV</b>	<b>Sensación</b>
+3	Muy caluroso
+2	Caluroso
+1	Ligeramente caluroso
0	Confort (neutro)
-1	Ligeramente frío
-2	Frío
-3	Muy frío

Este es el valor medio de los votos emitidos por un grupo numeroso de personas expuestas al mismo ambiente. No obstante, los votos individuales presentan una dispersión alrededor de dicho valor medio, y es de gran utilidad el prever el porcentaje de personas que van a estar incómodas por frío o por calor. Esta previsión se consigue mediante el índice PPD (porcentaje estimado de insatisfechos), basada nuevamente en la escala de sensación térmica (Tabla I-5):

**Tabla I-5. Escala de sensación térmica de Fanger** <sup>[NTP, 1983]</sup>

<b>PMV</b>	<b>PPD</b>	<b>Sensación</b>
+3	99 %	Muy caluroso
+2	77 %	Caluroso
+1	26 %	Ligeramente caluroso
0	5 %	Confort (neutro)
-1	26 %	Ligeramente frío
-2	77 %	Frío
-3	99 %	Muy frío

Existen otros estudios relacionados con la inercia térmica, como el de Balageas <sup>[Balageas, et al., 1980]</sup>, en el que analiza a través de una ecuación genérica un nuevo método para la medición de la efusividad térmica (inercia térmica).



MarciakKozłowska, J. [MarciakKozłowska, et al., 1996] estudió la inercia térmica de los materiales calentados con un pulso láser más rápido que su tiempo de relajación.

Finalmente, otros estudios van enfocados hacia el sector de la construcción y el confort térmico que aportan determinados materiales incorporados en edificios, como Lefebvre, G. [Lefebvre, 1989] que analizó la inercia térmica de los edificios basándose en un análisis modal o Roucoult, J. M. [Roucoult, et al., 1994] que llevó a cabo una caracterización simplificada de la inercia térmica de la construcción monozona.

## 7.2. MECANISMOS DE CONTROL DEL CONFORT TÉRMICO

Existen en la actualidad 3 mecanismos de control del confort térmico:

- Membranas.
- Materiales con cambio de fase (PCM, del inglés *phase change material*).
- Sistemas de ventilación.

Los dos primeros mecanismos están basados en el material empleado y se detallan a continuación:

### 7.2.1. Membranas

Las membranas son textiles técnicos y controlan la humedad interna y externa.

Pueden estar basadas en politetrafluoroetileno (PTFE) o teflón, polímero similar al polietileno.

La multinacional DuPont [DUPONT, 2011] comercializa este y otros cuatro polímeros de semejante estructura molecular y propiedades, destacando entre ellos la resina PFA (perfluoroalcóxido) y el copolímero FEP (copolímero de etileno-propileno fluorado), llamados Teflon-PFA y Teflon-FEP respectivamente. En la Figura I-18 se muestra la unidad monomérica del politetrafluoretileno o teflón:

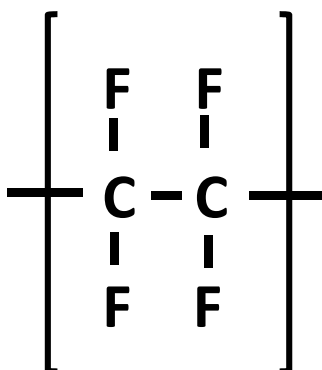
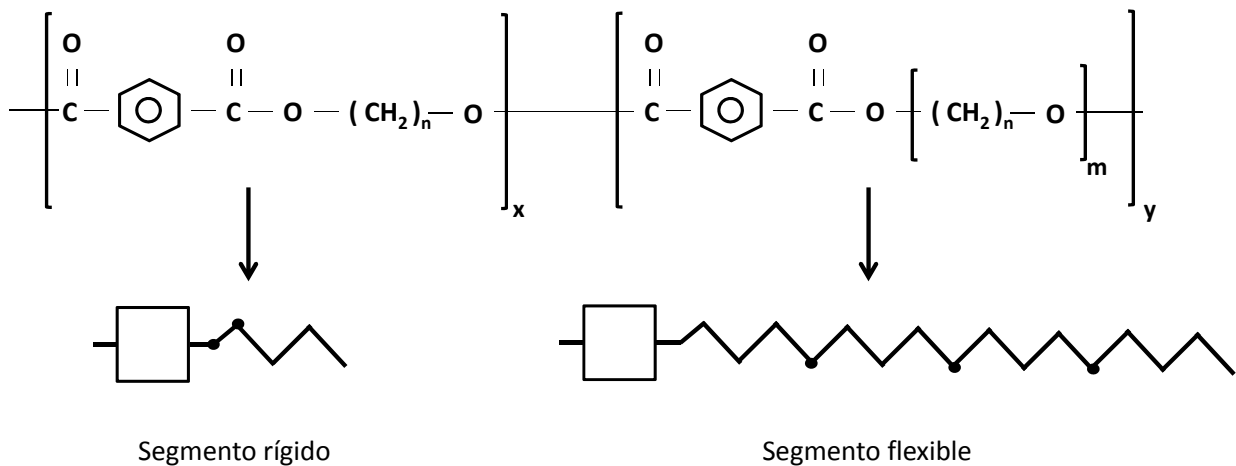


Figura I-18. Representación esquemática de la estructura monomérica del politetrafluoretileno.

Tanto el PFA como el FEP comparten las propiedades características del PTFE, ofreciendo una mayor facilidad de manipulación en su aplicación industrial.

Otra variedad de membranas son las basadas en el termoplástico elastómero poliéter-éster (TPEEs).

Todos los grados de TPEEs son copolímeros de bloque que consisten en un segmento rígido de PBT (polibutileno tereftalato) y un segmento blando/flexible sobre la base de glicoles poliéter (Figura I-19).



**Figura I-19. Figura esquemática representativa de un copolímero de bloque.**

Los copolímeros de bloque de poliéter-éster, también llamado goma poliéster, combinan la elasticidad deseable del caucho y la fuerza de plásticos de ingeniería.

La membrana basada en el polímero poliéter-éster posee una estructura no porosa.

Ejemplos comerciales, con sus propiedades, se detallan a continuación:

Membrana Goretex®: Basada en politetrafluoretileno (PTFE), la membrana GORE-TEX® es un material que aplicado a botas y zapatos ofrece las siguientes ventajas:

- impermeabilidad de larga duración.
- máxima capacidad de transpiración.
- permite la salida del calor corporal en todas las condiciones climatológicas.
- mantiene la zona protegida seca, asegurando una total comodidad.

Las capacidades de impermeabilidad y transpiración aseguran al usuario un mayor confort, por mantener excelentes condiciones de sequedad y térmicas.

Es una membrana microporosa; los poros microscópicos de la membrana son 20.000 veces menores que una gota de agua, pero 700 veces mayores que una molécula de vapor de agua. Esto explica por qué el agua líquida no puede atravesar el material ni siquiera a presiones muy altas. Por eso es tan impermeable.

Respecto a la transpiración, esos mismos poros microscópicos son la clave de la transpiración de la membrana. Cediendo el vapor de agua en caso de exceso de calor. La molécula de vapor de agua es más pequeña que los microporos de la membrana, dotando a ésta de capacidad de transpiración.

Membrana Sympatex®: Sus componentes hidrófilos (afinidad por el agua) absorben la humedad del cuerpo y luego la transportan hacia el exterior. Así, la ropa no se humedece por dentro, el usuario no se acalora demasiado y tampoco pierde calor. Ello contribuye al bienestar óptimo para un esfuerzo pleno.

La membrana está compuesta de poliéter-éster (TPEEs reciclable e inocuo para la salud. Esto la hace absolutamente ecológico. Estos tejidos permiten una impermeabilidad 100% al viento, transpirabilidad óptima y repelencia al agua, protegiendo contra el enfriamiento producido por el viento.

### **7.2.2. Materiales con cambio de fase (PCM)**

Estos materiales combaten la pérdida de calor, absorbiendo y desprendiendo calor. Tienen un alto calor de fusión, y su punto de transición de fase se encuentra en el entorno de la temperatura de operación, capaces de almacenar y liberar cantidades sustanciales de energía.

Los PCM actúan como “unidades de almacenamiento de calor latente” y entre las diversas aplicaciones (desde los años 50 con un impulso a partir de finales de los 70) destacan:

- Interruptores electrónicos (primera aplicación).
- Envases “inteligentes” capaces de regular la temperatura de los alimentos (frío/calor).
- Incorporación a elementos constructivos para facilitar y abaratar el confort térmico en edificaciones.
- Aditivo en cementos y hormigones para mejorar el fraguado y las propiedades de grandes construcciones (puentes, etc.).
- Incorporación en textiles como elemento de confort térmico.
- Almacenamiento de energía térmica en energía solar de aplicación doméstica.
- Almacenamiento de energía térmica en plantas termosolares.
- Desarrollo de baterías avanzadas.

Las características deseables de los PCM son:

- Temperatura de cambio de fase en el entorno de la temperatura de operación requerida:
  - Punto de fusión <15 °C: aplicaciones de frío.
  - Punto de fusión 20 °C-30 °C: aplicaciones en confort térmico.
  - Puntos de fusión superiores: almacenamiento de energía.
- Alto calor latente de fusión/solidificación.
- Alta conductividad térmica.
- Resistencia a las condiciones de operación.
- Baja corrosividad.
- Alta densidad.
- Pequeño cambio de volumen en la transición de fase.
- Medioambientalmente sostenible.
- Viable desde el punto de vista económico.

Los PCM poseen propiedades que les hacen muy atractivos en el almacenamiento de energía térmica.

## I.8. MATERIALES CON CAMBIO DE FASE (PCM)

### 8.1. INTRODUCCIÓN

Los materiales con cambio de fase (PCMs) poseen la capacidad de almacenar de calor (unidades de almacenamiento de calor latente), alto calor de fusión y punto de transición de fase en el entorno de la temperatura de operación. El objetivo para el que son diseñados es evitar la pérdida de calor mediante la absorción o desprendimiento del mismo.

Una clasificación de los PCM en base a su composición <sup>[Pérez, 2010]</sup> se detalla en la Tabla I-6:

Tabla I-6. Clasificación de los PCM

PM Tipo de PCM	Composición
Orgánicos	Compuestos de parafina Compuestos sin parafina
Inorgánicos	Sales hidratadas Metálicos
Eutécticos	Orgánico-Orgánico Orgánico-Inorgánico Inorgánico-Inorgánico

Los PCM poseen propiedades que les hacen muy atractivos en el almacenamiento de energía térmica.

El estado del arte está más desarrollado en aplicaciones de baja y media temperatura que en las de alta temperatura. Existe un amplio campo para el I+D en cuanto al “screening” (selección) de PCM, la micro/macroencapsulación, el desarrollo de nuevos materiales y de nuevos sistemas de almacenamiento.

Fallahi y Fang <sup>[Fallahi, et al., 2010, Fang, et al., 2010, Fang, et al., 2009]</sup> preparan microPCMs en base a diferentes tipos de parafinas y analizan su comportamiento térmico.

Hadam <sup>[Hamdan, et al., 2004]</sup> analiza la transferencia de calor durante la fusión de un material con cambio de fase, determinando la propagación e inclinación de la interfase sólido-líquido a lo largo del tiempo

Alkan <sup>[Alkan, et al., 2009]</sup> estudia la preparación, caracterización y propiedades térmicas de un PMC microencapsulado para el almacenamiento de energía térmica. Una vez microencapsulado el PMMA, procede a un análisis con microscopía SEM e infrarrojos FT-IR, análisis térmico por calorimetría DSC y termogravimétrico TGA, para concluir en el buen potencial térmico.

Alvarado y Bucovec <sup>[Alvarado, et al., 2006, Bukovec, et al., 1989]</sup> proceden de igual manera al análisis del comportamiento de microPCMs con técnicas DSC y TGA.

Huang <sup>[Huang, et al., 2007]</sup> estudia las mejoras aportadas por un modelo 3D de análisis de materiales con cambio de fase y compara los resultados con los aportados por un modelo 2D previo.

Finalmente, en un plazo más largo, la investigación en nanofluidos y nano-PCM puede suponer un importante avance en la aplicación de las tecnologías basadas en PCM.

Una clasificación de los PCM, en base al tamaño de las cápsulas <sup>[Microtek Laboratories, 2010]</sup>, puede ser la siguiente:

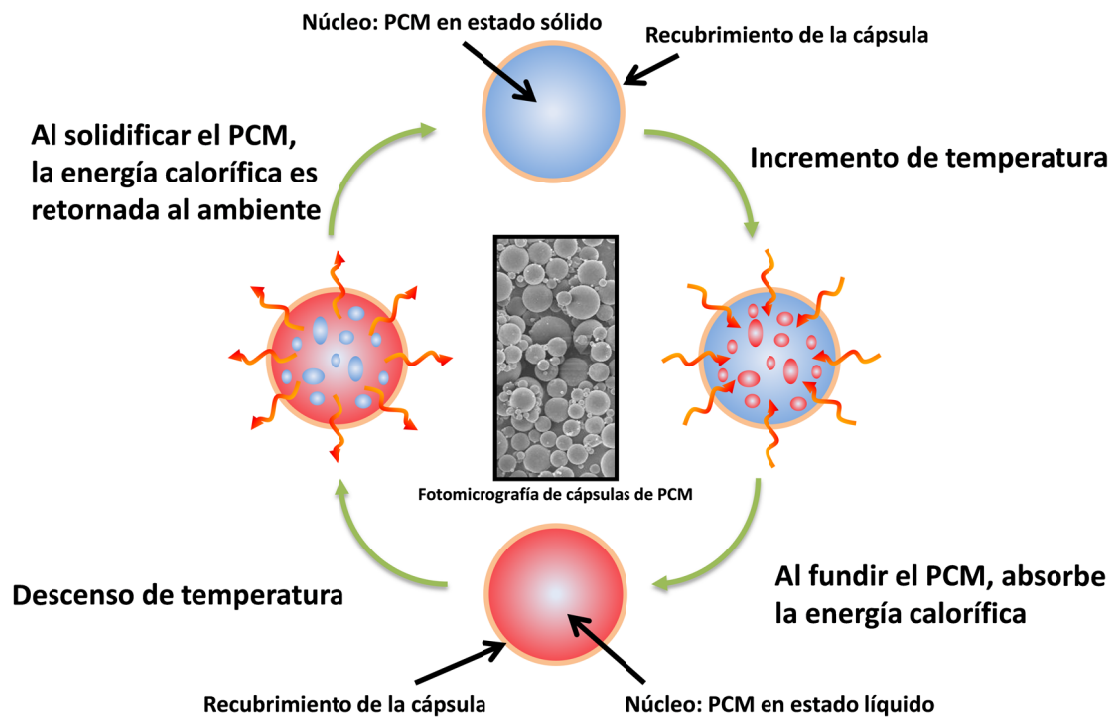
- MicroPCMs
- MacroPCMs

### 8.1.1. MicroPCMs

La microencapsulación podría definirse como el proceso de rodear o envolver una sustancia en otra sustancia a escala muy reducida, produciendo cápsulas que van desde menos de una micra a varios cientos de micras de tamaño. Las microcápsulas pueden ser de forma esférica, con una pared continua rodeando el núcleo, mientras que otras son asimétricas y con formas variables, con una cantidad de pequeñas gotas de material de núcleo incorporado a lo largo de la microcápsula. Los tres estados de la materia (sólidos, líquidos y gases) pueden ser microencapsulados. Esto permite que los materiales en fase líquida y de gas puedan ser manipulados con más facilidad que los de estado sólido, y pueden permitirse un cierto grado de protección a las personas que manipulan materiales peligrosos.

Aportan una solución al aumento de demanda del consumidor por mejorar la eficiencia energética y regulación térmica. La sustancia PCM es normalmente una parafina o éster de ácido graso que absorbe y desprende calor con el objetivo de mantener una temperatura definida. Independientemente del estado (líquido o sólido) del PCM, la cápsula permanece en estado sólido, pues es un polímero inerte y muy estable.

La microencapsulación puede lograrse a través de gran cantidad de técnicas, en base al propósito que se plantee. Las sustancias pueden ser microencapsuladas con la intención de que el material base esté confinado dentro de paredes de la cápsula durante un período específico de tiempo. Por otra parte, los materiales del núcleo se pueden encapsular para que se liberen poco a poco a través de las paredes de la cápsula, conocida como de liberación controlada o difusión, o cuando las condiciones externas desencadenen que paredes de la cápsula rompan, fundan o se disuelvan (Figura I-20).



**Figura I-20. Esquema de funcionamiento de los materiales con cambio de fase (PCM) microencapsulados.**

La sustancia encapsulada puede ser denominada material del núcleo, ingrediente activo, agente, relleno, carga útil, núcleo o fase interna. El material empleado para el encapsulado del núcleo se conoce como revestimiento, membrana, depósito o material de la pared. Las microcápsulas pueden tener una pared o en depósitos de varios dispuestos en capas de diferentes espesores en torno a la base.

Sus características típicas son:

- Cualquier color.
- Temperaturas disponibles: rangos regulables según demanda.
- Forma: Polvo seco o pasta de filtración húmeda. El producto de filtración se puede diluir más para adaptarse a su aplicación.
- Tamaño medio de partícula: micras.
- Estabilidad a elevadas temperaturas.

### 8.1.2. MacroPCMs

Son cápsulas esféricas de un tamaño mayor (3-5 mm) que contienen elevadas concentraciones de materiales con cambio de fase.

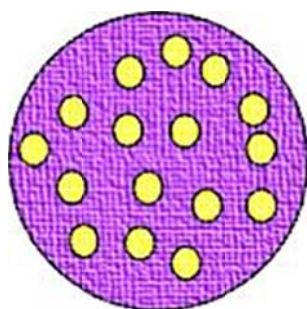
Estos materiales fueron originalmente desarrollados para ser empleados en refrigeración de chalecos y prendas de vestir. Regulan la temperatura corporal de individuos que trabajan en ambientes calurosos, como los soldados en misiones en el desierto.

El macroPCM absorbe el exceso de calor y permite al usuario por mayor tiempo en una temperatura más confortable. Las partículas son típicamente cargadas en los chalecos, en la parte interior, que está en contacto con la piel. No obstante, están apareciendo más aplicaciones.

Sus características típicas son:

- Cualquier color.
- Temperaturas disponibles: rangos regulables según demanda.
- Forma: esférica, bolas sólidas.
- Tamaño medio de partícula: mm.

La tecnología de macroencapsulación emplea un proceso de encapsulación de doble capa, creando una cápsula con una configuración en forma de matriz. La Figura I-21 muestra la disposición de la macrocápsula de PCM.



**Figura I-21. Representación esquemática de una macrocápsula de materiales con cambio de fase (PCMs)**

## 8.2. APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS MICROENCAPSULADOS

Las aplicaciones para los materiales microencapsulados son casi ilimitadas. Los materiales microencapsulados se utilizan en agricultura, productos farmacéuticos, alimentos, cosméticos y fragancias, productos textiles, papel, pinturas recubrimientos, y adhesivos, aplicaciones de impresión, y muchas otras industrias.

Históricamente, el papel de copia sin carbón fue el primer producto comercial en utilizar microcápsulas. Una capa de tinta incolora microencapsulada se aplicaba a la hoja superior de papel, y un material revelador se aplicaba a las siguientes hojas. Cuando se aplicaba la presión al escribir, las cápsulas rompían y la tinta reacciona con el revelador para producir el color oscuro de la copia.

### 8.2.1. Aplicaciones en el sector textil

Hoy en día la industria textil hace uso de materiales microencapsulados para mejorar las propiedades de los productos terminados. Una aplicación cada vez más utilizada es la incorporación de materiales con cambio de fase microencapsulados (PCM). Los materiales con cambio de fase absorben y liberan calor en respuesta a cambios en las temperaturas del entorno. Cuando la temperatura aumenta, el material con cambio de fase se funde, absorbiendo el exceso de calor, y se siente genial. Por el contrario, cuando las temperaturas descienden, el PCM libera calor que se solidifica y se siente caliente. Esta característica de los materiales con cambio de fase microencapsulados puede aprovecharse para aumentar el nivel de confort para los usuarios de equipos deportivos, equipos militares, ropa, ropa de cama, materiales de construcción, y muchos otros productos de consumo. Los PCM microencapsulados incluso han sido utilizados en la sistemas de protección térmica patentados por la NASA (*national aeronautics and space administration*) para las naves espaciales.

Como se ha podido comprobar, las tecnologías de microencapsulación abarcan un amplio rango de aplicaciones en diversidad de sectores industriales, con posibilidad de incorporación de diferentes compuestos.

En relación a los materiales concambio de fase (PCMs), como se ha descrito anteriormente, son numerosas las aplicaciones en el sector textil; no obstante, en los últimos años han incrementado las potenciales aplicaciones en otros sectores industriales.

No obstante, el uso principal de los productos microPCM se encuentra en el revestimiento de telas y espumas para la industria textil. El material de revestimiento tiene amplias aplicaciones para su uso en prendas de vestir varias, tales como ropa interior y exterior, guantes y calzado. Estos productos de uso final, que contienen microPCMs, trabajan absorbiendo el exceso de



calor del cuerpo, almacenando el calor, y lo liberan de nuevo al cuerpo cuando sea necesario.

Un ejemplo serían los microPCM empleados en chaquetas de esquí, que inicialmente absorben el calor corporal (el PCM funde dentro de la cápsula) y lo almacena hasta que la temperatura del cuerpo baja debido a la temperatura ambiente, desprendiendo calor para regular la temperatura y proporcionar confort.

En el sector textil, los microPCMs se han incorporado a la ropa, calzado, fundas para muebles, colchones, ropa exterior, uniformes militares, ropa de trabajo, sillas para bebé, etc. para la regulación de la temperatura.

Recientemente, Grahremanzadeh [Ghahremanzadeh, et al., 2010] analiza la mejora de propiedades sobre la superficie de tejidos basados en lana al incorporar microPCMs, observando una actividad termal superior, una mayor durabilidad y una mejora del rendimiento de la fibra.

Choi [Choi, et al., 2005] estudia los cambios en la temperatura de los tejidos tratados con PCMs en ambientes fríos y templados, analizando de manera objetiva y subjetiva las sensaciones soportadas.

Zhang [Zhang, et al., 2003, Zhang, et al., 1995] estudia almacenamiento de calor y la termorregulación en fibras no tejidas con PCMs.

### **8.2.2. Encapsulado de pesticidas**

Algunos pesticidas son encapsulados para ser liberados a lo largo del tiempo, permitiendo a los agricultores aplicarlos con menos frecuencia, en lugar de requerir pesticidas muy concentrados y quizás tóxicos con aplicaciones iniciales seguidas de aplicaciones repetidas con tal de luchar contra la pérdida de eficacia debido a la evaporación o la degradación. Protegiendo los pesticidas de la exposición total a los elementos disminuye el riesgo para el medio ambiente (así como protege de haber estado expuesto a productos químicos) y proporciona una estrategia más eficiente para el control de plagas.

### **8.2.3. Encapsulado en el sector alimentario**

Los ingredientes de los alimentos son encapsulados por varias razones. La mayoría de los aromas son volátiles, por lo que la encapsulación de estos componentes extiende la vida útil de los productos mediante la retención en el sabor de los alimentos, que de otra manera se evaporaría y se perdería. Algunos ingredientes son encapsulados para enmascarar el sabor, tales como los nutrientes añadidos para reforzar un producto, sin comprometer el gusto al que va destinado el mismo. Por otra parte, los sabores son a veces encapsulados para durar más tiempo, como en la goma de mascar. La cantidad de aroma encapsulado requerido es mucho menor que los aromatizantes líquidos, ya que el aromatizante líquido se pierde y no se recupera mientras se mastica. Algunos aromas contienen componentes reactivos, por lo que para que no reaccionen y pierdan sabor antes de tiempo son encapsulados de

manera individual al producto terminado. Igualmente, algunos aromas también deben ser protegidos de oxidación u otras reacciones causadas por la exposición a la luz.

#### **8.2.4. Encapsulado en el sector farmacéutico**

Algunas variedades de formulaciones farmacéuticas orales e inyectables son microencapsuladas para ser liberadas durante períodos más largos de tiempo o en determinados lugares del cuerpo. La aspirina, por ejemplo, puede causar úlceras pépticas y hemorragias si la dosis se introduce a la vez. Por lo tanto las tabletas de aspirina se producen a menudo por la compresión de cantidades de microcápsulas que poco a poco liberan la aspirina a través de sus envoltorios, disminuyendo el riesgo de daño estomacal.

#### **8.2.5. Microencapsulación en el sector de la construcción**

En el sector de la construcción, los microPCM se han incorporado en los materiales de construcción, para aumentar la eficiencia energética de los edificios residenciales y comerciales. Estos materiales se utilizan en combinación con el calor radiante y la energía solar para ampliar la eficiencia de la calefacción y la refrigeración de estos sistemas. Los microPCM también se están incorporando en paredes, yesos, aislamientos, tableros de fibras, tejas, azulejos, baldosas, techos, etc.

Hasse <sup>[Hasse, et al., 2011]</sup> lleva a cabo la realización, prueba y modelado numérico de tableros que contienen un material con cambio de fase, bajo condiciones de aire y agua.

#### **8.2.6. Microencapsulación en almacenamiento y transporte**

En almacenamiento y transporte, los microPCMs son una magnífica alternativa para el costoso transporte refrigerado o el hielo seco. Los microPCMs se pueden incorporar en los contenedores de muestras biomédicas, productos farmacéuticos, productos perecederos, alimentos, muestras de laboratorio y productos químicos sensibles a la temperatura durante el transporte.

#### **8.2.7. Microencapsulación en electrónica**

En electrónica se pueden emplear para enfriar los componentes eléctricos en las computadoras, el aumento de ciclos de trabajo en los láseres, y ayudar a mantener una temperatura constante de instrumentación científica y equipo militar utilizado en el campo.

#### **8.2.8. Microencapsulación en automoción**

Aparecen nuevas aplicaciones como el sector de automoción, donde Kim <sup>[Kim, et al., 2010]</sup> estudia la viabilidad de una nueva técnica de refrigeración que emplea un material de cambio de fase para un motor. Este nuevo sistema de refrigeración contribuirá a una reducción sustancial en el sistema de refrigeración en términos de volumen y prestaciones.

### 8.2.9. Microencapsulación en telefonía

Igualmente, en telefonía móvil, Setoh [Setoh, et al., 2010] examina el enfriamiento de los teléfonos móviles que utilizan un material de cambio de fase (PCM), llevando a cabo prototipos experimentales de teléfonos móviles fabricados con aluminio. El estudio indica que el uso de disipadores de calor mediante PCMs fue efectivo para el enfriamiento de los teléfonos móviles en las condiciones de uso moderado intermitente.

Wutting [Wutting, et al., 2007] propone la incorporación de PCMs en la refrigeración memorias flash, como consecuencia de la reciente sustitución de los discos duros (informática) por estos dispositivos.

## 8.3. TÉCNICAS

Los procesos de microencapsulación suelen clasificarse en dos grupos [Microtek Laboratories, 2010] : procesos químicos (Figura I-22) y procesos mecánicos o físicos (Figura I-23). Estas clasificaciones pueden, sin embargo, ser un poco engañosas, ya que algunos procesos clasificados mecánicos puede implicar o incluso depender de una reacción química, y algunas técnicas químicas se basan únicamente en los procesos físicos. Una indicación más clara de a qué categoría pertenece un método de encapsulación es si las cápsulas se producen en un tanque o reactor que contiene líquido, como en los procesos químicos, o si como en los procedimientos mecánicos o físicos, que emplean una fase gaseosa como parte de la encapsulación y se basan principalmente en dispositivos y equipos disponibles a nivel comercial para generar microcápsulas.

### 8.3.1. Métodos químicos

- 1) Las cápsulas de papel autocopiante y otras aplicaciones se producen mediante una técnica química llamada coacervación compleja. Este método de encapsulación se aprovecha de la reacción de las soluciones acuosas de polímeros catiónicos y aniónicos, tales como la gelatina y la goma arábica. Los polímeros forman una fase concentrada llama coacervato complejo. El coacervato coexiste en equilibrio con una fase diluida flotante. Cuando el material del núcleo, inmiscible en agua, se introduce en el sistema, se forman películas delgadas de polímero coacervato que envuelven las gotitas dispersas de material del núcleo. Las películas delgadas luego se solidifican para hacer las cápsulas aprovechables.
- 2) La polimerización interfacial (IFP: *interfacial polymerization*) es otro método químico de microencapsulación. Esta técnica se caracteriza por la formación de paredes a través de la rápida polimerización de monómeros

en la superficie de las gotas o partículas de material del núcleo dispersas. Un monómero multifuncional se disuelve en el material del núcleo, y esta solución se dispersa en una fase acuosa. A continuación se añade a la fase acuosa una sustancia reactiva al monómero, y la polimerización rápida sobreviene en las superficies de las gotitas de núcleo, formando las paredes de la cápsula. IFP se puede utilizar para preparar microcápsulas grandes, pero la mayoría procesos IFP comerciales producen cápsulas pequeñas en el rango de 20 a 30 micras de diámetro para herbicidas y el uso de plaguicidas, o incluso un rango aún menor con diámetros de 3 a 16 micras para tinta de papel autocopiante.

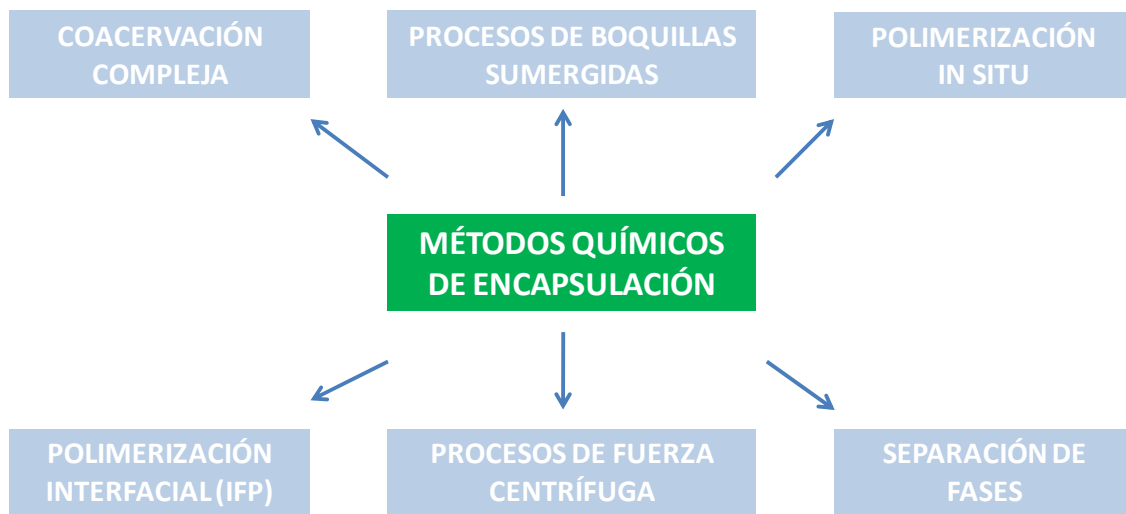


Figura I-22. Esquema de procesos químicos de encapsulación.

- 3) La incompatibilidad polímero-polímero, también denominada separación de fases, es por lo general agrupada con otras técnicas químicas de encapsulación, a pesar de que por lo general no hay reacción química en el proceso. Este método utiliza dos polímeros que son solubles en un disolvente común, pero no se mezclan uno con el otro en la solución. Los polímeros forman dos fases separadas, una rica en el polímero destinado a formar las paredes de la cápsula y la otra rica en el otro polímero incompatible, con la intención de inducir a la separación de las dos fases.

El segundo polímero no está destinado a formar parte de la pared de la microcápsula terminada, aunque algunos pueden ser atrapados dentro de la cubierta de la cápsula y se mantienen como una impureza.

- 4) La polimerización in situ es una técnica de encapsulación química muy similar a la polimerización interfacial. La característica distintiva de la polimerización in situ es que no se incluyen reactivos en el material del núcleo. Toda la polimerización se produce en la fase continua, en lugar de a ambos lados de la entrecara entre la fase continua y el material del núcleo, como en el IFP.

Ejemplos de este método son los sistemas de encapsulación urea-formaldehído (UF) y melamina formaldehído (MF).

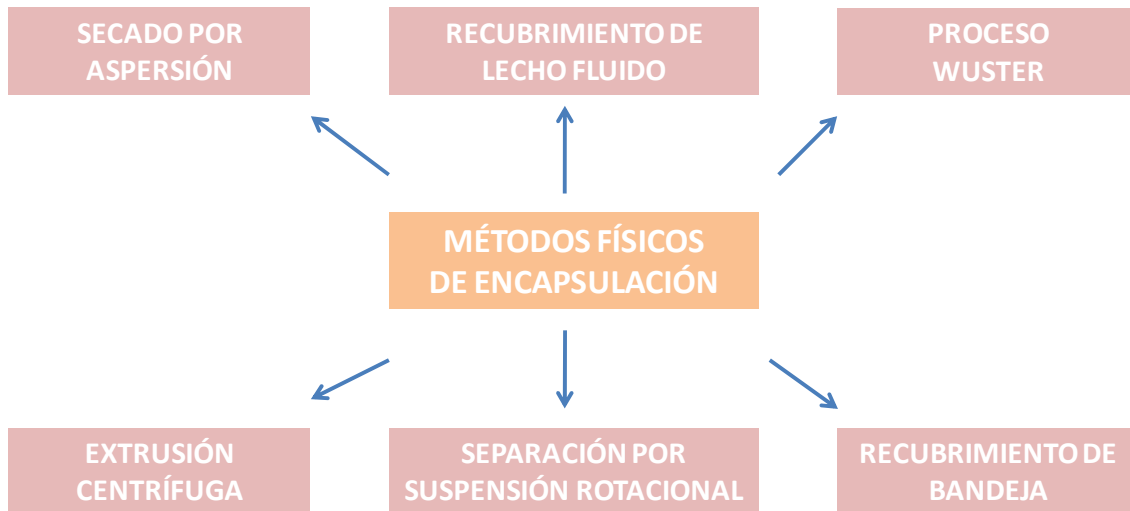
- 5) Los procesos de fuerza centrífuga se desarrollaron en la década de 1940 para encapsular los aceites y vitaminas de pescado, para protegerlos de la oxidación. En este método una emulsión de aceite y agua se saca a través de pequeños agujeros en una taza rotatoria en un baño de aceite. La porción acuosa de la emulsión es rica en polímero soluble en agua, como la gelatina, que gelatiniza cuando se enfría. Las gotas resultantes se enfrían para formar bolas de matriz de polímero gelificada que contienen gotas dispersas de aceite que se secan para aislar.
- 6) Un concepto similar a los procesos de fuerza centrífuga son los procesos de boquillas sumergidas para la producción de microcápsulas cuando el aceite del material del núcleo se extruye con gelatina a través de una boquilla de dos fluidos. Las gotitas de aceite están envueltas en gelatina ya que se saca a través de la boquilla. A continuación, las cápsulas se enfrían para gelatinizar las paredes, antes de ser recogido y secado.

### 8.3.2. Métodos físicos

El secado por aspersión es un método de microencapsulación mecánica desarrollada en la década de 1930. Una emulsión es preparada por la dispersión del material del núcleo, por lo general un aceite o ingrediente activo inmisible con el agua, en una solución concentrada de material de pared hasta que el tamaño deseado de las gotitas de aceite se alcanza. La emulsión resultante se atomiza en un spray de gotas bombeando la mezcla a través un disco giratorio en el compartimiento caliente de un secador por pulverización. Allí la porción de agua de la emulsión se evapora, produciendo cápsulas secas de forma variable que contienen gotas dispersas de material del núcleo. Las cápsulas se recogen a través de descargas continuas de la cámara de secado por pulverización. Este método también puede ser utilizado para secar pequeños materiales microencapsulados de una solución acuosa se produce por métodos químicos.

El recubrimiento de lecho fluido es otro método de encapsulación mecánica que se limita a encapsulación de materiales de núcleo sólidos, incluidos los líquidos absorbidos por sólidos porosos. Esta técnica se utiliza ampliamente para encapsular productos farmacéuticos. Las partículas sólidas a encapsular se suspenden en un chorro de aire y luego son cubiertos por una lluvia de material de recubrimiento líquido. Las cápsulas son trasladadas a un área donde sus cubiertas se solidifican por enfriamiento o evaporación de disolventes. El proceso de suspensión, la pulverización, y el enfriamiento se repite hasta que las paredes de las cápsulas son del grosor deseado. Este proceso se conoce como el proceso Wurster cuando la boquilla de pulverizado se encuentra en la parte inferior del lecho fluidizado de partículas. El

revestimiento de lecho fluidizado y el proceso de Wurster son variaciones del método de recubrimiento de bandeja. En el recubrimiento de bandeja, las partículas sólidas se mezclan con un material de recubrimiento en seco y la temperatura se eleva de modo que el material de recubrimiento se funde y envuelve las partículas fundamentales, y luego se solidifica por enfriamiento, o bien, el material de revestimiento se puede aplicar gradualmente a las partículas del núcleo cayendo en un vaso en lugar de ser completamente mezclado con las partículas de núcleo desde el principio de la encapsulación.



**Figura I-23. Esquema de procesos físicos de encapsulación.**

Los procesos de extrusión centrífuga generalmente producen cápsulas de mayor tamaño, de 250 micras hasta unos pocos milímetros de diámetro. Los materiales del núcleo y del envoltorio, que deben ser inmiscibles entre sí, son empujados a través de una boquilla giratoria de dos fluidos. Este movimiento forma una cuerda ininterrumpida que de forma natural se divide en pequeñas gotas redondas directamente, después de limpiar la boquilla. Las continuas paredes de estas gotitas se solidifican, ya sea por enfriamiento o por un baño de gelificación, dependiendo de la composición y las propiedades del material del recubrimiento.

Otro proceso de encapsulación mecánica es la separación por suspensión rotacional, o el método de disco giratorio. La fase interna se dispersa en el material líquido de la pared y la mezcla avanza en un disco giratorio. Las gotas de puro material de cubierta son arrojadas fuera del borde del disco con discretas partículas de material del núcleo dentro de una piel de material de la cubierta.

Después de haber sido solidificado por enfriamiento, las microcápsulas se recogen por separado de las partículas del material de la cubierta.

## II. OBJETIVOS

## II.1. OBJETIVOS

El sector de puericultura y ortopédico son sectores de gran relevancia, donde aspectos como el confort, adaptabilidad, calidez, etc. adquieren sentido, por la naturaleza de los productos que ofrecen y el tipo de usuarios finales. Por ello, la selección de los materiales representa un factor clave en el éxito de estos productos, que si bien por un lado deben cumplir una serie de exigencias puramente técnicas (en relación a propiedades mecánicas, estabilidad térmica, resistencia mecánica, etc.), debe satisfacer un conjunto de parámetros, relacionados con la interacción del material con el usuario final, ya que muchos de estos productos entran en contacto directo con los usuarios finales. En este sentido, gran parte de las investigaciones en estos sectores van dirigidas al desarrollo de nuevos materiales y/o aditivos que ofrezcan multifuncionalidad tanto en propiedades puramente tecnológicas como en parámetros de percepción por parte del usuario que aporten calidez, confort, portabilidad, suavidad al tacto, etc. entre otras características. Los cauchos basados en silicona líquida (LSR) ofrecen interesantes propiedades tanto a nivel técnico como de percepción positiva por parte del usuario; no obstante la transformación de estos materiales es algo más compleja que el conjunto de plástico de uso común. Además, debido a su naturaleza reticular, resulta un material difícil de reciclar.

Bajo estas premisas, se establece la hipótesis de partida de estudiar las posibilidades de uso de otro grupo de materiales con propiedades elastoméricas de tipo reticular reversible, como las que aportan los elastómeros termoplásticos (TPEs) como materiales base para aplicaciones en sector ortopédico y puericultura. Este hecho puede facilitar el procesado mediante técnicas convencionales de inyección.

Bajo esta hipótesis de partida, el objetivo principal de este trabajo de investigación es el desarrollo de materiales para el sector ortopédico – puericultura a partir del empleo de materiales de naturaleza reticular reversible (elastómeros termoplásticos) que puedan procesarse mediante técnicas de inyección convencionales y que sean capaces de aportar una buena inercia térmica para confort, mediante el empleo de materiales microencapsulados con cambio de fase (PCMs).

Para alcanzar este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar las posibilidades técnicas de las mezclas de un sistema basado en dos grados comerciales de elastómero termoplástico de SEBS con durezas extremas, para disponer de una amplia variedad de mezclas, capaces de satisfacer diversas exigencias técnicas en los sectores de ortopedia y puericultura, fundamentalmente en cuanto a flexibilidad.



- Determinar los parámetros de Cross-WLF de los materiales de partida y de las mezclas planteadas, modelizando reológicamente su comportamiento y conociendo la influencia de las condiciones de proceso sobre el modelo, para lograr un mayor control. Igualmente, desarrollar un modelo de predicción de parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para una mezcla de materiales procesada a partir de las condiciones de temperatura y velocidad de cizalla aplicadas, estudiando el comportamiento previsible de la mezcla utilizando un software de simulación.
- Desarrollar, aplicar y validar modelos de comportamiento mecánico en mezclas de polímeros para disponer de una herramienta predictiva del comportamiento de las diferentes mezclas del sistema.
- Optimizar el proceso de transformación de mezclas con aditivos basados en parafinas microencapsuladas con cambio de fase (PCM) y cuantificar la influencia de la cantidad y tipo de estos aditivos en el procesado de las mezclas por inyección, mediante la parametrización con el modelo de Cross-WLF.
- Estudiar la influencia de aditivos tipo PCM en la respuesta mecánica de las mezclas y determinar los rangos óptimos para formulaciones industriales.
- Analizar la variación de propiedades térmicas de las mezclas de SEBS al incorporar aditivos tipo PCM y evaluar su posible influencia en las aplicaciones industriales.
- Estudiar la mejora en la inercia térmica de las mezclas de SEBS con aditivos tipo PCM mediante el empleo de técnicas de termografía infrarroja activa (TIR). Cuantificar la influencia del tipo y cantidad de aditivo PCM en la mejora de la inercia térmica responsable del confort de estos materiales

## **II.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:

### **2.1.- PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS COMERCIAL DE DUREZAS EXTREMAS.**

Al tratarse de mezclas de materiales de reciente incorporación al mercado, cuya característica más destacable es la transparencia, haciendo su apariencia y especificaciones propias de la silicona líquida, es necesario llevar a cabo la caracterización de las mismas, evaluando su validez para aplicaciones industriales.

Para ello se llevará a cabo el procesado y la caracterización de las mezclas de estos grados comerciales con durezas extremas (5 y 90 Shore A).

En la primera parte de la investigación se va a estudiar la influencia de la temperatura y velocidad de cizalla en la reología y procesabilidad en inyección mezclas de dos SEBS comerciales de durezas extremas.

#### **2.1.1.- Preparación del material.**

Los materiales de partida son materiales vírgenes de durezas extremas (SEBS MEGOL<sup>®</sup> TA-5 y SEBS MEGOL<sup>®</sup> TA-90, en adelante SEBS TA-5 y SEBS TA-90). En base al % en peso establecido, se procederá al mezclado homogéneo de ambos materiales mediante mezclado mecánico convencional.

#### **2.1.2.- Caracterización reológica.**

Antes de realizar cualquier análisis o procesado del material será necesario secar la granza, esto es debido a que el material del estudio (SEBS) es higroscópico. De esta manera se conseguirá que los resultados de los análisis no estén afectados por la humedad absorbida por el polímero, ni las piezas procesadas presenten burbujas producidas por la evaporación de la humedad.

Los materiales de partida son materiales vírgenes de durezas extremas y aunque el fabricante proporciona información, esta no es completa. La información reológica suministrada por el fabricante se reduce al índice de fluidez, y 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 en el 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 dos temperaturas distintas (175 °C y 185 °C, por encima y por debajo de la temperatura de inyección recomendada) y corrigiendo sobrepresiones y el comportamiento pseudoplástico del material, para obtener la viscosidad real.

### **2.1.3.- Modelado predictivo de los parámetros de Cross-WLF de las mezclas de SEBS.**

Se desarrollará un modelo matemático que permita determinar los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF de las mezclas de SEBS, teniendo en cuenta las condiciones de temperatura y tiempo de procesado. De esta manera es posible conocer el comportamiento reológico del polímero y por tanto también es posible simular su comportamiento con software de simulación.

### **2.1.4.- Simulación de la inyección.**

Para las simulaciones de proceso se utilizará uno de los programas más usuales en la industria (Moldflow®). El uso de Moldflow® exige la introducción de los parámetros reológicos y térmicos del material. Previamente ha sido necesaria la determinación de los parámetros reológicos y térmicos experimentalmente, ya que la información proporcionada por los fabricantes es incompleta e imprecisa.

### **2.1.5.- Validación del modelo.**

Para certificar la validez del modelo desarrollado se comprobará la correspondencia entre los valores del simulador (Moldflow®), previa introducción de los parámetros reológicos y térmicos del material, y los obtenidos en la máquina de inyección al modificar el parámetro presión de inyección.

### **2.1.6.- Caracterización mecánica de las mezclas de SEBS.**

La caracterización mecánica de las diferentes mezclas de SEBS 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. De forma análoga, mediante un durómetro se determinará la dureza Shore A de las mezclas. Los ensayos serán aplicados a todas las composiciones de las mezclas con tal de obtener información suficiente que permita validar los modelos predictivos posteriores.

### **2.1.7. Determinación de un modelo predictivo del comportamiento mecánico de las mezclas (EBM: *equivalent box model*).**

En las mezclas de materiales poliméricos resulta muy útil poder predecir su comportamiento, principalmente en cuanto a resistencia a la rotura y módulo de elasticidad, con el fin de facilitar su diseño a corto y largo plazo, previamente a su preparación.

Con este objetivo se desarrollará un modelo predictivo basado en el modelo de cajas equivalentes (EBM), contrastando los resultados obtenidos con la caracterización mecánica y los obtenidos a través del modelo.

#### **2.1.8. Estudio fractográfico microscópico de las mezclas de SEBS.**

Mediante el examen e interpretación de las superficies de rotura o fractografía se determinarán las causas que han provocado la rotura del material, así como se establecerán los mecanismos de fractura y la posible relación con las propiedades mecánicas de las mezclas.

La observación microscópica de la superficie se realizará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de realizar el estudio de la fractura en zonas puntuales con alta precisión y máxima resolución.

Para el análisis mediante SEM de las mezclas de SEBS se necesitará una preparación especial de las muestras, ya que al no ser materiales conductores se requiere de una metalización de la superficie.

#### **2.1.9. Caracterización térmica de las mezclas de SEBS.**

El análisis de la estabilidad térmica de los materiales de partida (SEBS TA-5 y SEBS TA-90) y su comparación con las mezclas obtenidas a partir de variaciones en % en peso es interesante para poder apreciar posibles variaciones.

Igualmente, es necesario conocer el punto de partida a nivel de estabilidad térmica, frente a posibles modificaciones por incorporación de aditivos.

La determinación de la temperatura de reblandecimiento (Vicat) permitirá evaluar la estabilidad térmica de las mezclas, estudiando el reblandecimiento de los plásticos cuando la temperatura aumenta, lo cual indica la estabilidad térmica del material.

#### **2.1.10. Efecto del procesado en la degradación de las mezclas de SEBS.**

Es interesante determinar una posible degradación en las mezclas provocada por el proceso de mezclado realizado, frente a las prestaciones de los materiales de partida. Para ello se utilizarán técnicas de análisis térmico como calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Termogravimetría (TGA).

### **2.2. SELECCIÓN DE LA MEZCLA CON MAYOR INTERÉS INDUSTRIAL.**

Con objeto de sustituir en determinadas aplicaciones industriales a la silicona líquida inyectada, se seleccionará la mezcla cuyas especificaciones, tras la caracterización realizada en el paso anterior, se asemejen en mayor medida.

Esta mezcla tendrá prestaciones similares, al igual que el aspecto (transparencia), a la silicona líquida inyectada, con las ventajas de ser un

termoplástico procesable en cualquier máquina de inyección estándar, más económico, reprocesable y reciclable.

### **2.3. ADICIÓN DE MATERIALES CON CAMBIO DE FASE (PCMs) A LA MEZCLA SELECCIONADA.**

Los materiales con cambio de fase (PCMs) agregan una propiedad muy interesante desde el punto de vista industrial, la amortiguación térmica, con un enfoque muy definido, dirigido a los sectores de la puericultura y el ortopedia.

Estos aditivos pueden alterar alguna propiedad de la mezcla seleccionada, por lo que es interesante el procesado y la caracterización de las nuevas mezclas obtenidas. Se emplearán diferentes porcentajes en peso (1, 2, 3 y 10%) de microcápsulas con cambios de fase en diferentes temperaturas con el fin de abarcar diferentes rangos en el amortiguamiento térmico.

#### **2.3.1.- Preparación del material.**

Se procederá al mezclado homogéneo mezclado mecánico convencional.

El límite establecido en % de peso para el aditivo está indicado por la no admisión de más cantidad en mezclado convencional, ya que las microcápsulas poseen una superficie específica muy elevada.

#### **2.3.2.- Caracterización reológica.**

Una vez caracterizadas las mezclas de SEBS, es conveniente caracterizar la mezcla seleccionada junto con los diferentes aditivos en las proporciones seleccionadas. Carecemos de información reológica en estas nuevas mezclas y es necesario conocer el comportamiento del material a altas velocidades de cizalla. Para ello se empleará reometría capilar, aplicando las mismas condiciones que se han indicado en el apartado II.2.1.2.

#### **2.3.3.- Modelado predictivo de los parámetros de Cross-WLF de las mezclas de SEBS.**

Se desarrollará un modelo matemático que permita determinar los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF de las mezclas de SEBS y PCM, teniendo en cuenta las condiciones de temperatura y tiempo de procesado. De esta manera es posible conocer el comportamiento reológico del polímero y por tanto también es posible simular su comportamiento con software de simulación.

### **2.3.4.- Simulación de la inyección.**

Nuevamente, para las simulaciones de proceso se utilizará Moldflow<sup>®</sup>, introduciendo los parámetros reológicos y térmicos del material, para lo cual habrán sido determinados previamente los parámetros reológicos y térmicos experimentalmente.

### **2.3.5.- Validación del modelo.**

Al igual que se procede en el apartado II.2.1.5., se certificará la validez del modelo desarrollado comprobando la correspondencia entre los valores del simulador (Moldflow<sup>®</sup>) y los obtenidos en la máquina de inyección.

### **2.3.6.- Caracterización mecánica de las mezclas de SEBS y PCM.**

La caracterización mecánica de las diferentes mezclas de SEBS y PCM se determinará mediante el ensayo de tracción la tensión de rotura, el módulo de elasticidad y el alargamiento a la rotura. Al igual que se procede en el apartado II.2.1.6., mediante un durómetro se determinará la dureza Shore A de las mezclas.

En este apartado es importante determinar los fenómenos de adhesión de las microcápsulas en la matriz de elastómero y así, cuantificar la influencia de los PCMs en las prestaciones mecánicas finales de las mezclas aditivadas.

### **2.3.7. Estudio fractográfico microscópico de las mezclas de SEBS y PCM**

A igual que en el apartado II.2.1.8., la interpretación de las superficies de rotura se realizará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de realizar el estudio de la fractura, empleando para el análisis microscopía electrónica de barrido (SEM).

### **2.3.8. Caracterización térmica de las mezclas de SEBS y PCM**

El análisis de la estabilidad térmica de las mezclas de SEBS con PCMs y su comparación con la mezcla original es interesante para poder apreciar posibles variaciones.

### **2.3.9. Efecto del procesado en la degradación de las mezclas de SEBS y PCM**

Es interesante determinar una posible degradación en las mezclas provocada por el proceso de mezclado realizado junto con los aditivos, frente a las prestaciones de la mezcla de SEBS de partida.

### **2.3.10. Estudio termográfico por infrarrojos**

Finalmente, esta caracterización es muy interesante, pues el empleo de la cámara térmica por infrarrojos permitirá apreciar la amortiguación térmica para la que fue agregado el aditivo a la mezcla original de SEBS. El comportamiento de la mezcla de SEBS aditivada con diferentes proporciones de diferentes tipos

de PCMs permitirá posibles aplicaciones relacionadas con la puericultura o el calzado.

La Figura II-1 muestra de forma esquemática la planificación de la investigación desarrollada en el presente trabajo.

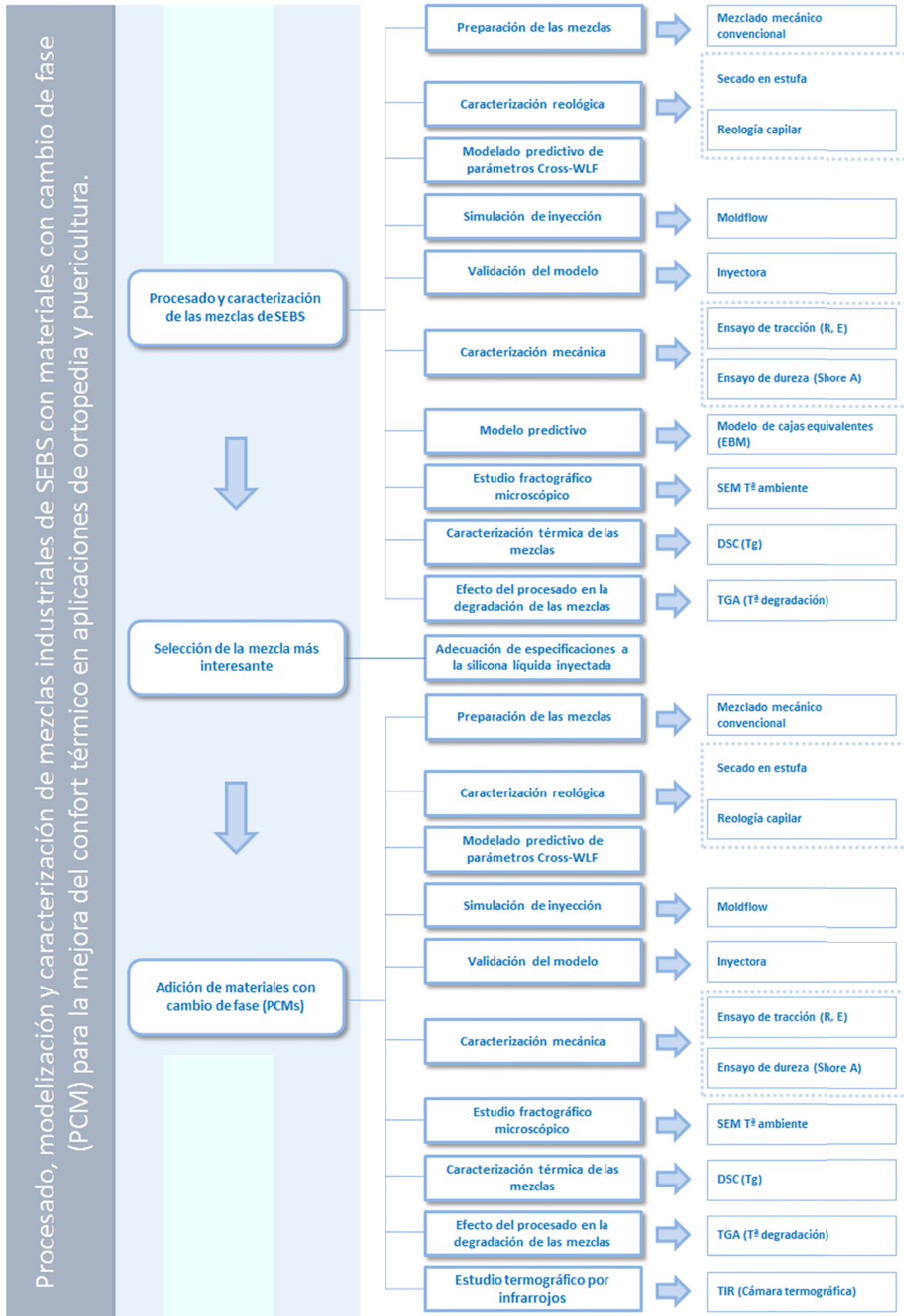


Figura II-1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.



### **III. EXPERIMENTAL**

### III.1. MATERIALES.

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio de las diferentes mezclas de SEBS partiendo de dos grados de SEBS comercial de durezas extremas, para lograr disponer de todo el rango.

Para la realización de estas mezclas se han empleado los siguientes materiales:

- SEBS MEGOL® TA-5
- SEBS MEGOL® TA-90

A continuación se ha seleccionado la mezcla cuyas características técnicas son más parecidas a las de la silicona líquida inyectada, empleada en ortopedia (plantillas) o en puericultura (aplicaciones como tetinas de biberones o cucharas)

Finalmente, en este trabajo se ha analizado la incorporación de aditivos en dicha mezcla, denominados materiales con cambio de fase (PCMs).

#### 1.1. MATERIALES UTILIZADOS PARA LAS MEZCLAS.

Los materiales poliméricos utilizados en el desarrollo de este trabajo son SEBS MEGOL® TA-5 y SEBS MEGOL® TA-90, del proveedor italiano APPLICAZIONI PLASTICHE INDUSTRIALI, suministrados en forma de granza.

Las propiedades genéricas del conjunto de SEBS MEGOL® TA aportadas por el fabricante vienen indicadas en la Tabla III-1:

**Tabla III-1. Características del material virgen de la familia de SEBS MEGOL® TA.**

<b>Propiedades</b>	<b>Datos</b>
Rango de durezas (Shore)	5-90 A
Compatibilidad	PP-PE-EVA
<u>Envejecimiento</u>	
Ozono (72h - 40°C - 200ppcm) Tensión = 20%	Excelente
Agentes atmosféricos	Excelente
<u>Físico-mecánico</u>	
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,88-0,89
Resistencia a la rotura s.i. (KN/m)	22-44
Módulo de tracción al 100% elongación (MPa)	1,1-4,2
Módulo de tracción al 300% elongación (MPa)	1,9-5
Resistencia a la tracción (MPa)	6-7,2
Alargamiento hasta la rotura (%)	700-550

Las mezclas propuestas para el análisis de miscibilidad y caracterización reológica posterior están indicadas en la Tabla III-2:

**Tabla III-2. Mezclas propuestas de SEBS MEGOL® TA-5 y SEBS MEGOL® TA-90.**

<b>MEZCLA</b>	<b>% en peso SEBS MEGOL® TA-5</b>	<b>% en peso SEBS MEGOL® TA-90</b>
M01:100-0	0%	100%
M02:90-10	10%	90%
M03:80-20	20%	80%
M04:70-30	30%	70%
M05:60-40	40%	60%
M06:50-50	50%	50%
M07:40-60	60%	50%
M08:30-70	70%	30%
M09:20-80	80%	20%
M10:10-90	90%	10%
M11:0-100	100%	0%

El mezclado se ha llevado a cabo por procedimientos mecánicos convencionales.

## **1.2. MATERIALES UTILIZADOS COMO ADITIVOS EN LAS MEZCLAS.**

En el presente trabajo se han utilizado una serie de materiales, a modo de aditivos, con el fin de optimizar las prestaciones de las mezclas en lo referente a las propiedades térmicas. Estos materiales son denominados materiales con cambio de fase o PCMs.

Son materiales microencapsulados que permiten una mayor eficiencia energética y la regulación de la temperatura. Son extremadamente estables e impermeables al dispersarse en el agua.

Los materiales con cambio de fase (PCM) utilizados en el desarrollo de este trabajo se exponen en la Tabla III-3:

**Tabla III-3. Materiales con cambio de fase microencapsulados empleados para la mejora del amortiguamiento térmico.**

<b>Denominación</b>	<b>Punto de fusión</b>	<b>Material del núcleo</b>	<b>Aspecto final</b>
MPCM 28D®	28 °C	n-octadecano	Polvo seco
MPCM 37D®	37 °C	n-eicosano	Polvo seco
MPCM 52D®	52 °C	Mezcla de parafina	Polvo seco

La descripción proporcionada por el fabricante Microteck, Inc.<sup>[Microtek Laboratories, 2010]</sup>, para cada uno de los materiales con cambio de fase empleados, es la que se detalla a continuación:

### **MPCM 28D**

Partículas bicomponente de tamaño muy pequeño, consistentes en un material del núcleo (el PCM) y una cubierta o cápsula. Son materiales con bajo punto de fusión, concretamente 28 °C, que pueden absorber y desprender grandes cantidades de calor. La pared de la cápsula es un polímero o plástico inerte y estable, de tipo fenólico.

Son productos clasificados como no dañinos/peligrosos.

La Tabla III-4 muestra las características típicas del PCM 28D:

**Tabla III-4. Propiedades generales del MPCM 28D.**

Apariencia	Blanco a blanquecino
Forma	Polvo seco
Composición de la cápsula	85-90% en peso de PCM-10-15% en peso de cubierta
Material del núcleo	Parafina
Tamaño medio de partícula	17-20 µm
Punto de fusión	28 °C
Calor de fusión	180-195 J/g
Peso específico	0,9
Estabilidad a la temperatura	Extremadamente estable - menos del 1% de pérdidas al calentar a 250 °C
Ciclo térmico	Múltiple

### **MPCM 37D**

Partículas bicomponente de tamaño muy pequeño, consistentes en un material del núcleo (el PCM) y una cubierta o cápsula. Son materiales con bajo punto de fusión, concretamente 37 °C, que pueden absorber y desprender grandes cantidades de calor. La pared de la cápsula es un polímero o plástico inerte y estable.

Son productos clasificados como no dañinos/peligrosos.

Este MPCM tiene como característica adicional el potencial de uso industrial, por la temperatura de almacenamiento de calor, propia del cuerpo humano.

La Tabla III-5 muestra las características típicas del PCM 37D:

**Tabla III-5. Propiedades generales del MPCM 37D.**

Apariencia	Blanco a blanquecino
Forma	Polvo seco
Composición de la cápsula	85-90% en peso de PCM-10-15% en peso de cubierta
Material del núcleo	Parafina
Tamaño medio de partícula	17-20 $\mu\text{m}$
Punto de fusión	37 °C
Calor de fusión	190-200 J/g
Peso específico	0,9
Estabilidad a la temperatura	Extremadamente estable - menos del 1% de pérdidas al calentar a 250 ° C
Ciclo térmico	Múltiple

### **MPCM 52D**

Partículas bicomponente de tamaño muy pequeño, consistentes en un material del núcleo (el PCM) y una cubierta o cápsula. Son materiales con bajo punto de fusión, concretamente 52 °C, que pueden absorber y desprender grandes cantidades de calor. La pared de la cápsula es un polímero o plástico inerte y estable.

Son productos clasificados como no dañinos/peligrosos.

La Tabla III-6 muestra las características típicas del PCM 52D:

**Tabla III-6. Propiedades generales del MPCM 52D.**

Apariencia	Blanco a blanquecino
Forma	Polvo seco
Composición de la cápsula	85-90% en peso de PCM-10-15% en peso de cubierta
Material del núcleo	Parafina
Tamaño medio de partícula	17-20 $\mu\text{m}$
Punto de fusión	52 °C
Calor de fusión	120-130 J/g
Peso específico	0,9
Estabilidad a la temperatura	Extremadamente estable - menos del 1% de pérdidas al calentar a 250 ° C
Ciclo térmico	Múltiple

Las mezclas propuestas a partir de la mezcla de SEBS seleccionada, una vez aditivadas con PCMs, son las indicadas en la Tabla III-7:

**Tabla III-7. Mezclas propuestas del SEBS seleccionado y los PCMs aditivados.**

	PCM 28D	PCM 37D	PCM 52D
Mezcla 1: PCM01	1%	-	-
Mezcla 2: PCM02	2%	-	-
Mezcla 3: PCM03	5%	-	-
Mezcla 4: PCM04	10%	-	-
Mezcla 5: PCM05	-	1%	-
Mezcla 6: PCM06	-	2%	-
Mezcla 7: PCM07	-	5%	-
Mezcla 8: PCM08	-	10%	-
Mezcla 9: PCM09	-	-	1%
Mezcla 10: PCM10	-	-	2%
Mezcla 11: PCM11	-	-	5%
Mezcla 12: PCM12	-	-	10%

El mezclado se ha llevado a cabo por procedimientos mecánicos convencionales.

## **III.2. PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS.**

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

### **2.1. SECADO PREVIO DE LA GRANZA.**

#### **2.1.1. Descripción del equipo.**

La operación de secado se realiza en una estufa MCP Vacuum Casting System (Lubeck, Germany). La estufa está equipada con un controlador programador de temperatura, que permite programar las rampas de calentamiento deseadas. La estufa está equipada por un sistema de aire caliente por recirculación forzada que tiene una vía al exterior de forma que pueda evacuar el aire saturado de humedad.

#### **2.1.2. Fundamentos de la técnica.**

La necesidad de la estufa de secado viene dada debido a que el SEBS es un material higroscópico, o sea, absorbe agua, y por ello cuando está al aire libre, absorbe la humedad que existe en el ambiente. Para una realización correcta tanto de los ensayos reológicos, térmicos y transformación del SEBS por inyección, los niveles de humedad tienen que ser bajos.

Para conseguir llevar el SEBS a los porcentajes de humedad requeridos, la granza tanto virgen como triturada, se somete a una operación de secado a una temperatura de 80-100 °C durante un periodo de tres horas.

### **2.2. PROCESADO DE LAS MEZCLAS MEDIANTE INYECCIÓN.**

#### **2.2.1. Descripción del equipo.**

Para la conformación de los polímeros estudiados se ha empleado el proceso de moldeo por inyección. La máquina de inyección utilizada es el modelo Mateu & Solé Meteor 270/75 (Barcelona, España), cuyas principales características se muestran en la Tabla III-8.

**Tabla III-8. 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 ( Euromap 6a) [min <sup>-1</sup> ]:	33
	Potencia total instalada [kW]:	24,58
	Peso neto de la máquina [kg]:	4200

La máquina de inyección tiene la capacidad de proporcionar al material plástico granulado un aporte calorífico que permite transformar el material de alimentación en una situación visco elástica, con una fluidez que permite ser inyectada en el molde cerrado y así poder obtener la forma deseada de una pieza.

La granza de las mezclas de SEBS 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 y con la ayuda de un tornillo sinfín.

Una vez cargado y plastificado el polímero, puede actuar como un émbolo empujando el material fundido a la cámara de inyección desde donde llegará al molde a través de una boquilla.

El control de carga y descompresión se utiliza para graduar la cantidad del material que se desea inyectar El peso máximo inyectable de mezcla de SEBS es de 14 gramos, utilizado como valor de referencia. La unidad que se utiliza en este control es el recorrido del tornillo expresado en milímetros.

La máquina dispone de un sistema de cierre hidráulico que se encarga de realizar los movimientos de cierre y abertura. Este sistema tiene que ser capaz



de soportar las altas presiones a que se somete durante el proceso de inyección.

Para el desarrollo del presente estudio se ha considerado el molde que nos permite obtener la geometría que se presenta en la Figura III-1. Corresponde a un molde normalizado compuesto de una probeta charpy y una probeta de tracción, disponiendo cada probeta de una entrada laminar de material.



**Figura III-1. Geometría del molde empleado en el moldeo por inyección de material basado en mezclas de SEBS.**

### **2.2.2. Fundamentos de la técnica.**

La función principal de la máquina de inyección es obtener de forma discontinua piezas a partir de masas de moldeo de elevado peso molecular, con la ayuda de presiones elevadas (DIN 24450 <sup>[DIN-24450, 1987]</sup>).

La máquina de inyección tiene la capacidad de proporcionar al material plástico granulado, un aporte calorífico que permite transformar el material de alimentación en una situación visco elástica, con una fluidez que permite ser inyectada en el molde cerrado y así poder obtener la forma deseada de una pieza.

Los ajustes de la máquina de inyección aplicados en el desarrollo experimental del estudio están detallados en la Tabla III-9:

Tabla III-9. Ajustes de los parámetros de proceso de la máquina de inyección.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Velocidad inyección	35%
Distancia inyección	294 dmm
Colchón	150 dmm
Llenado	144 dmm
Presión remanencia	15%
Tiempo remanencia	10 s
Carro fijo	1610 offset
Distancia de carga	294 dmm
Distancia Succión	0 dmm
Temperatura de inyección	180 °C
Temperatura del molde	40 °C
Tiempo refrigeración	11 s
Presión del molde	54 Tm
Código de molde	8001

### III.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.

En este apartado se describen los equipos auxiliares de laboratorio y los equipos específicos de caracterización de los polímeros. Dentro de este último grupo, los más importantes están agrupados en análisis térmico (TGA y DSC), espectrofotometría y procesabilidad y prestaciones mecánicas (tracción y dureza).

#### 3.1. REÓMETRO CAPILAR.

##### 3.1.1. Descripción del equipo.

Para la determinación de la viscosidad de polímeros fundidos y otros materiales viscosos a altas velocidades de cizalla se ha empleado un reómetro capilar con sistema pistón-cilindro-boquilla (reómetro de extrusión). En este estudio se ha utilizado un reómetro capilar modelo Rheoflizer (Thermo Haake, Karlsruhe, Germany) que cumple la norma ISO 11443:2005<sup>[ISO-11443, 2005]</sup>.

Sus características principales son las siguientes:

- Motor: Fabricante: Baumüller Tipo: DS-56-S RPM:  $3.000 \text{ min}^{-1}$

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

El RheoCap Rheofliker es un reómetro elongacional, para la determinación de propiedades reológicas de fluidos sometidos a esfuerzos de estiramiento. Permite analizar el adelgazamiento y rotura de los filamentos de los fluidos, con lo que proporciona información sobre las propiedades físicas de los materiales que los reómetros rotacionales no pueden ofrecer.

El RheoCap Rheofliker es un reómetro capilar de alta presión, para la determinación del comportamiento en flujo de los polímeros, en función de la velocidad de cizalla y la temperatura. El equipo cubre un amplio rango de velocidades de cizalla, con varios tipos de boquillas.

El reómetro capilar se basa en un sistema sencillo de trabajo. El pistón se mueve a una velocidad constante dentro del cilindro de acero endurecido. En el extremo final del cilindro hay una boquilla, que se caracteriza por una longitud y un diámetro. 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. Alrededor del cilindro existen unas resistencias que nos permiten calentar el material a estudiar hasta la temperatura deseada, el rango varía entre 20 y 400 °C. La fuerza necesaria para que el material se extruya constantemente a través de la boquilla es aplicada por la célula de carga que soporta al pistón. Si ajustamos diferentes velocidades del pistón podemos leer en un *display* la fuerza que ejerce el pistón y de esta manera se puede realizar medidas en varios puntos. En la Figura III-2 se muestra esquemáticamente las principales partes de un reómetro capilar.

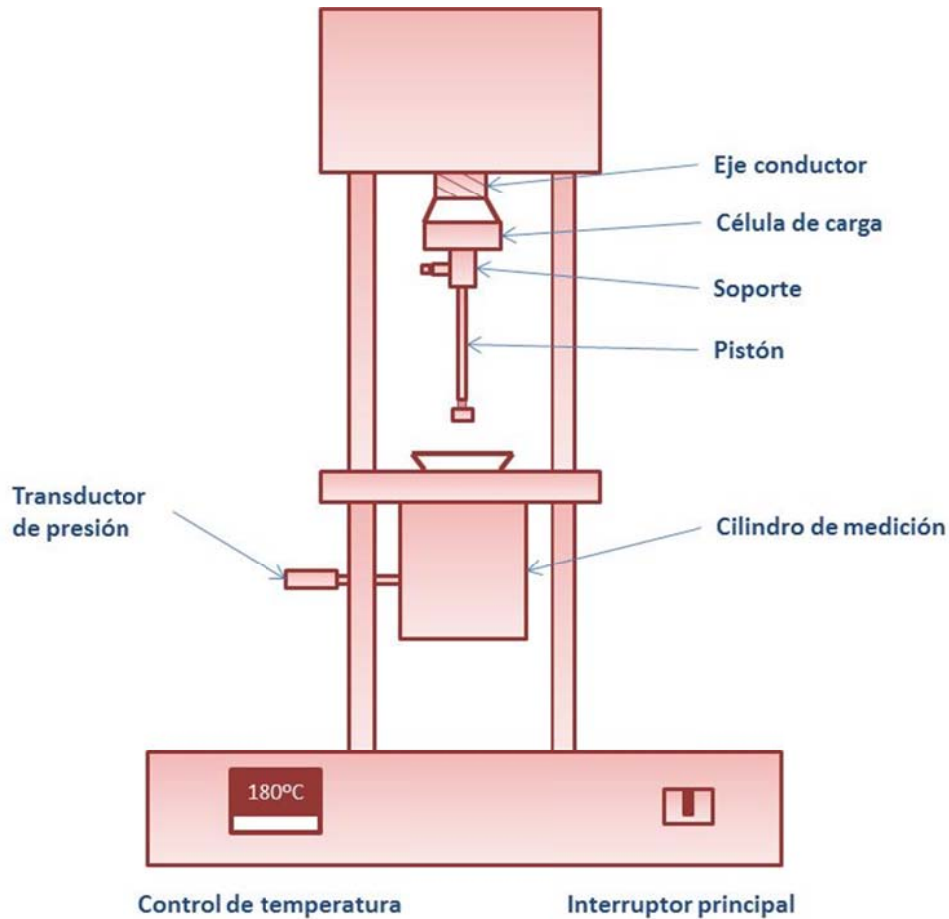


Figura III-2. Esquema del reómetro capilar.

A continuación se describen los principales componentes del reómetro:

#### Cilindro de medición.

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

Antes de realizar cualquier medida el cilindro de medición y el pistón se deben limpiar cuidadosamente. El cilindro se llena de la granza sólida de 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 boquillas cilíndricas, que están fabricadas con carburo de tungsteno, y con diámetros de 1 mm y con longitudes entre 10 y 30 mm a intervalos de 10 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, para lo cual las medidas se tienen que realizar con tres boquillas diferentes relaciones 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.

Para asegurar una temperatura homogénea en el cilindro de medición, el reómetro está equipado con dos circuitos de calefacción independientes. Estos dos sistemas de calefacción se controlan por separado cada uno con un termopar. El controlador de temperatura que está integrado en el sistema se basa en un control de doble zona. El controlador siempre muestra, para cada una de las zonas, el valor programado y el valor actual de la temperatura.

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.

El cilindro se enfría únicamente por convección, por lo que los tiempos de enfriamiento son considerablemente más altos que los de calentamiento.

#### Célula de carga.

Para mediciones directas con el reómetro la presión de fundido se determina directamente a través de la fuerza del pistón. Para ello el sistema incluye una célula de carga en el soporte del pistón. El dispositivo tiene una amplia resolución alcanzando hasta 20.000 N.

#### Transductor de presión.

La presión que se alcanza a la entrada de la boquilla se mide con un transductor de presión. El transductor está en una abertura en la parte inferior y roscado al del cilindro de medición.

### **3.1.2. Fundamentos de la técnica**

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de un material sometido a esfuerzos externos <sup>[Macosko, 1994]</sup>. La reología capilar es la técnica que estudia el flujo de un polímero al pasar a través de una boquilla a una velocidad y temperatura controladas. La información que aporta este estudio es muy interesante, ya que permite conocer cómo se comporta el polímero en la fase de llenado en el proceso de inyección, lo que facilita la selección de parámetros

de procesado. Las mediciones de reología capilar se han realizado siguiendo la norma ISO 11443:2005 [ISO-11443, 2005].

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

Para la determinación de la viscosidad de un fluido, el pistón se desplaza a una velocidad constante ( $v$ ) dentro del cilindro de acero endurecido. En la parte inferior del cilindro se encuentra una boquilla, que se caracteriza por una cierta longitud ( $L$ ) y por un diámetro ( $2 \cdot R$ ) 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 ( $\Delta p$ ) alcanzada al extruir la muestra a una velocidad constante a través del capilar.

Los ensayos reológicos se van a realizar con dos temperaturas distintas, 175 y 185 °C, escogidas por encima y por debajo de la temperatura recomendada por el fabricante para la posterior inyección de los polímeros de SEBS. 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>.

Los puntos de medida en el rango se han determinado aplicando la regla 'log 1-2-5'.

Por lo tanto el número de mediciones en el rango asciende a 7 (100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000 s<sup>-1</sup>). Para dar solidez al muestreo de los resultados las mediciones se han repetido tres veces y se ha trabajado con el valor medio de estas, con la consideración de que se ha repetido los ensayos en los que la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo superaba el 5% del promedio.

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:

$$\tau_{ap} = \frac{\Delta p \cdot R}{2 \cdot L} \quad (III.1)$$

$$\gamma_{ap} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad (III.2)$$

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_{ap}}{\gamma_{ap}} \quad (III.3)$$

Donde:

- $\tau_{ap}$  [Pa] Tensión de cizalla aparente
- $\Delta p$  [Pa] Variación de la presión en la boquilla
- $R$  [mm] Radio de la boquilla
- $L$  [mm] Longitud de la boquilla
- $\gamma_{ap}$  [s<sup>-1</sup>] Velocidad de cizalla aparente
- $Q$  [mm<sup>3</sup>] Caudal de fluido a través de la boquilla
- $\eta_{ap}$  [Pa·s] Viscosidad aparente

Para determinar los valores reales de viscosidad con un reómetro capilar se deben realizar dos correcciones, aplicables al esfuerzo cortante y a la velocidad de cizalla, para calcular la viscosidad real. La primera de las correcciones que se aplicará es la corrección de Bagley <sup>[Bagley, 1957]</sup>, que cuantifica y corrige la sobrepresión que se produce al pasar el material de un cilindro de mayor diámetro a un cilindro de diámetro más pequeño (boquilla). Bagley desarrolló un método en el que la sobrepresión se calcula relacionándola con un aumento aparente de longitud de la boquilla.

Para realizar esta corrección la prueba debe realizarse al menos con 3 boquillas con diferentes ratios L/R. En el presente estudio se han utilizado boquillas con relaciones L/D de 10, 20 y 30.

La expresión para el cálculo del esfuerzo cortante real, aplicando Bagley se muestra en la ecuación (III.4).

$$\tau_{corr} = \frac{\Delta p}{2 \cdot \left( \frac{L}{R} + e \right)} \quad (III.4)$$

Donde:

- $\tau_{corr}$  [Pa] Tensión de cizalla corregida
- $e$  [mm] Longitud aparente adicional de capilar medida a una determinada velocidad de cizalla

Para la determinación de la viscosidad también es necesario aplicar la corrección de Weissenberg–Rabinowitsch <sup>[Eisenschitz, 1929]</sup> a la velocidad de cizalla, ya que un polímero en estado fluido no se comporta como un fluido

Newtoniano, sino de manera pseudoplástica. La expresión para el cálculo de la velocidad de cizalla real se muestra en la ecuación (III.5).

$$\gamma_{corr} = \left(3 + \frac{1}{n}\right) \cdot \frac{\gamma_{ap}}{4} \quad (III.5)$$

Donde:

$\gamma_{corr}$  [s<sup>-1</sup>] Velocidad de cizalla corregida.

$n$  [-] Pendiente de la relación entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante.

Una vez se dispone de la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante reales se puede calcular la viscosidad real ( $\eta$ ) utilizando la expresión (III.6).

$$\eta = \frac{\tau_{corr}}{\gamma_{corr}} \quad (III.6)$$

### 3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Esta técnica experimental 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, admite la identificación de plásticos.

Es empleado para determinar parámetros termofísicos como capacidades caloríficas de materiales en función de la temperatura; entalpías de determinadas reacciones, transiciones de estado o cambios de fase (especialmente la fusión), transiciones que se dan en el mismo estado (por ejemplo, orden-desorden en el estado sólido, cristales líquidos, etc.), con sus correspondientes temperaturas de transición; evaluación de parámetros cinéticos, control y determinación de la pureza de sustancias (sólidas) y estudio de polimorfismo en sólidos.

#### 3.2.1. Descripción del equipo.

Los registros DSC se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente 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 III-10:

**Tabla III-10. Características principales del equipo DSC.**

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

El 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 III-3 se 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.

Un calorímetro diferencial de barrido es un sistema altamente termorregulado y como se puede apreciar en el siguiente esquema, incluye dos celdas (una de trabajo, S, y otra de referencia, R) con elementos de calefacción y dispositivos de compensación de potencia que hacen variar la temperatura del sistema a una velocidad predeterminada, manteniendo siempre ambas celdas a la misma temperatura.

En un termograma DSC se registra la diferencia de potencia calorífica generada entre las celdas de trabajo y de referencia, en función de la temperatura (o tiempo) de barrido.

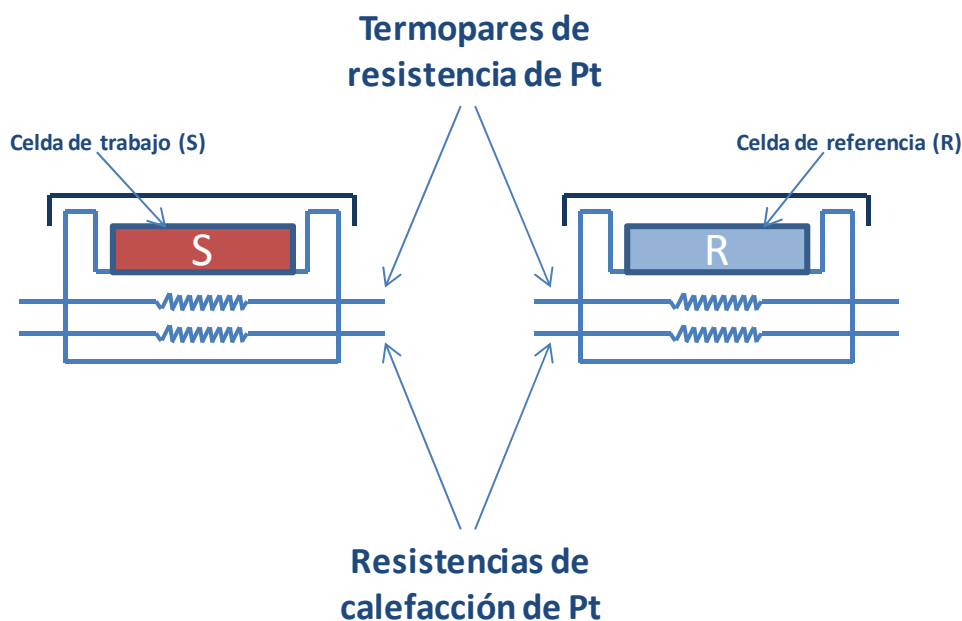


Figura III-3. Esquema de un sistema de medida DSC.

El equipo DSC puede ser descrito con 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. Es importante en esta técnica 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 programación está construido según el principio de calorimetría directa permitiendo una calibración lineal de temperaturas. El sistema se programa desde la un ordenador. 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 se ha utilizado un caudal aproximado de 50 ml/min dado que los productos desprendidos no son excesivamente corrosivos y no dañan los sensores.

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.

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40  $\mu$ L, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra.

El programa de temperaturas utilizado para los diferentes materiales se muestra en la Tabla III-11:

**Tabla III-11. Programa de temperaturas del DSC para las mezclas de SEBS.**

Fase calentamiento	-30 °C a 100 °C a 10 °C · min <sup>-1</sup>
Fase enfriamiento	100 °C a -30 °C a -10 °C · min <sup>-1</sup>
Fase calentamiento	-30 °C a 350 °C a 10 °C · min <sup>-1</sup>

**3.2.2. Fundamentos de la técnica.**

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

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura (Figura III-4). Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada (Tp).

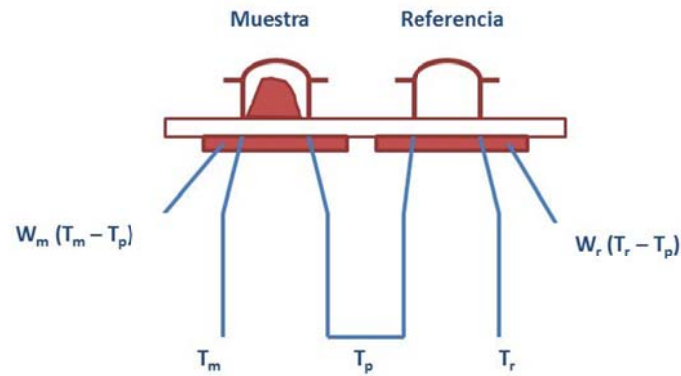


Figura III-4. Esquema básico de una célula DSC.

El flujo de calor corresponde a la potencia suministrada para ello. La potencia suministrada en función del tiempo representará la cantidad de energía aceptada o cedida. La energía suministrada corresponderá 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:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p) \quad (\text{III.7})$$

$$E_r = W_r \cdot (T_r - T_p) \quad (\text{III.8})$$

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.

### 3.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

Esta técnica de análisis térmico es la más sencilla a nivel conceptual. Mediante esta técnica se determina el cambio de la masa de la muestra como función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado [Del Vecchio, 1997].

#### 3.3.1. Descripción del equipo.

Los ensayos TGA 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 III-5):

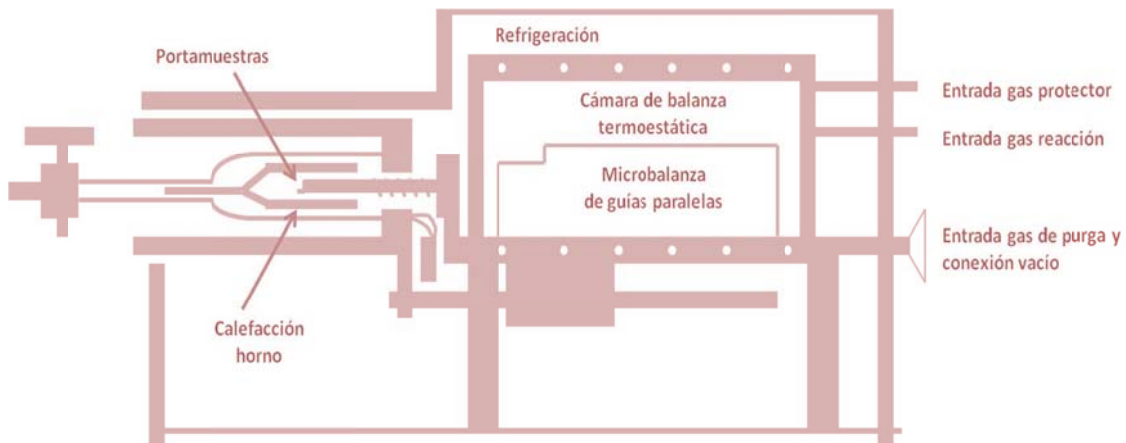


Figura III-5. Esquema de la termobalanza TGA/SDTA 851.

Las características principales se muestran en la Tabla III-12:

**Tabla III-12. Principales características del equipo de termogravimetría (TGA).**

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

El programa térmico empleado para los ensayos del SEBS es el siguiente:

Desde 30 °C hasta 700 °C con un ratio de aumento de temperatura de 20 °C/min.

Atmósfera de nitrógeno con un caudal de N<sub>2</sub> de 80 ml/min.

### **3.3.2. Fundamentos de la técnica.**

Conforme al programa térmico aplicado, se pueden distinguir diferentes formas de trabajo en análisis termogravimétrico:

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

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

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.

Se trata de 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 la estimación de los principales parámetros cinéticos [Coats, et al., 1964, Flynn, et al., 1966, Horowitz, et al., 1963]. Esta técnica permite el acoplamiento a otros equipos que suministran información

sobre las especies desprendidas (provocando pérdida de masa), con lo cual la información sobre los procesos de degradación puede ser muy completa.

Se ha observado que el análisis cinético no isoterma <sup>[Marín, 1998]</sup> presenta muchas ventajas sobre el análisis isoterma <sup>[Basan, et al., 1986]</sup>, ya que permite obtener los parámetros cinéticos a partir de una sola curva.

En la práctica, la mayoría de métodos no isotermos están basados en el programa de temperatura dado por la siguiente fórmula:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (\text{III.9})$$

Donde T es la temperatura del horno en el tiempo t, T<sub>0</sub> es la temperatura inicial y β 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.

Es posible obtener gran cantidad de información de una muestra simple, por ejemplo, la temperatura de máxima descomposición, o bien los parámetros cinéticos.

La determinación de parámetros cinéticos y térmicos en una sola muestra elimina el problema de la utilización de varias muestras.

Cuando una muestra sufre una reacción importante a una temperatura determinada, los resultados obtenidos usando métodos isotermos 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.

Inherente a la absorción de calor por la muestra, provoca en muchas ocasiones que no coincidan las temperaturas del horno y de la muestra, dando una línea recta la curva temperatura-tiempo. No obstante, se han desarrollado una serie de modelos matemáticos que permiten una mejor interpretación de los resultados <sup>[Carrasco, 1993, Gao, et al., 1993, Gao, et al., 1993]</sup>.

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.

### 3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Las técnicas de microscopía electrónica se basan 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 (TEM: microscopía electrónica de transmisión o SEM: microscopía electrónica de barrido, respectivamente).

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 <sup>[Glauert, 1982, Hobbs, 1990]</sup> 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.

#### 3.4.1. 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 SEBS es un microscopio electrónico JEOL modelo JSM-6300 (Jeol USA Inc., Peabody, USA) las principales características de este equipo se pueden observar en la Tabla III-13.

**Tabla III-13. 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>

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, aplicando un tiempo de 60 segundos en el proceso.

### **3.4.2. Fundamentos de la técnica SEM.**

Una de las tareas más importantes en el estudio de mezclas de materiales poliméricos se centra en el desarrollo de técnicas de contraste entre las diferentes fases para una correcta observación [Hobbs, 1990]. En ocasiones, este contraste se produce de forma natural debido a las diferencias en los índices de refracción de los materiales, composición química, etc.; pero la situación más habitual es la necesidad de preparar las superficies a observar para que el proceso sea exitoso.

En lo referente a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), es importante destacar que su gran profundidad de campo la convierte en una técnica especialmente adecuada para la observación de muestras con una topografía de superficie bastante variada. Además, 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.

Los mejores resultados se obtienen cuando la adhesión entre las fases no es óptima y la matriz rompe de forma frágil. Esta situación provoca una superficie repleta de partículas desprendidas y cavidades que permiten realizar estudios de distribución de tamaños de partícula y adhesividad. De cualquier forma, debido a los procesos asociados a la preparación de la muestra, esta técnica presenta limitaciones en cuanto a análisis cuantitativo pero desde el punto de vista cualitativo se puede extraer mucha información que debe ser contrastada con otras técnicas.

En ocasiones 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 apreciarse mejor.

### **3.5. TERMOGRAFÍA INFRARROJA (TIR).**

La termografía infrarroja es una técnica de ensayo no destructivo sin contacto que obtiene la temperatura de la superficie de un cuerpo a través de la captación de la radiación infrarroja que ésta emite [Idurre Sáez de Ocáriz, 2005]. El mapa térmico de la superficie obtenido es llamado termograma.

Cuando el flujo de calor en un material es alterado por la presencia de anomalías o defectos provoca contrastes de temperatura en su superficie. El uso de la TIR como método no destructivo de inspección está basado en la obtención y el análisis de las imágenes de esos patrones térmicos.

Existen dos tipos de termografía, la TIR pasiva (se refiere a aquellos casos en los que no se usa ninguna estimulación de calentamiento o enfriamiento externo para provocar un flujo de calor en el cuerpo inspeccionado; el objeto estudiado produce un patrón de temperaturas típico por el hecho de estar involucrado en un proceso (industrial) que produce calor) y la TIR activa (se usa una estimulación externa para provocar un flujo de calor interno en el objeto estudiado).

Las técnicas de TIR activas principales son: TIR pulsada, *step heating* y TIR *lock-in*.

La TIR pulsada (*pulsed thermography*) consiste en aplicar un pulso corto de calor sobre el objeto (de 3 msg. a 2 s. dependiendo del material) y grabar el enfriamiento. El frente térmico aplicado se propaga en el material y cuando encuentra un defecto el ratio de difusión es reducido produciendo un contraste de la temperatura sobre ese punto.

La técnica *step heating* o termografía de pulso largo, consiste en calentar el objeto continuamente a baja potencia y se monitoriza el incremento de temperatura de la superficie. Entre otras aplicaciones está la evaluación de espesores de recubrimientos y de uniones de recubrimiento a sustrato en estructuras compuestas y también la detección de corrosión oculta en el fuselaje de aviones.

Finalmente, la TIR *lock-in* está basada en la generación de ondas de calor dentro del espécimen inspeccionado (por ejemplo, depositando periódicamente calor en el cuerpo por medio de una lámpara modulada) y monitorizando de forma sincronizada el campo de temperaturas oscilante obtenido mediante una computadora o un amplificador *lock-in*. Es usada, por ejemplo, en inspecciones de componentes estructurales, detección de remaches sueltos, investigación de estructuras de absorción de radar y detección de grietas, descolados, etc.

### **3.5.1. Descripción del equipo.**

El equipo empleado en la caracterización termográfica del sistema de SEBS es una cámara de Termografía por infrarrojos (TIR) CANTRONIC modelo IR980 (CANTRONIC System Inc., Coquitlam, Canada).

Las características principales se muestran en la Tabla III-14:

Tabla III-14. Principales características del equipo de termografía infrarroja (TIR).

Característica	Valor
Tipo	Microbolómetro no refrigerado Conjunto de plano focal
Resolución del objetivo digital	320 x 240 pixel
Rango del espectro	8 – 14 $\mu\text{m}$
Sensibilidad térmica	0,08 °C a 30 °C
Rango de enfoque de la lente	0,5 m - $\infty$
Rango de temperaturas	-20 °C a 600 °C
Precisión	$\pm 2$ °C / $\pm 2$ % de lectura
Temperatura de funcionamiento	-20 °C a +50 °C

El diseño de este equipo, basado en un microbolómetro no refrigerado (mide la cantidad total de radiación electromagnética que viene de un objeto en todas las longitudes de onda) con detector por infrarrojos, permite mostrar la imagen térmica por infrarrojos con una alta definición, alta sensibilidad y pseudocolor.

La medición sin contacto permite analizar la temperatura superficial en diferentes tipos de aplicaciones.

Posteriormente, las imágenes infrarrojas son evaluadas con el software CMView SE Reporter V1.0, suministrado con la cámara.

### 3.5.2. Fundamentos de la técnica.

Todos los objetos tienen algo de calor e irradian luz infrarroja, incluso los objetos o materiales que nosotros pensamos que son muy fríos, como por ejemplo el hielo. Los objetos fríos irradian menos calor que los objetos calientes, por lo que estos últimos brillan más luminosamente en el infrarrojo porque irradian más calor y más luz infrarroja. Consecuentemente, cualquier superficie material que tenga una temperatura irradia calor o luz infrarroja.

La termografía Infrarroja es la técnica que permite medir y visualizar temperaturas de cuerpos que tengan temperaturas superiores al cero absoluto (-273 °C), sin la necesidad de hacer contacto y con una gran precisión (hasta de 0,03 °C). Esto genera una imagen “térmica” que se asimila en gran medida a los detalles que podemos ver en imágenes “visuales”, mostrando diferencia de colores correspondiente a una variación en la temperatura de los elementos que se encuentran frente al campo visual.

Gracias a la física es posible convertir la energía de las ondas Infrarrojas en valores de temperatura, cuantificando por medio de un detector infrarrojo la energía radiada por la superficie del objeto, y empleando algoritmos

matemáticos que convierten esta información en sus correspondencias en grados Celsius y/o Fahrenheit, y finalmente, se les asigna un color, para que se obtenga una “visualización” de la temperatura de los cuerpos.

Las cámaras infrarrojas (termográficas) son sensibles al infrarrojo emitido por los objetos, no perceptible por el ojo humano), siendo capaces de medir la energía por medio de detectores microbolómetro FPA, capacitados para detectar longitudes de onda larga del infrarrojo. Esto permite medir la energía radiante emitida por objetos, y por consiguiente, determinar en tiempo real la temperatura de la superficie sin necesidad de entrar en contacto.

La cámara termográfica, básicamente es un “receptor” de señales de radiación infrarroja, debidamente sintonizada en una banda del espectro electromagnético, la cual genera una imagen empleando una gran variedad de colores, donde cada uno de ellos, significa una temperatura distinta (según la escala de colores elegida), de manera que la temperatura más elevada dentro de la imagen, corresponderá al color superior de la respectiva escala (límite superior), y la de menor temperatura (límite inferior), corresponderá al color inferior de la escala; los colores intermedios, representan las temperaturas intermedias entre los dos límites extremos de la temperatura registrada.

Sus principales aplicaciones van dirigidas a:

- Instalaciones y líneas eléctricas de alta y baja Tensión.
- Tableros, conexiones, bornes, transformadores, fusibles y empalmes eléctricos.
- Motores eléctricos, generadores, bobinados, etc.
- Reductores, frenos, rodamientos, acoplamientos y embragues mecánicos.
- Hornos, calderas e intercambiadores de calor.
- Instalaciones y aislamiento de aire acondicionado.
- Líneas de producción, corte, prensado, forja, tratamientos térmicos, etc.
- En medicina y veterinaria.
- En control de calidad.
- Industria aeronáutica.

### **3.6. OTRAS TÉCNICAS Y ENSAYOS.**

#### **3.6.1. Ensayo de tracción.**

El comportamiento mecánico a tracción de un material refleja la relación entre el estado o nivel de tensiones que soporta el material y su respuesta ante tal perturbación, reflejada a través de una deformación de naturaleza elástica o plástica.

Uno de los ensayos mecánicos más importantes para conocer el comportamiento mecánico de un material es el ensayo de tracción que 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 % de alargamiento a la rotura. En el ensayo de tracción se somete una probeta de determinada geometría a la acción de un esfuerzo axial, habitualmente hasta la fractura.

La información que aporta el ensayo de tracción es muy completa en tanto en cuanto 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 (% de alargamiento a la rotura). Las formas de trabajo 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 aunque 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.

El área encerrada bajo el ensayo de tracción es útil para estimar la tenacidad de un material, entendida como el trabajo o energía que consume un material en el proceso de deformación y fractura. Los ensayos de tracción se realizaron en una máquina universal de ensayos IBERTEST ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) a una velocidad de 5 mm/min a temperatura ambiente. La realización de las probetas y desarrollo del ensayo de tracción se llevaron a cabo de acuerdo a la norma, UNE-EN ISO 527 <sup>[ISO-11443, 2005]</sup>. Se empleó un número no inferior 5 probetas para cada una de los materiales ensayadas.

### **3.6.2. Ensayo de dureza.**

Otra propiedad mecánica de interés es la dureza, que se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. En las pruebas de dureza se mide la profundidad o tamaño de huella resultante tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago, lo cual se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es el material, mayor Y más profunda es la huella y, consecuentemente, menor dureza. Las durezas medidas tienen solamente interés desde, el punto de vista relativo (no absoluto); son útiles 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, muy blandos.

Los ensayos de dureza se realizaron mediante la utilización de un durómetro Shore A (Instruments J Bot, S.A., Barcelona, Spain). Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868 <sup>[ISO-11443, 2005]</sup>. Se utilizaron un número no inferior a 5 probetas para cada uno de los materiales ensayados.

### III.4. MODELOS MATEMÁTICOS DE COMPORTAMIENTO.

#### 4.1. MODELO MATEMÁTICO DE COMPORTAMIENTO REOLÓGICO.

En el procesado por inyección de termoplásticos existen diferentes parámetros clave, siendo una de las propiedades más influyentes el comportamiento reológico del material, crucial para la fase de llenado de la cavidad, entre otras.

La norma internacional ISO 11443 <sup>[ISO-11443, 2005]</sup> recoge la metodología de ensayo normalizada para evaluar el comportamiento reológico de un material en condiciones similares a las del proceso de inyección, determinando consecuentemente la viscosidad del material y empleando para ello un reómetro capilar.

La viscosidad del material, en función de la temperatura y de la velocidad de cizalla, es el parámetro objetivo obtenido mediante este ensayo, siendo determinante para la modelización del comportamiento del material y su consideración en simulaciones por ordenador, mediante métodos numéricos, del llenado de la cavidad del molde.

Los polímeros termoplásticos suelen mostrar un comportamiento doble, de acuerdo con las condiciones a las que está sometido:

- En condiciones de cizalla baja o prácticamente nula, la viscosidad del material se mantiene prácticamente constante (comportamiento newtoniano)
- En condiciones de cizalla elevada, la viscosidad decrece rápidamente con la velocidad de cizalla (comportamiento pseudoplástico)

Los parámetros de dependencia que influyen directamente en la viscosidad del material son:

1. La temperatura del material durante el proceso,  $T$  [K].
2. La velocidad de cizalla a la que está siendo sometido el material durante el proceso,  $\gamma$  [ $s^{-1}$ ].
3. La presión a la que está sometido el material durante el proceso,  $P$  [Pa].

Entre los diferentes modelos matemáticos propuestos en la comunidad científica para la simulación de las condiciones de llenado de la cavidad del molde para materiales termoplásticos, y centrándose en aquellos que ofrecen la viscosidad del material como resultado (en función de las condiciones físicas a la que somete), aplicable fácilmente al software comercial de simulación, se han propuesto los siguientes <sup>[ADVANCED CAE TECHNOLOGY, 1997, Kennedy, 1995, Potsch, 1995]</sup>.

### a) Modelo exponencial

La expresión del modelo es la siguiente:

$$\eta (\dot{\gamma}, T_m) = K \cdot e^{\left(\frac{T_{amb}}{T_m}\right)} \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (III.10)$$

Donde:

$T_{amb}$  [K]      Temperatura ambiente.

$K, n$             Constantes del modelo.

Este modelo sólo considera el efecto de la temperatura y la velocidad de cizalla, desestimando el efecto de la presión. Además, funciona correctamente a velocidades de cizalla elevadas, no siendo adecuado para modelizar el tramo de comportamiento newtoniano.

### b) Modelo de Cross-exponencial.

La expresión del modelo de Cross <sup>[Cross, 1965]</sup> es la siguiente:

$$\eta (\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0 (T_m, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0 (T_m, p)}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad (III.11)$$

Donde:

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

$\tau^*$  [Pa]        Constante del modelo: tensión de cizalla a partir de la cual se inicial el comportamiento pseudoplástico del material.

$n$  [-]            Constante del modelo: pendiente del comportamiento pseudoplástico del material (forma 1-n)

La determinación de la viscosidad del material con cizalla nula se lleva a cabo con la siguiente expresión:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} B \cdot e^{\left(\frac{T_b}{T_m}\right)} \cdot e^{(\beta \cdot p)}, & \text{si } T_m \geq T_{trans} \\ \infty, & \text{si } T_m < T_{trans} \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

Donde:

$T_{trans}$  [K] Temperatura de transición del material.

$T_b$  [K] Constante del modelo que marca la sensibilidad de  $\eta_0$  con respecto a la temperatura.

$\beta$  [Pa] Constante del modelo que señala la dependencia de  $\eta_0$  con respecto a la presión.

$B$  [Pa·s] Constante del modelo que marca el valor de partida de  $\eta_0$ .

Este modelo ofrece resultados fiables en las condiciones de llenado de molde, pero está limitado cuando se consideran las condiciones de compactación, debido a que el cálculo de la viscosidad  $\eta_0$  depende en gran medida de la temperatura  $T_b$  y no ofrece resultados fiables para un amplio intervalo de temperaturas, en el que dicho valor no puede ser considerado constante.

### c) Modelo de Carreau-exponencial.

La expresión del modelo es la siguiente:

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma}\right)^2\right)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (\text{III.13})$$

Donde

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

$\tau^*$  [Pa] Constante del modelo: tensión de cizalla a partir de la cual se inicial el comportamiento pseudoplástico del material.

$n$  [-] Constante del modelo: pendiente del comportamiento pseudoplástico del material (forma 1-n)



Presenta la misma expresión que en el modelo de Cross-exponencial para la determinación de la viscosidad del material con cizalla nula; consecuentemente, este modelo presenta las mismas limitaciones que el anterior.

#### d) Modelo de Cross-Williams-Landel-Ferry (Cross-WLF)

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma}\right)^{1-n}} \quad (\text{III.14})$$

Donde

- $\eta_0$  [Pa·s] Viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.
- $\tau^*$  [Pa] Constante del modelo: tensión de cizalla a partir de la cual se inicial el comportamiento pseudoplástico del material.
- $n$  [-] Constante del modelo: pendiente del comportamiento pseudoplástico del material (forma 1-n)

La determinación de la viscosidad del material con cizalla nula se lleva a cabo con la expresión de Williams-Landel-Ferry <sup>[Williams, 1955]</sup>:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)} & , \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty & , \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

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

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

Donde

- $\tilde{T}$  [K] Temperatura de transición vítrea del material. Función de la presión.
- $D_1$  [Pa·s] Constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica.
- $D_2$  [K] Constante del modelo que marca la temperatura de transición del material a presión atmosférica.
- $D_3$  [K/Pa] Constante del modelo que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión.

$A_1$  [-],  $\tilde{A}_2$  [K] Constantes del modelo.

El modelo de Cross-Williams-Landel-Ferry ofrece resultados fiables en las condiciones de llenado de molde, así como en las condiciones de compactación.

### e) Modelo de Carreau-Williams-Landel-Ferry (Carreau-WLF)

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma}\right)^2\right)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (\text{III.16})$$

Donde

- $\eta_0$  [Pa·s]      Viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.
- $\tau^*$  [Pa]        Constante del modelo: tensión de cizalla a partir de la cual se inicial el comportamiento pseudoplástico del material.
- $n$  [-]            Constante del modelo: pendiente del comportamiento pseudoplástico del material (forma 1-n)

Considera la misma expresión que en el modelo de Cross-WLF para la determinación de la viscosidad del material con cizalla nula, por lo que este modelo presenta las mismas características que el anterior.

En base a los modelos planteados, es más aconsejable emplear el modelo de Cross-WLF, puesto que:

- Es un modelo con muy fiel al comportamiento newtoniano como al comportamiento pseudoplástico del material (importante tanto para evaluar las condiciones de llenado como las de compactación).
- El tramo pseudoplástico se simplifica al considerar lineal la pendiente de dicho tramo en escala logarítmica, lo cual favorece la interpretación de los resultados.

Consecuentemente, hay que determinar los siguientes 7 parámetros:

$$n, \tau^*, D_1, D_2, D_3, A_1 \text{ y } \tilde{A}_2$$

algunos de cuyos valores se pueden predeterminar, bien en base a estimaciones verificadas por diversos autores, o bien por análisis directo de las características del material.

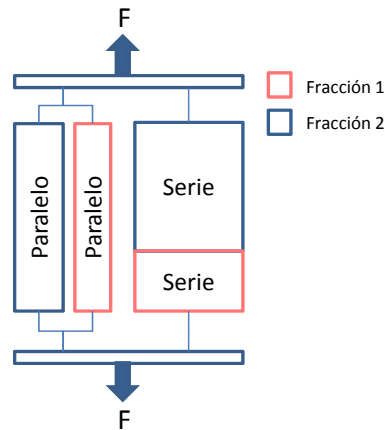
## 4.2. MODELO MATEMÁTICO DE COMPORTAMIENTO MECÁNICO.

Una de las posibilidades más importantes, una vez analizado el comportamiento mecánico del material, es la de poder predecir su comportamiento en el campo de los materiales poliméricos, principalmente en cuanto a su resistencia a la rotura y módulo de elasticidad se refiere, con el fin de facilitar su diseño a corto y largo plazo previamente a su preparación.

Entre los múltiples trabajos dedicados a predecir el comportamiento de mezclas de materiales poliméricos, habría que diferenciar a corto plazo [Kolarik, 1994, Kolarik, 1996, Quintanilla, 1999], y a largo plazo [Kolarik, et al., 2002, Stephenson, et al., 2002, Stephenson, et al., 2002]. La variedad de fenómenos que influyen en la preparación de mezclas de polímeros (degradación, miscibilidad, interacción en entrecara, presencia de compatibilizadores, aditivos, modificadores...), hacen especialmente interesante el desarrollo de este tipo de modelos.

En este trabajo se ha utilizado el modelo de cajas equivalentes (EBM), que considera que determinadas fracciones del material contribuyen a las prestaciones mecánicas en serie, mientras otras fracciones contribuyen en paralelo. Este modelo con algunas variantes, ha sido utilizado en materiales compuestos [Crawford, 1998, Kuno, et al., 1996, Miravete, 2000] y para modelizar el comportamiento a largo plazo [Rao, 1991].

Para la predicción del comportamiento de mezclas de materiales poliméricos, se han desarrollado diversos modelos, destacando el modelo de Kolarik [Kolarik, 1996], que ha aplicado con éxito un modelo de cajas que considera un conjunto de fracciones de componentes trabajando en serie y en paralelo y dos parámetros ajustables. Si bien la predicción del módulo elástico se adapta completamente a las consideraciones del modelo, las mayores dificultades en la aplicación del modelo se encuentran en la predicción de la tensión de rotura de las mezclas, debido a la importancia que tienen los procesos de adherencia relacionados con la miscibilidad [Kolarik, 1996, Kolarik, 1994, Kolarik, 1995]. Incluso el modelo es útil no sólo para la predicción de las prestaciones mecánicas de un sistema de materiales poliméricos, sino también para el estudio de cualquier otra propiedad que varíe en función de la composición del sistema [Kolarik, 2000]. Este modelo propone que en la mezcla, una parte de cada uno de los componentes se comporta mecánicamente como si estuviese en serie mientras la restante se comporta en paralelo (Figura III-6). En función de las fracciones de cada componente que actúan en serie y en paralelo, es posible predecir de una forma bastante ajustada, las prestaciones mecánicas del sistema. La utilización de estos modelos relativamente sencillos puede servir para aportar información sobre los límites en que se encuentran, en una primera aproximación, las propiedades mecánicas de las mezclas de materiales isotrópicos heterogéneos, tales como el módulo elástico, la tensión de rotura y el límite de fluencia.



**Figura III-6. Esquema básico del modelo de cajas equivalentes (EBM) de Kolarik de dos parámetros.**

El acoplamiento de las fracciones en paralelo implica que el alargamiento en cada uno de los componentes se realiza en condiciones de isodeformación y, además, la contribución de cada una de estas fracciones en paralelo al valor final de la propiedad en estudio se determina según la “regla de las mezclas”. En las condiciones de este modelo, en las fracciones que trabajan en paralelo existe una continuidad de fases completa. Las fracciones que trabajan en serie determinan las propiedades mecánicas mínimas del sistema, ya que los componentes son discontinuos en este acoplamiento, Como la tensión se transmite a través de las diferentes entrecaras de los diversos componentes, los fenómenos de adhesión interfacial son de importancia máxima. Este modelo se caracteriza por la utilización de dos parámetros, definidos a través de 4 fracciones en volumen, de los cuales, solamente dos son independientes, y permite una mejor concordancia de los valores obtenidos según el modelo y los valores experimentales.

La notación utilizada en el modelo de cajas equivalentes de dos parámetros es la siguiente:

- $v_{1p}$  Fracción en volumen de componente 1 que trabaja en paralelo.
- $v_{2p}$  Fracción en volumen de componente 2 que trabaja en paralelo.
- $v_{1s}$  Fracción en volumen de componente 1 que trabaja en serie.
- $v_{2s}$  Fracción en volumen de componente 2 que trabaja en serie.
- $v_s$  Fracción en volumen total que trabaja en serie.
- $v_p$  Fracción en volumen total que trabaja en paralelo.

Las relaciones entre las diferentes variables vienen definidas por:

$$V_p = V_{1p} + V_{2p} \quad (\text{III.17})$$

$$V_s = V_{1s} + V_{2s} \quad (\text{III.18})$$

$$V_1 = V_{1p} + V_{1s} \quad (\text{III.19})$$

$$V_2 = V_{2p} + V_{2s} \quad (\text{III.20})$$

$$V_1 + V_2 = 1 = V_p + V_s \quad (\text{III.21})$$

En estas condiciones, tal y como se ha descrito anteriormente, las fracciones en paralelo contribuyen a las prestaciones del material según la “regla de las mezclas”, derivándose la siguiente expresión:

$$E_p = E_1 \cdot \frac{V_{1p}}{V_p} + E_2 \cdot \frac{V_{2p}}{V_p} = (E_1 \cdot V_{1p} + E_2 \cdot V_{2p}) \cdot \frac{1}{V_p} \quad (\text{III.22})$$

La contribución a las propiedades mecánicas de las fracciones no continuas en serie, viene dada por la inversa de la “regla de las mezclas”, quedando:

$$E_s = \frac{1}{\left[ \left( \frac{V_{1s}}{E_1} \right) + \left( \frac{V_{2s}}{E_2} \right) \right]} = \frac{V_s}{\left[ \left( \frac{V_{1s}}{E_1} \right) + \left( \frac{V_{2s}}{E_2} \right) \right]} \quad (\text{III.23})$$

Dado que las fracciones en paralelo trabajan en paralelo con las fracciones en serie, el módulo global, se determinará según la “regla de las mezclas”:

$$E_b = E_p \cdot V_p + E_s \cdot V_s \quad (\text{III.24})$$

y sustituyendo las expresiones (III.22) y (III.23) se obtiene la expresión que rige el módulo elástico de la mezcla:

$$E_b = (E_1 \cdot v_{1p} + E_2 \cdot v_{2p}) + \frac{v_s^2}{\left[ \left( \frac{v_{1s}}{E_1} \right) + \left( \frac{v_{2s}}{E_2} \right) \right]} \quad (\text{III.25})$$

Para mezclas parcialmente miscibles, sólo se considera la contribución de los elementos en paralelo, pero incorporando un coeficiente de compatibilidad que puede incidir en una mejora de las prestaciones o un empeoramiento, según exista más o menos compatibilidad entre los componentes, dando lugar a expresiones del tipo:

$$E_b = (E_1 \cdot v_1 + E_2 \cdot v_2) + \beta_{12} \cdot v_1 \cdot v_2 \quad (\text{III.26})$$

Donde el parámetro ajustable  $\beta_{12}$ , hace referencia a la existencia de efecto sinérgico en el sistema y se atribuye a la contribución en serie del EBM.

El modelo de cajas equivalente (EBM) también puede aplicarse para la predicción de la tensión de rotura de una mezcla mediante las siguientes consideraciones. En este caso, y dada la importancia que adquieren desde el punto de vista de la resistencia mecánica los fenómenos de interacción en la entrecara, el modelo permite estimar los rangos o límites entre los cuales se encuentran las propiedades de tensión de rotura de la mezcla.

Cuando la fuerza de interacción en la entrecara tiende a cero, el acoplamiento en serie no contribuye a la resistencia del sistema, y ésta viene definida por el acoplamiento en paralelo, según la regla de las mezclas, definiendo el límite inferior de resistencia del material.

$$\sigma_{R(\min)} = \sigma_1 \cdot v_{1p} + \sigma_2 \cdot v_{2p} \quad (\text{III.27})$$

Cuando la fuerza de interacción entre las fases que constituyen la mezcla es elevada, se pueden transmitir esfuerzos entre los diferentes componentes a través de la entrecara, de tal manera que al valor mínimo se le añade la contribución del acoplamiento en serie. Suponiendo que el acoplamiento en serie rompe al alcanzar la tensión más baja de los dos componentes que integran la mezcla, se tiene la siguiente expresión para el límite superior:

$$\sigma_{R(\min)} = \sigma_1 \cdot v_{1p} + \sigma_2 \cdot v_{2p} + \min(\sigma_1, \sigma_2) \cdot v_s \quad (\text{III.28})$$

Para situaciones intermedias en lo referente a la interacción, diferentes autores proponen la incorporación de un parámetro A indicativo de la intensidad de las fuerzas de interacción en la entrecara. Valores bajos de A indican una baja interacción en la entrecara y valores cercanos a la unidad son representativos de una buena adherencia, interacción en la entrecara.

$$\sigma_{R(\min)} = \sigma_1 \cdot v_{1p} + \sigma_2 \cdot v_{2p} + A \cdot \min(\sigma_1, \sigma_2) \cdot v_s \quad (\text{III.29})$$

Como se ha visto, la deducción de las expresiones para determinar las características mecánicas no es compleja y se basa en la regla de las mezclas en condiciones de isotensión e isodeformación. El principal problema que plantea la aplicación de estos modelos es la obtención de los parámetros del sistema, en este caso, representados por  $v_{ij}$  (i: componente, j: forma de trabajo, serie o paralelo). Sería posible determinar estos parámetros mediante la utilización de programas matemáticos que permitieran optimizar los resultados para el mejor ajuste. Ahora bien, el empleo de una teoría general, como la percolación, tiene mucho que decir en la obtención de estos parámetros y se ha empleado con éxito en numerosas aplicaciones.

### Teoría de la percolación.

Esta teoría pretende explicar el comportamiento de sistemas bifásicos, en cualquiera que sea su modalidad. Sus aplicaciones son numerosas, desde el estudio de mezclas de plásticos <sup>[García, et al., 2007, García, et al., 2007, Kolarik, 1994, Kolarik, 1996]</sup>, plásticos conductores con la adición de cargas metálicas, materiales compuestos, incluso el estudio de la disposición de árboles para evitar la propagación del fuego en caso de incendio con el fin de diseñar sistemas de cortafuegos de forma óptima.

Esta teoría se basa en la determinación de umbrales o valores críticos, que permiten estudiar en un sistema bifásico, el umbral de composición que determina el dominio de una fase con respecto a la otra. Existen diferentes tipos de geometría (redes planas, cuadradas, triangulares, hexagonales, tridimensionales de naturaleza cúbica, etc.), que definen el modelo empleado para predecir el comportamiento del material <sup>[Banerjee, et al., 1995, Sahimi, 1994]</sup>, además existen diferentes tipos de modelos (de sitio de enlace), estas diferentes geometrías y modelos definen los parámetros de percolación (umbral y exponentes críticos).

La expresión general de la teoría de la percolación es la siguiente:

$$X = K \cdot (p - p_{\text{crit}})^T \quad (\text{III.30})$$

Donde:

- K: Constante de proporcionalidad.  
 $p_{\text{crit}}$ : Umbral de percolación.  
 T: Exponente crítico de percolación.

El empleo de sistemas bidimensionales permite un fácil análisis; pero raramente se pueden utilizar para la modelización de sistemas complejos, por tanto se recurre a redes de tipo tridimensional, al ajustarse en mayor medida a los resultados experimentales.

Una de las aplicaciones de la teoría de percolación es la determinación de las prestaciones mecánicas a partir de un modelo para el cálculo de las propiedades mecánicas, en particular del módulo elástico de sistemas bifásicos donde la contribución de uno de los componentes es despreciable. Con la modificación de la expresión general, es posible determinar los valores de los parámetros  $v_{1s}$ ,  $v_{2s}$ ,  $v_{1p}$ ,  $v_{2p}$  del modelo de cajas equivalentes. La validez de esta teoría está comprobada para valores comprendidos entre  $v_{\text{crit}}$  y 1, los fracciones inferiores a  $v_{\text{crit}}$  no quedan definidas.

Suponiendo que una fracción adquiere un valor muy superior a la otra, los valores de las diferentes fracciones en volumen que trabajan en paralelo en la mezcla, se pueden determinar según las siguientes expresiones:

$$v_{1p} = \left[ \frac{v_1 - v_{1\text{crit}}}{1 - v_{1\text{crit}}} \right]^{T_1} \quad (\text{III.31})$$

$$v_{2p} = \left[ \frac{v_2 - v_{2\text{crit}}}{1 - v_{2\text{crit}}} \right]^{T_2} \quad (\text{III.32})$$

Una vez determinadas las fracciones de cada material que trabajan en paralelo, se pueden determinar el resto de las fracciones que trabajan en serie a partir de las expresiones (III.17) a (III.21).



## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS

### 1.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS DE SEBS

El estudio de la caracterización de los materiales vírgenes se hace especialmente necesario ya que la información disponible, ya sea suministrada por el fabricante o localizada en las bases de datos del simulador Moldflow® y Campus®, no es completa para todos los parámetros necesarios en la investigación.

La información necesaria para la investigación se centra en parámetros relacionados con la procesabilidad del material. Por un lado se necesita información reológica, pero no únicamente el índice de fluidez (MFI) suministrado por el fabricante, sino los parámetros de un modelo matemático que nos permita conocer el comportamiento reológico del material a altas velocidades de cizalla, que son las que se encuentran en el llenado del molde del proceso de inyección.

Para el caso a estudio se ha optado por el modelo de Cross-WLF tal y como se ha discutido en el capítulo anterior.

#### 1.1.1. Evaluación del comportamiento reológico

Las mezclas de SEBS realizadas se han llevado a cabo partiendo de dos grados comerciales de SEBS transparentes, con valores de durezas extremas, proporcionados por el fabricante: SEBS TA-5 y SEBS TA-90, suministrados por Applicazioni Plastiche Industriali (API).

Las mezclas propuestas para el análisis de miscibilidad y posterior caracterización reológica están codificadas mediante la letra M seguida del número de mezcla (del 01 al 11), junto con la proporción (porcentaje) de SEBS TA-5 y SEBS TA-90 respectivamente. Por ejemplo, M04:70-30 indica que es la mezcla número 04, compuesta de un 70% en peso de SEBS TA-5 y un 30% en peso de SEBS TA-90.

El análisis reológico se ha desarrollado utilizando el reómetro capilar ThermoHaake Rheoflizer MT®. Las temperaturas utilizadas en la extrusión de material dentro del reómetro han sido 175 °C y 185 °C (temperaturas por encima y por debajo de la utilizada para la inyección de las piezas). Las velocidades de cizalla se han estudiado en el rango de 100 a 10.000 s<sup>-1</sup>. El reómetro va equipado con tres boquillas distintas, todas con 1 mm de diámetro, pero con relaciones L/D de 10, 20 y 30. Los ensayos se han realizado siguiendo la norma ISO 11443 <sup>[ISO-11443, 2005]</sup>.

En la Figura IV-1 se muestran las mediciones de presión alcanzadas al realizar el ensayo de reología capilar a 175 °C con cada boquilla. Se aplica una

velocidad de cizalla programada hasta que el valor de la presión se estabiliza, tomando en ese instante el valor de la lectura de presión y pasando al siguiente valor de velocidad de cizalla establecido. Se han realizado siete mediciones de presión, para las siete velocidades de cizalla tomadas en el intervalo entre 100 y 10.000  $\text{s}^{-1}$ , observando que a medida que la velocidad de cizalla aumenta, también lo hace la presión alcanzada, para una boquilla determinada. Igualmente, conforme aumenta la relación L/D aumenta la presión.

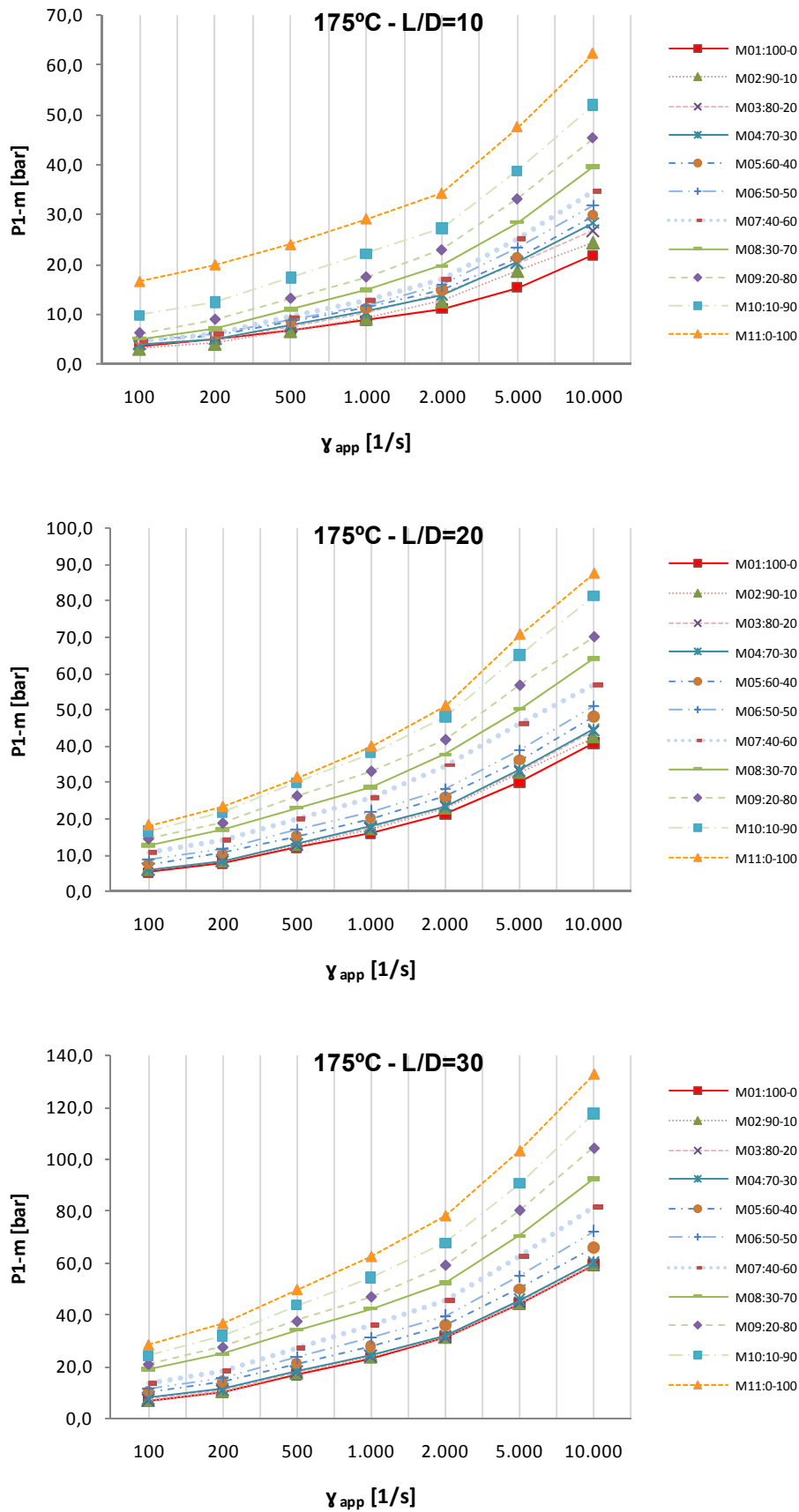


Figura IV-1.Evolución de la presión con la velocidad de cizalla para L/D=10, L/D=20 y L/D=30 a 175 °C.

Este primer gráfico da una primera impresión de la correcta miscibilidad entre los materiales de durezas extremas empleados, obteniendo un rango de presiones intermedio, función de las proporciones empleadas. Cuanto mayor proporción de SEBS TA-90, mayor presión se requiere.

Si se consideran los gráficos de presión correspondientes a los dos grados de SEBS con durezas extremas, claramente se observa que el grado con dureza 90 presenta niveles de presión superiores a los correspondientes al grado más blando, con dureza 5. Este hecho es evidente en tanto en cuanto, la dureza está relacionada con la movilidad de las cadenas poliméricas y ésta es un parámetro directamente ligado a la viscosidad. Tal y como se aprecia en los diferentes gráficos correspondientes a las distintas boquillas, el comportamiento en relación a las curvas de presión para las mezclas del sistema, se sitúa entre las curvas de presión de los grados con durezas extremas, con lo cual, el comportamiento de las mezclas es lógico y está directamente relacionado con el contenido de cada uno de los componentes en las mezclas.

En la Figura IV-2 se muestran las presiones alcanzadas para la temperatura de 185 °C. Igualmente, la presión alcanzada para una velocidad de cizalla aumenta conforme aumenta la proporción de SEBS TA-90, igualmente aumenta cuando aumenta la relación L/D. Las presiones alcanzadas a 175 °C son mayores que las conseguidas a 185 °C, siendo debido a que el material a mayores temperaturas es más fluido, oponiendo menos resistencia y siendo necesario aplicar menos presión para que fluya.

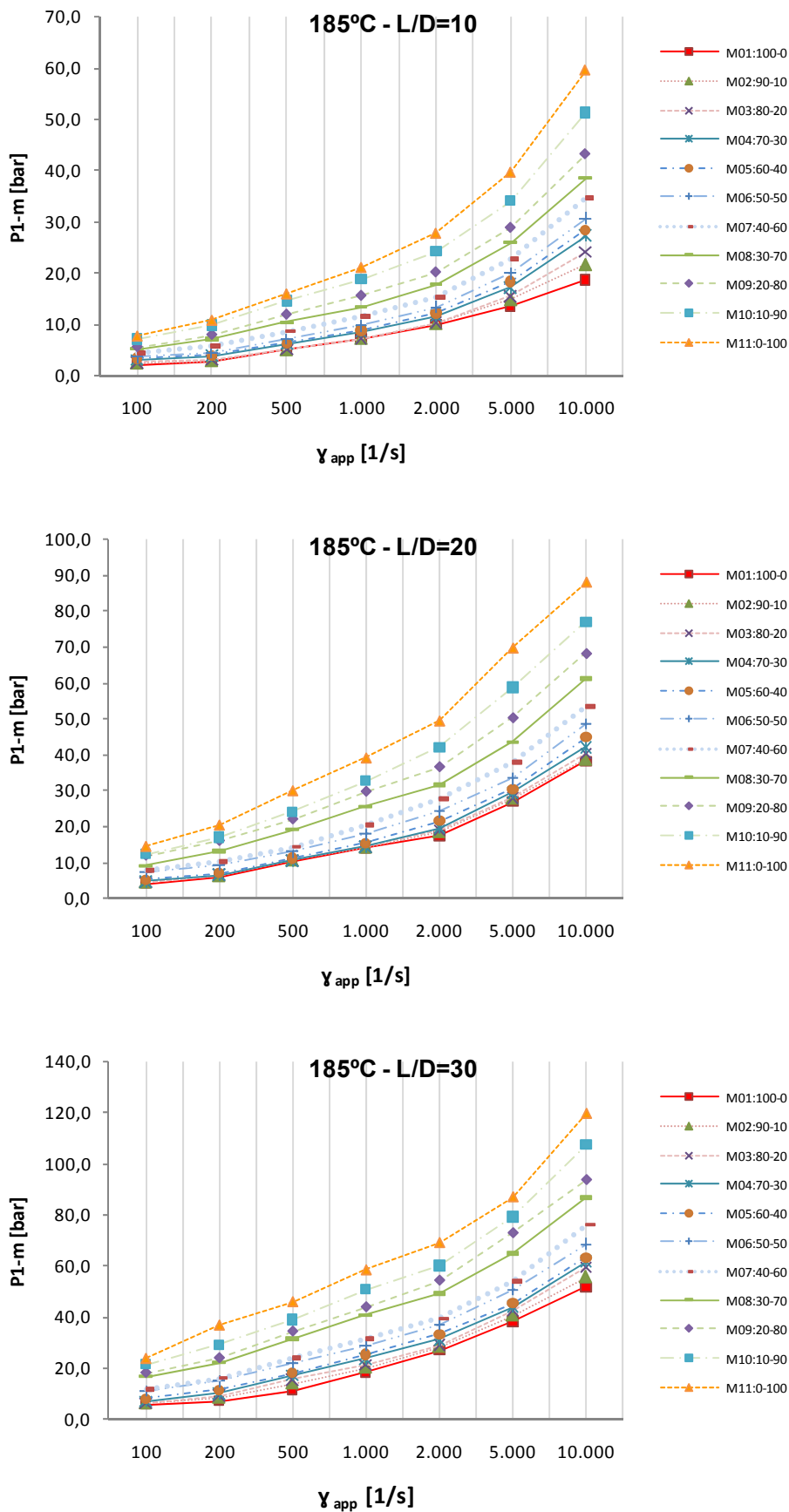


Figura IV-2. Evolución de la presión con la velocidad de cizalla para L/D=10, L/D=20 y L/D=30 185 °C.

Es necesario llevar a cabo al menos tres mediciones de cada mezcla para poder aplicar la corrección de Bagley <sup>[Bagley, 1957]</sup> y así poder calcular la sobrepresión producida al pasar el material del cilindro a la boquilla. Posteriormente se elimina, determinando el esfuerzo cortante real.

Para poder calcular la sobrepresión producida en cada una de las velocidades de cizalla, se ha ajustado una línea entre los valores de las mediciones con las tres boquillas. Si no existiera sobrepresión la línea pasaría por el eje de coordenadas. En la Figura IV-3 se observa para la muestra M01:100-0 que para altas velocidades de cizalla la línea ajustada corta el eje de ordenadas en valores positivos. Este punto nos da el valor real del esfuerzo cortante (presión + sobrepresión por turbulencias y cambio sección). Para velocidades de cizalla pequeñas, la recta ajustada corta el eje de ordenadas en valores negativos, lo que indicaría que en lugar de dificultarse la salida de material, esta se facilita. Como esto no es posible y los valores son muy pequeños se considera que no hay sobrepresión. Para el cálculo del esfuerzo cortante real es necesario determinar el valor del parámetro “e” de la ecuación de Bagley (III.4), el valor de dicho parámetro es la distancia entre el eje de coordenadas con la intersección de la línea ajustada con el eje de abcisas. Se observa el mismo comportamiento para la temperatura de 185 °C (Figura IV-4). En la Tabla IV-1 y Tabla IV-2 se muestran los valores de las presiones medidas, los valores de la recta ajustada y los valores de los esfuerzos cortantes aparentes y corregidos.

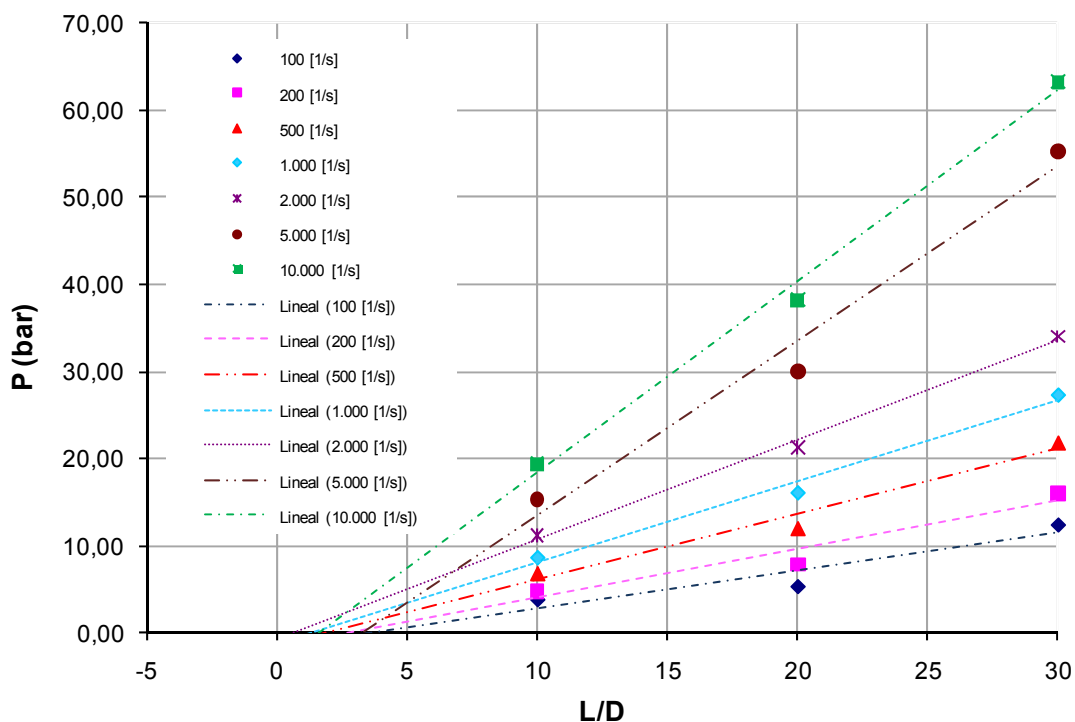


Figura IV-3. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M01:100-0 A 175 °C).

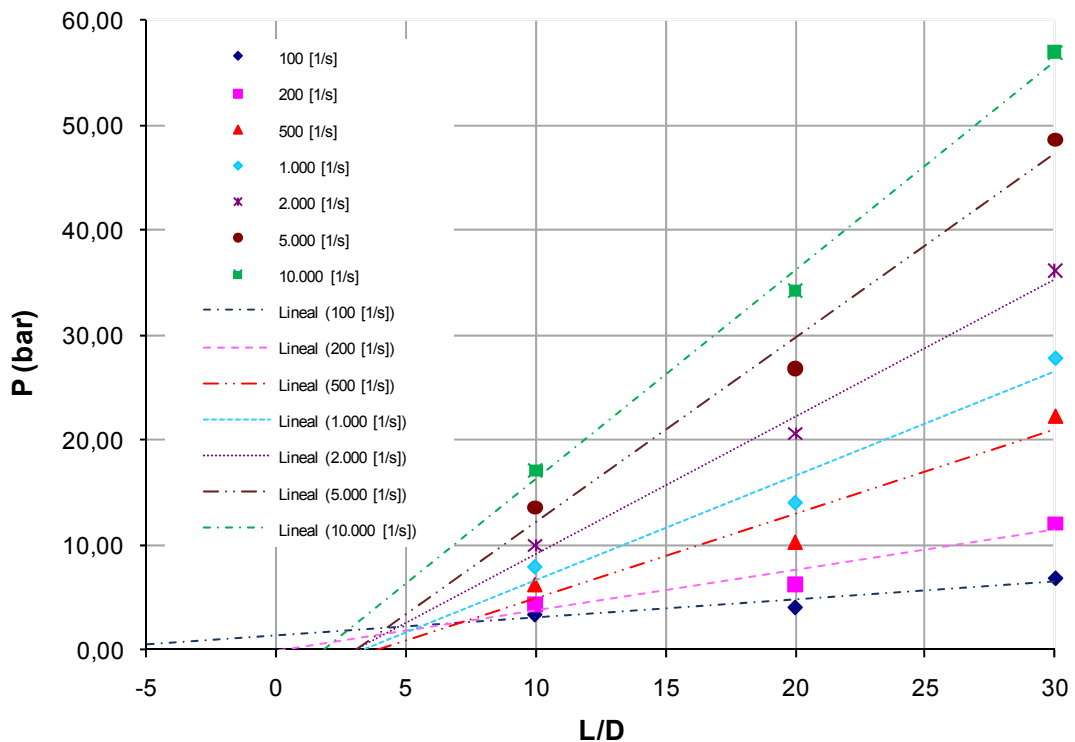


Figura IV-4. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M01:100-0 A 185 °C).



Tabla IV-1. Valores de la Corrección de Bagley (M01:100-0 – 175 °C).

$\gamma_{ap}$ [1/s]	100 [1/s]	200 [1/s]	500 [1/s]	1.000 [1/s]	2.000 [1/s]	5.000 [1/s]	10.000 [1/s]
<b>L/D</b>	<b>Presiones [bar]</b>						
10	3,73	4,86	6,85	8,74	11,19	15,34	19,43
20	5,26	7,92	12,03	16,14	21,25	30,08	38,24
30	12,39	15,98	21,88	27,30	34,05	55,35	63,24
<b>Ajuste presiones a una recta (<math>P = a \cdot L/D + b</math>)</b>							
a	0,43	0,56	0,75	0,93	1,14	2,00	2,19
b	-1,54	-1,54	-1,44	-1,17	-0,71	-6,42	-3,51
e (diam.)	3,55	2,76	1,92	1,26	0,62	3,21	1,60
<b>L/D</b>	<b>Esfuerzo cortante aparente <math>\tau_{ap}</math> [Pa]</b>						
10	9.325,00	12.150,00	17.125,00	21.837,50	27.962,50	38.337,50	48.562,50
20	6.568,75	9.893,75	15.031,25	20.168,75	26.556,25	37.593,75	47.793,75
30	10.325,00	13.316,67	18.229,17	22.745,83	28.375,00	46.120,83	52.700,00
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante corregido <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	6.884,44	9.521,35	14.367,79	19.389,44	26.338,31	29.017,85	41.848,09
20	5.579,73	8.693,68	13.715,25	18.971,13	25.761,93	32.392,07	44.244,31
30	9.233,86	12.194,46	17.133,20	21.827,22	27.803,49	41.660,77	50.024,56
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante tomando valores de P ajustado a una recta <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	5.158,72	7.885,48	12.733,50	17.998,41	25.261,00	25.696,93	39.623,73
20	7.565,29	10.527,97	15.492,63	20.444,77	26.871,47	36.172,50	46.633,86
30	8.537,03	11.557,26	16.522,93	21.326,09	27.429,92	40.339,70	49.207,83

Tabla IV-2. Valores de la Corrección de Bagley (M01:100-0 – 185 °C).

$\gamma_{ap}$ [1/s]	100 [1/s]	200 [1/s]	500 [1/s]	1.000 [1/s]	2.000 [1/s]	5.000 [1/s]	10.000 [1/s]
<b>L/D</b>	<b>Presiones [bar]</b>						
10	3,48	4,38	6,32	7,95	9,99	13,61	17,16
20	4,15	6,32	10,37	14,09	20,63	26,87	34,28
30	6,87	12,12	22,38	27,93	36,15	48,67	57,01
<b>Ajuste presiones a una recta (<math>P = a \cdot L/D + b</math>)</b>							
a	0,17	0,39	0,80	1,00	1,31	1,75	1,99
b	1,45	-0,13	-3,04	-3,32	-3,90	-5,34	-3,70
e (diam.)	-8,55	0,34	3,78	3,32	2,98	3,05	1,86
<b>L/D</b>	<b>Esfuerzo cortante aparente <math>\tau_{ap}</math> [Pa]</b>						
10	8.700,00	10.950,00	15.800,00	19.875,00	24.975,00	34.025,00	42.900,00
20	5.187,50	7.900,00	12.962,50	17.612,50	25.787,50	33.587,50	42.850,00
30	5.720,83	10.095,83	18.650,00	23.270,83	30.125,00	40.558,33	47.504,17
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante corregido <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	4.690,66	10.593,90	11.464,52	14.916,52	19.234,92	26.076,58	36.185,66
20	3.634,29	7.769,42	10.901,26	15.102,37	22.439,33	29.145,56	39.212,06
30	4.452,30	9.983,97	16.562,25	20.949,52	27.399,48	36.817,54	44.737,14
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante tomando valores de P ajustado a una recta <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	4.231,25	9.039,89	9.057,94	12.510,17	17.668,91	23.349,49	34.215,77
20	4.231,25	9.349,12	13.690,53	17.851,66	24.208,66	32.233,30	41.349,20
30	4.231,25	9.454,48	15.580,45	19.987,38	26.783,03	35.740,83	44.004,01

Una vez se dispone del esfuerzo cortante corregido el siguiente paso es corregir el valor de la velocidad de cizalla. Esta corrección es necesaria ya que el SEBS en estado fundido no se comporta de manera Newtoniana y su perfil de velocidades no es parabólico. En la Figura IV-5 se representa el perfil de velocidades de un fluido viscoelástico frente a un perfil de un fluido Newtoniano. En la figura se observa que la velocidad de cizalla es más grande para un fluido no Newtoniano que para uno Newtoniano.

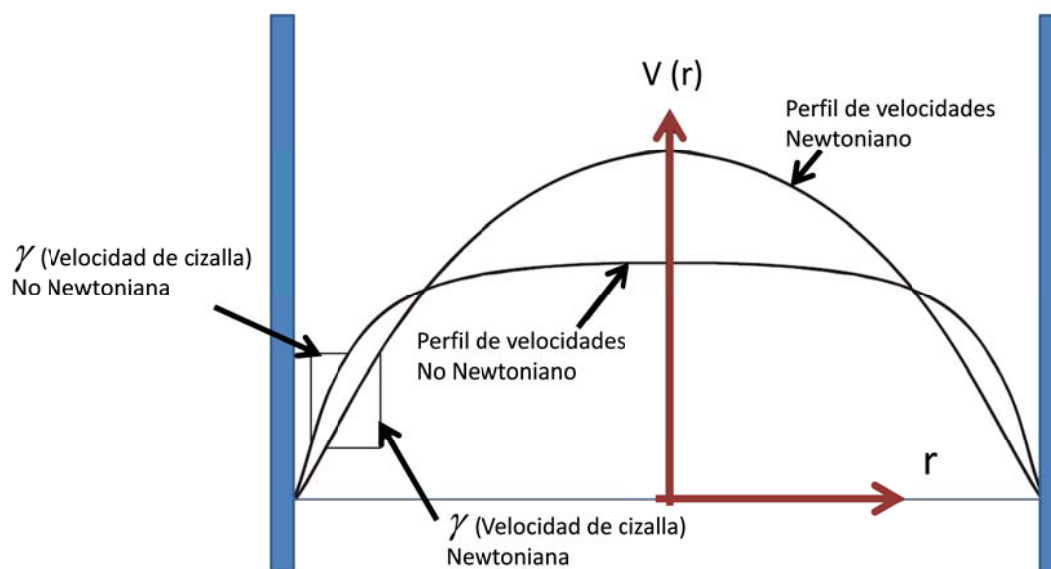


Figura IV-5. Perfil de velocidades para un fluido Newtoniano y para uno no Newtoniano

En la ecuación (III.5) se observa que para calcular la velocidad de cizalla corregida es necesario conocer la pendiente de la curva  $\log(\tau_{corr} - \log \gamma_{app})$ . Para poder calcular la pendiente de la curva se ha ajustado la misma a una ecuación de tercer grado, observando en la Tabla IV-3 que el ajuste es óptimo, ya que los valores ajustados y los reales son prácticamente iguales. Al tratarse de una curva, la pendiente no se mantiene constante, por lo que se ha dividido la curva en siete tramos y se ha calculado la pendiente en los puntos donde se conoce la velocidad de cizalla aparente.

Tabla IV-3. Ajuste de la velocidad de cizalla M01:100-0 175 °C (Corrección de Rabinowitch).

$\gamma_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\log \gamma_{ap}$ [1/s]	2,00	2,30	2,70	3,00	3,30	3,70	4,00
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	3,71	3,90	4,10	4,26	4,40	4,41	4,60
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	3,70	3,91	4,12	4,25	4,35	4,48	4,57
$n$ (pendiente)	0,77	0,61	0,46	0,38	0,33	0,31	0,34
$\gamma_{corr}$ [1/s]	107,43	231,38	648,51	1.415,92	3.033,49	7.778,73	14.945,75

**Tabla IV-4. Ajuste de la velocidad de cizalla M01:100-0 185 °C (Corrección de Rabinowitch).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\log \dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	2,00	2,30	2,70	3,00	3,30	3,70	4,00
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	3,63	3,96	3,96	4,10	4,25	4,37	4,53
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	3,66	3,86	4,03	4,12	4,21	4,36	4,54
n (pendiente)	0,80	0,54	0,33	0,28	0,31	0,49	0,73
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	106,32	242,79	751,83	1.650,01	3.100,92	6.281,43	10.906,92

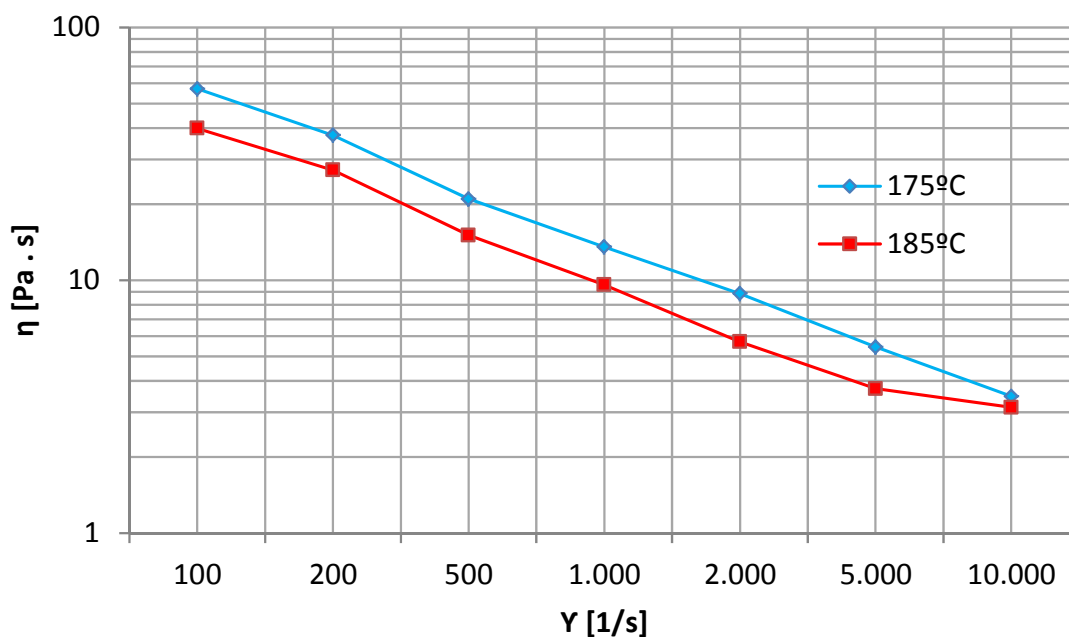
Una vez se dispone de los valores del esfuerzo cortante y de la velocidad de cizalla corregidos se calcula la viscosidad real con el cociente de estos según la expresión III.6. Los valores de las viscosidades reales se muestran en la Tabla IV-5 y Tabla IV-6 y gráficamente (Figura IV-6). Como es lógico el material presenta menos viscosidad a mayores temperaturas.

**Tabla IV-5. Valores de viscosidad real (M01:100-0 175 °C).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\tau_{corr}$ [Pa]	2,00	2,30	2,70	3,00	3,30	3,70	4,00
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	3,63	3,96	3,96	4,10	4,25	4,37	4,53
$\eta$ [Pa·s]	106,32	242,79	751,83	1.650,01	3.100,92	6.281,43	10.906,92

**Tabla IV-6. Valores de viscosidad real (M01:100-0 185 °C).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\tau_{corr}$ [Pa]	4.231,25	9.039,89	9.057,94	12.510,17	17.668,91	23.349,49	34.215,77
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	106,32	242,79	751,83	1.650,01	3.100,92	6.281,43	10.906,92
$\eta$ [Pa·s]	39,80	37,23	12,05	7,58	5,70	3,72	3,14



**Figura IV-6. Representación gráfica de la variación de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma$ ) para diferentes temperaturas, para la mezcla M01:100-0.**

El mismo procedimiento se ha seguido para el resto de materiales (mezclas de SEBS desde M01:90-10 hasta M11:0-100). Destacar lo analizado anteriormente para la mezcla M04:70-30, que, por motivos que más adelante serán analizados, es una mezcla de ambos materiales (SEBS TA-5 y SEBS TA-90), frente al material analizado, 100% SEBS TA-5.

Las siguientes gráficas (Figura IV-7 y Figura IV-8) muestran, para la mezcla M04:70-30, que para altas velocidades de cizalla la línea ajustada corta el eje de ordenadas en valores positivos y para velocidades de cizalla pequeñas, la recta ajustada corta el eje de ordenadas en valores negativos, lo que indicaría que en lugar de dificultarse la salida de material, esta se facilita. Como esto no es posible y los valores son muy pequeños se considera que no hay sobrepresión, al igual que se ha descrito previamente. Esto es válido para las dos temperaturas, 175 °C y 185 °C.

En la Tabla IV-7 y Tabla IV-8 se muestran los valores de las presiones medidas, los valores de la recta ajustada y los valores de los esfuerzos cortantes aparentes y corregidos.

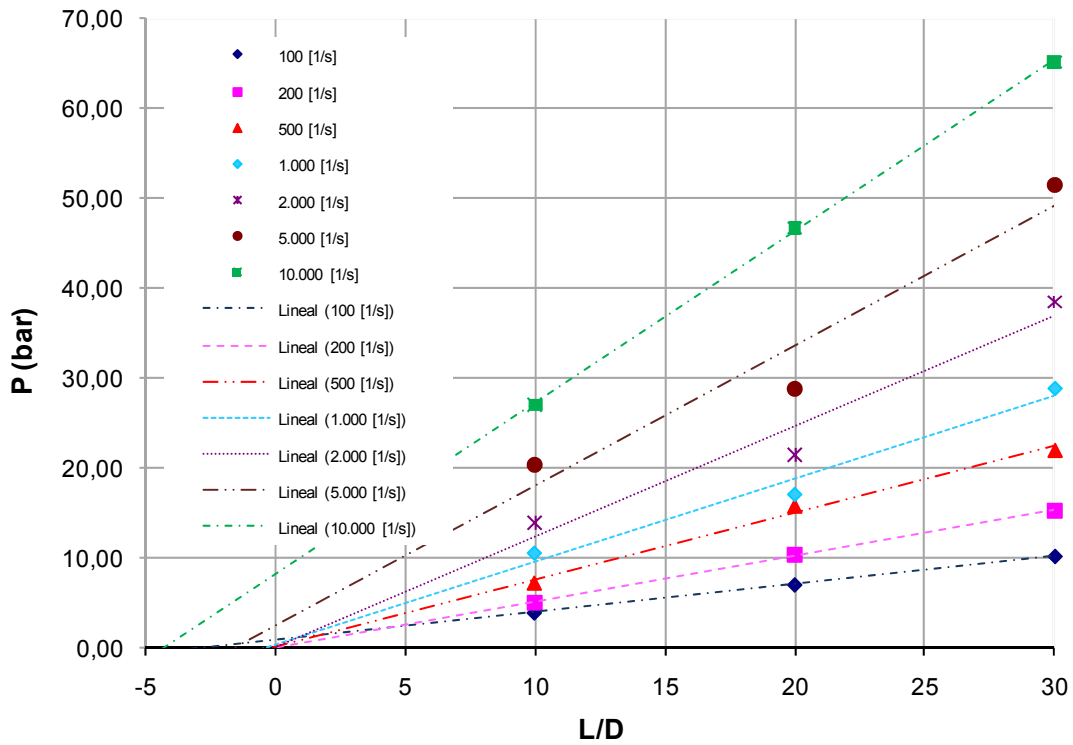


Figura IV-7. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M04:70-30 a 175 °C).

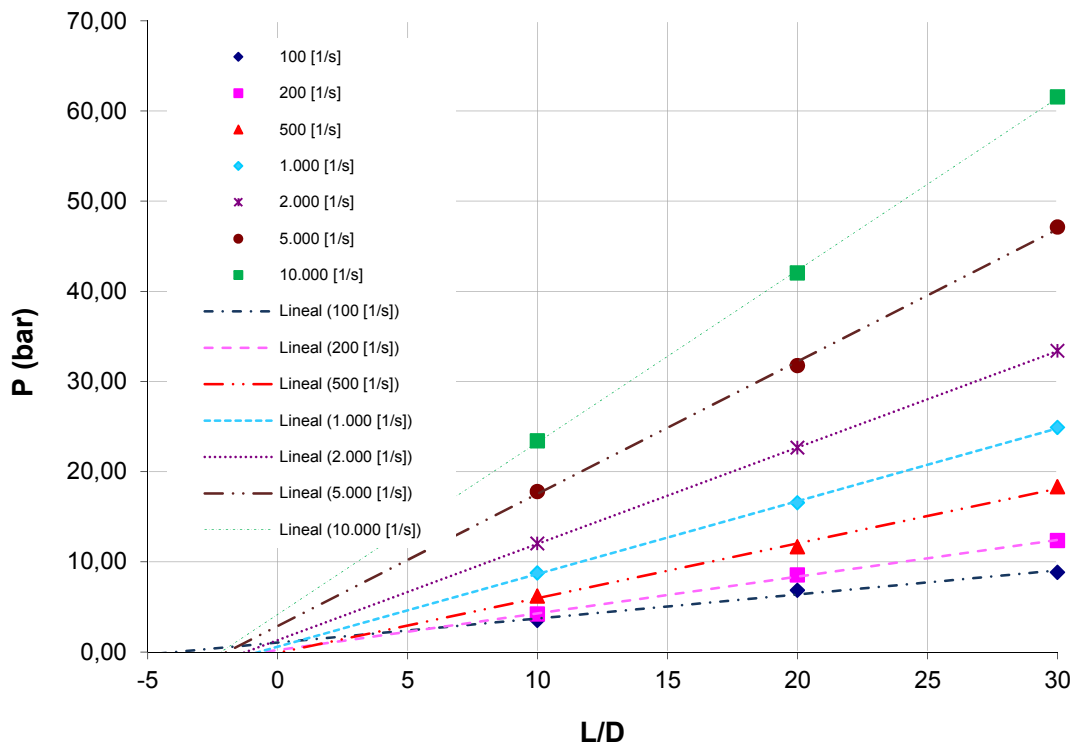


Figura IV-8. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M04:70-30 a 175 °C).

Tabla IV-7. Valores de la Corrección de Bagley (M04:70-30 – 175 °C).

$\gamma_{ap}$ [1/s]	100 [1/s]	200 [1/s]	500 [1/s]	1.000 [1/s]	2.000 [1/s]	5.000 [1/s]	10.000 [1/s]
<b>L/D</b>	<b>Presiones [bar]</b>						
<b>10</b>	4,03	5,12	7,23	10,51	14,02	20,43	27,07
<b>20</b>	7,12	10,43	15,85	17,08	21,52	28,92	46,79
<b>30</b>	10,26	15,33	22,10	28,94	38,55	51,54	65,21
<b>Ajuste presiones a una recta (<math>P = a \cdot L/D + b</math>)</b>							
<b>a</b>	0,31	0,51	0,74	0,92	1,23	1,56	1,91
<b>b</b>	0,91	0,08	0,19	0,41	0,16	2,52	8,22
<b>e (diam.)</b>	-2,93	-0,16	-0,25	-0,45	-0,13	-1,62	-4,31
<b>L/D</b>	<b>Esfuerzo cortante aparente <math>\tau_{ap}</math> [Pa]</b>						
<b>10</b>	10.083,33	12.791,67	18.066,67	26.275,00	35.041,67	51.075,00	67.675,00
<b>20</b>	8.900,00	13.037,50	19.812,50	21.345,83	26.895,83	36.154,17	58.487,50
<b>30</b>	8.550,00	12.773,61	18.412,50	24.113,89	32.122,22	42.951,39	54.337,50
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante corregido <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
<b>10</b>	7.800,52	12.594,33	17.619,00	25.143,95	34.581,15	43.954,50	47.288,80
<b>20</b>	7.763,95	12.936,16	19.563,96	20.876,29	26.717,93	33.445,16	48.116,08
<b>30</b>	7.790,08	12.707,24	18.257,87	23.757,66	31.980,26	40.750,88	47.510,27
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante tomando valores de P ajustado a una recta <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
<b>10</b>	7.783,33	12.764,58	18.585,42	23.033,33	30.662,50	38.889,58	47.668,75
<b>20</b>	7.783,33	12.764,58	18.585,42	23.033,33	30.662,50	38.889,58	47.668,75
<b>30</b>	7.783,33	12.764,58	18.585,42	23.033,33	30.662,50	38.889,58	47.668,75

Tabla IV-8. Valores de la Corrección de Bagley (M04:70-30 – 185 °C).

$\gamma_{ap}$ [1/s]	100 [1/s]	200 [1/s]	500 [1/s]	1.000 [1/s]	2.000 [1/s]	5.000 [1/s]	10.000 [1/s]
<b>L/D</b>	<b>Presiones [bar]</b>						
<b>10</b>	3,50	4,21	6,19	8,75	12,02	17,78	23,40
<b>20</b>	6,84	8,53	11,67	16,55	22,64	31,77	42,04
<b>30</b>	8,83	12,34	18,33	24,88	33,39	47,11	61,56
<b>Ajuste presiones a una recta (<math>P = a \cdot L/D + b</math>)</b>							
<b>a</b>	0,27	0,41	0,61	0,81	1,07	1,47	1,91
<b>b</b>	1,06	0,23	-0,08	0,60	1,31	2,89	4,17
<b>e (diam.)</b>	-3,98	-0,57	0,13	-0,74	-1,23	-1,97	-2,19
<b>L/D</b>	<b>Esfuerzo cortante aparente <math>\tau_{ap}</math> [Pa]</b>						
<b>10</b>	8.750,00	10.525,00	15.475,00	21.875,00	30.050,00	44.450,00	58.500,00
<b>20</b>	8.550,00	10.662,50	14.587,50	20.687,50	28.300,00	39.712,50	52.550,00
<b>30</b>	7.358,33	10.283,33	15.275,00	20.733,33	27.825,00	39.258,33	51.300,00
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante corregido <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
<b>10</b>	6.260,07	9.961,38	15.281,98	20.368,12	26.760,74	37.132,40	48.000,86
<b>20</b>	7.131,69	10.369,15	14.495,95	19.949,54	26.661,47	36.150,45	47.369,48
<b>30</b>	6.496,95	10.092,98	15.210,96	20.234,34	26.729,84	36.838,44	47.813,92
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante tomando valores de P ajustado a una recta <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
<b>10</b>	6.662,50	10.162,50	14.796,45	20.162,50	26.712,50	36.662,50	47.700,00
<b>20</b>	6.662,50	10.162,50	14.984,54	20.162,50	26.712,50	36.662,50	47.700,00
<b>30</b>	6.662,50	10.162,50	15.047,76	20.162,50	26.712,50	36.662,50	47.700,00

Igual que se ha procedido con la mezcla M01:100-0, se calcula la pendiente de la curva mediante el ajuste a una ecuación de tercer grado, observando en la Tabla IV-9 y Tabla IV-10 que el ajuste es óptimo. Siguiendo el mismo procedimiento ante un comportamiento con forma de curva, se ha dividido la misma en siete tramos y se ha calculado la pendiente en los puntos donde se conoce la velocidad de cizalla aparente.

**Tabla IV-9. Ajuste de la velocidad de cizalla M04:70-30 175 °C (Corrección de Rabinowitch).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\log \dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	2,00	2,30	2,70	3,00	3,30	3,70	4,00
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	3,89	4,11	4,27	4,36	4,49	4,59	4,68
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	3,90	4,09	4,27	4,38	4,47	4,59	4,68
n (pendiente)	0,71	0,55	0,40	0,32	0,29	0,30	0,34
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	110,23	240,83	690,06	1.523,19	3.242,90	7.981,54	14.751,62

**Tabla IV-10. Ajuste de la velocidad de cizalla M04:70-30 185 °C (Corrección de Rabinowitch).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\log \dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	2,00	2,30	2,70	3,00	3,30	3,70	4,00
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	3,82	4,01	4,17	4,30	4,43	4,56	4,68
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	3,83	3,99	4,18	4,31	4,42	4,57	4,68
n (pendiente)	0,59	0,51	0,43	0,39	0,37	0,37	0,39
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	117,04	247,41	663,71	1.386,56	2.850,57	7.150,38	13.973,57

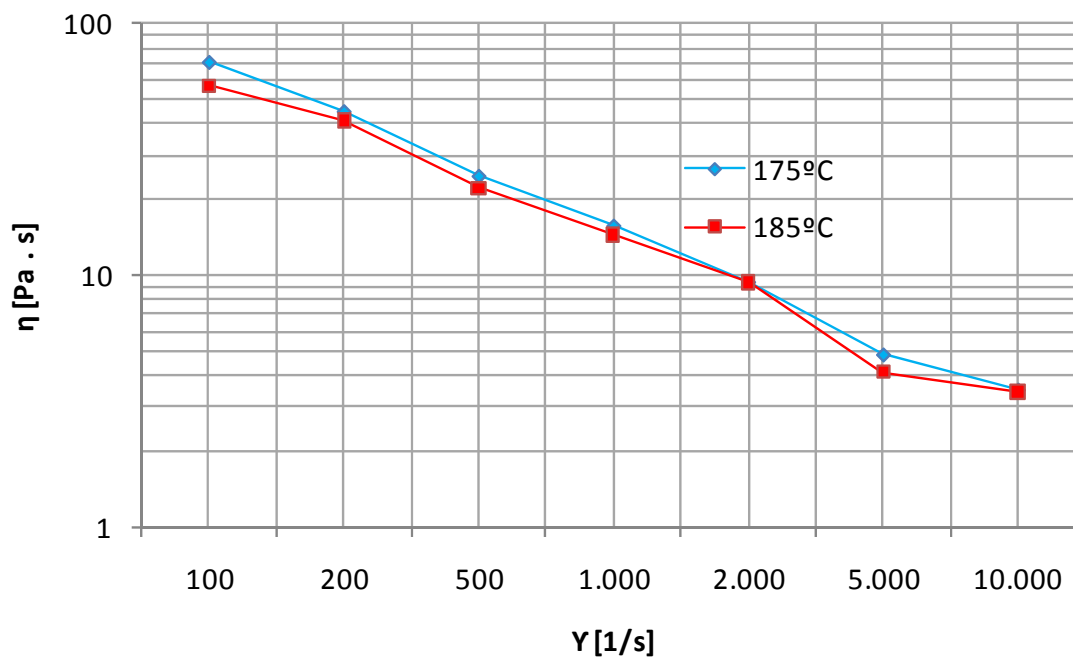
Tabla IV-12. Como es lógico el material presenta menos viscosidad a mayores temperaturas (Figura IV-9).

**Tabla IV-11. Valores de viscosidad real (M04:70-30 175 °C).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\tau_{corr}$ [Pa]	7.783,33	12.764,58	18.585,42	23.033,33	30.662,50	38.889,58	47.668,75
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	110,23	240,83	690,06	1.523,19	3.242,90	7.981,54	14.751,62
$\eta$ [Pa·s]	70,61	45,00	26,93	15,12	9,46	4,87	3,23

**Tabla IV-12. Valores de viscosidad real (M04:70-30 185 °C).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\tau_{corr}$ [Pa]	6.662,50	10.162,50	15.047,76	20.162,50	26.712,50	36.662,50	47.700,00
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	117,04	247,41	663,71	1.386,56	2.850,57	7.150,38	13.973,57
$\eta$ [Pa·s]	56,92	41,08	22,67	14,54	9,37	5,13	3,45



**Figura IV-9. Representación gráfica de la variación de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma$ ) para diferentes temperaturas, para la mezcla M04:70-30.**

De la misma manera se ha realizado la caracterización reológica de la familia de mezclas a las dos temperaturas, 175 °C y a 185 °C.

En la Tabla IV-13 y en la Tabla IV-14 se muestran los valores de viscosidad real obtenidos tras haber sido corregidos, a 175 °C y a 185 °C.

**Tabla IV-13. Valores de viscosidad real ( $\eta$  [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 175 °C.**

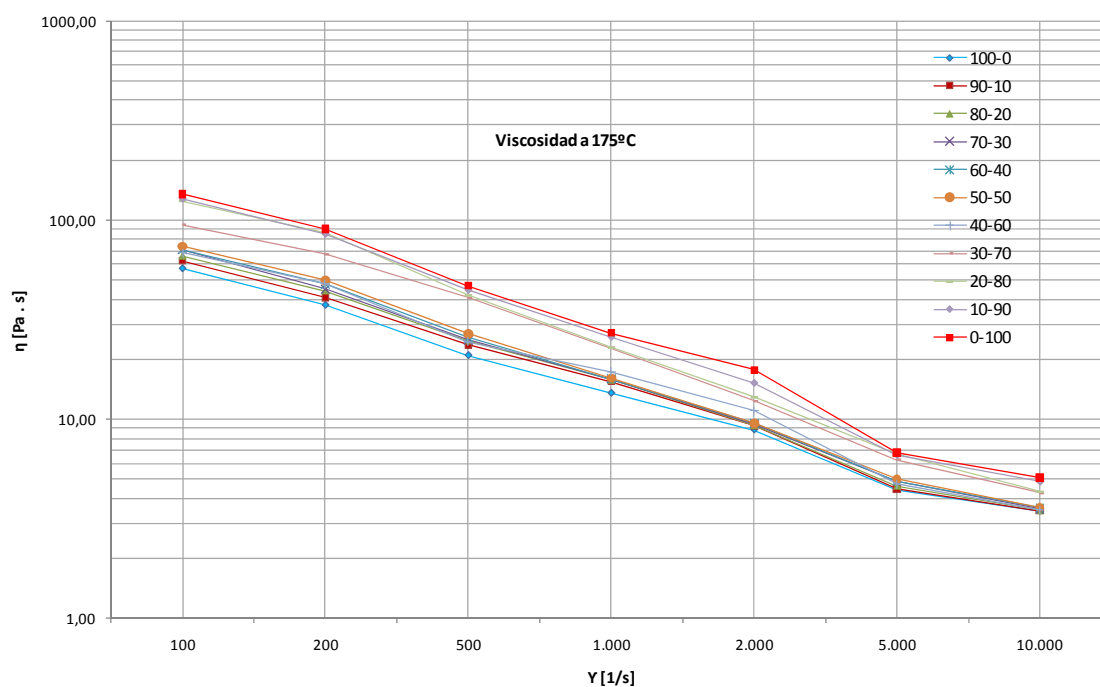
	$\gamma_{app}$ [1/s]						
	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
M01:100-0	57,16	37,43	20,93	13,53	8,85	4,44	3,41
M02:90-10	62,44	41,00	23,65	15,50	9,26	4,48	3,47
M03:80-20	66,15	44,26	24,87	15,78	9,33	4,63	3,49
M04:70-30	70,61	45,00	24,93	15,82	9,46	4,87	3,53
M05:60-40	71,10	47,64	25,72	15,93	9,52	4,88	3,59
M06:50-50	73,67	49,86	26,81	16,07	9,54	4,99	3,61
M07:40-60	86,34	53,25	32,77	20,14	11,80	5,69	3,64
M08:30-70	94,26	67,29	40,69	22,80	12,34	6,27	4,28
M09:20-80	124,65	86,52	41,83	22,93	12,94	6,73	4,33
M10:10-90	128,09	85,17	44,57	25,89	15,21	6,61	4,85
M11:0-100	134,75	90,16	46,84	27,08	17,71	6,79	5,08



**Tabla IV-14. Valores de viscosidad real ( $\eta$  [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 185 °C.**

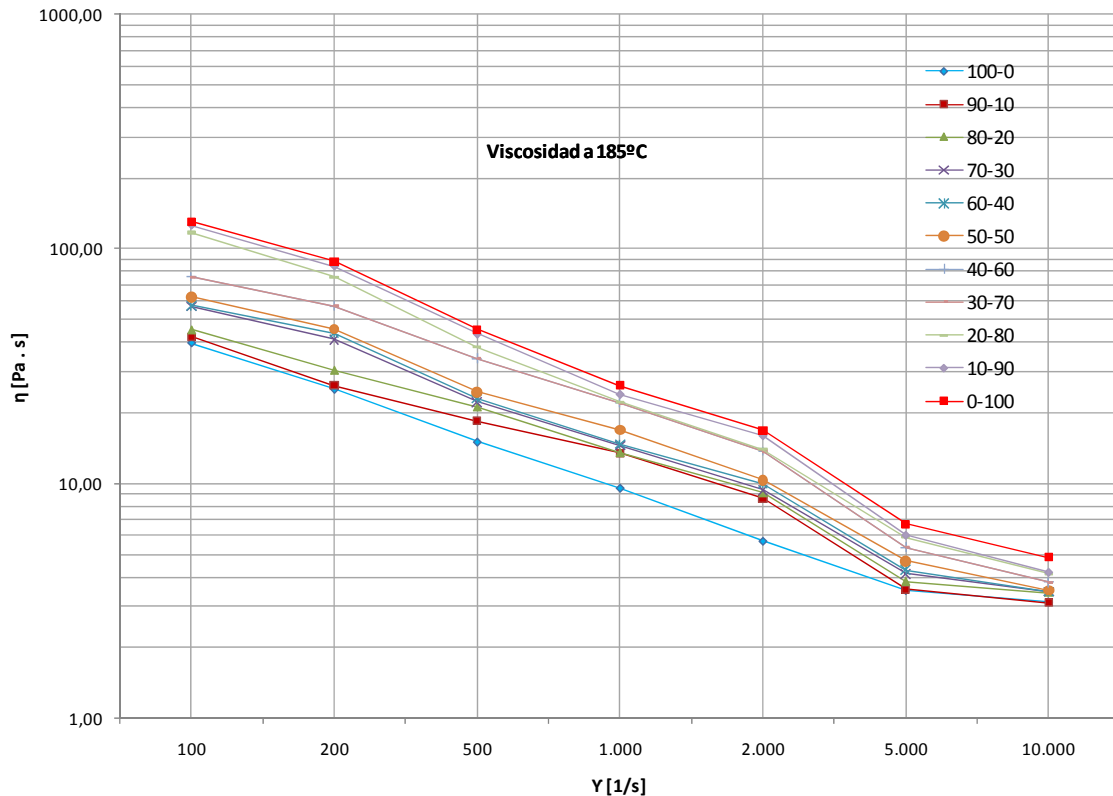
	$\dot{\gamma}_{app}$ [1/s]						
	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
M01:100-0	39,80	25,23	15,05	9,58	5,70	3,52	3,14
M02:90-10	42,28	26,14	18,48	13,45	8,63	3,54	3,10
M03:80-20	45,30	30,47	21,24	13,55	9,13	3,82	3,43
M04:70-30	56,92	41,08	22,29	14,54	9,37	4,13	3,45
M05:60-40	57,27	43,72	23,01	14,70	9,99	4,28	3,46
M06:50-50	62,32	45,56	24,47	16,91	10,32	4,68	3,51
M07:40-60	68,45	47,79	24,52	17,32	11,03	4,72	3,51
M08:30-70	76,05	57,04	34,08	22,02	13,72	5,36	3,79
M09:20-80	117,21	75,77	38,03	22,24	13,94	5,90	4,12
M10:10-90	126,30	84,50	43,38	24,01	16,03	6,05	4,21
M11:0-100	130,31	88,22	45,23	26,14	16,85	6,73	4,86

En la Figura IV-10 se muestran los resultados experimentales obtenidos al caracterizar reológicamente las diferentes mezclas a 175 °C. Las curvas nos muestran el comportamiento de la viscosidad del SEBS virgen frente a la velocidad de cizalla para todas las composiciones estudiadas. Se observa que se trata de polímeros de alta fluidez ya que la mezcla 11 (M11:0-100) es la composición que presenta una viscosidad más elevada alcanzado como máximo valores de 134 Pa·s para velocidades de cizalla muy bajas. La mezcla 11 corresponde al SEBS TA-90 puro, que es el material de mayor dureza. Se alcanzan los valores más bajos de viscosidad cuando se analiza el SEBS TA-5 sin ningún porcentaje del primer componente (Mezcla 1 – M01:100-0) con 57 Pa·s de valor de viscosidad. Para todas las curvas se observa claramente un acusado comportamiento pseudoplástico ya que la velocidad de cizalla influye negativamente sobre la viscosidad. Se aprecia un aumento de los valores de viscosidad a medida que se incrementa el porcentaje del otro material estudiado (SEBS TA-90). Este hecho es coherente con la naturaleza de los dos grados de SEBS empleados en la preparación de las mezclas en tanto en cuanto la dureza es indicativa de la mayor o menor viscosidad. Como se ha descrito previamente, a medida que aumenta la dureza, disminuye la movilidad de las cadenas poliméricas y, en consecuencia, mayor es la viscosidad. Además el comportamiento de la viscosidad en las mezclas sigue una tendencia proporcional al contenido de cada uno de los componentes con durezas extremas.



**Figura IV-10. Representación gráfica de las curvas de variación de la viscosidad real ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma$ ) para diferentes mezclas de dos grados de SEBS con durezas extremas a 175 °C**

En la Figura IV-11, donde se muestran los resultados experimentales obtenidos al caracterizar reológicamente las diferentes mezclas a 185 °C, se observa el mismo comportamiento. Para la mezcla 11 (M11:0-100) se presenta una viscosidad más elevada alcanzándose los valores de 130 Pa·s para el valor de velocidad de cizalla bajo y de 5 Pa·s para valores de velocidad de cizalla altos. Para la mezcla 10 (M10:90-10) los valores han oscilado entre 125 y 4 Pa·s. En la mezcla 9 (M09:30-70) los valores obtenidos han sido de 76 Pa·s respectivamente en valores de velocidad de cizalla bajos y de 3 Pa·s en valores de velocidad de cizalla de 10.000 s<sup>-1</sup>. En la mezcla 6 (M06:50-50) los valores a los que se ha llegado han sido de 62 Pa·s en escalas bajas de velocidad de cizalla y 3 Pa·s para valores de velocidad de cizalla cercanos a los 10000. En la mezcla 3 (M03:70-30) los valores alcanzados han sido de 57 Pa·s en escalas bajas de velocidad de cizalla y 3 Pa·s para valores de velocidad de cizalla cercanos a los 10.000. La mezcla 1 (M01:100-0) presenta los valores de viscosidad más bajos, alcanzándose los valores de 40 Pa·s para el valor de velocidad de cizalla bajo y de 3 Pa·s para valores de velocidad de cizalla altos.



**Figura IV-11. Representación gráfica de las curvas de variación de la viscosidad real ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma$ ) para diferentes mezclas de dos grados de SEBS con durezas extremas a 185 °C**

Se puede observar que los valores encontrados sugieren un comportamiento relacionado con respecto a los cambios de viscosidad. Las variaciones de porcentaje empleadas en las mezclas de SEBS TA-5 y SEBS TA-90 respectivamente ofrecen resultados dentro de lo esperado: incrementos de viscosidad conforme se incorpora mayor porcentaje de SEBS TA-90 (más duro), obteniendo una gama de viscosidades intermedias función del porcentaje de ambos materiales incorporado.

### 1.1.2. Determinación de los parámetros independientes del modelo de Cross-WLF.

El modelo de Cross-WLF ha sido seleccionado porque permite evaluar la viscosidad del material en las fases de llenado y compactación.

El enfoque del modelo de Cross ha sido seleccionado para ajustar con precisión la sensibilidad a la temperatura y a la presión de la viscosidad del material a velocidad de cizalla nula. A su vez, la expresión de Williams-Landel-Ferry <sup>[Williams, 1995]</sup> permite determinar la viscosidad del material bajo condiciones de cizalla nula.

De acuerdo con el modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF), los parámetros  $D_2$  y  $D_3$  reflejan el comportamiento del material con respecto al fenómeno de

transición vítrea, por lo que pueden ser asociados directamente a los valores de temperatura de transición vítrea y de variación de la temperatura de transición con la presión.

La expresión general del modelo de Cross se muestra en la siguiente ecuación:

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

Donde

- |                 |  |
|-----------------|--|
| $\eta_0$ [Pa·s] | Viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.  |
| $\tau^*$ [Pa]   | Constante del modelo que muestra la tensión de cizalla a partir de la cual se inicial el comportamiento pseudoplástico del material. |
| $n$ [-]         | Constante del modelo que simboliza la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material (forma 1-n).                          |

Por otra parte, en el estudio del modelo WLF, se ha deducido que el parámetro  $\tilde{A}_2$  en el caso de los polímeros presenta un valor prácticamente constante, por lo que puede ser considerado como una constante del modelo.

En este sentido, se propone la diferenciación entre parámetros de modelo siguiente:

- Parámetros independientes,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $\tilde{A}_2$ , relacionados con el comportamiento intrínseco del material y, o bien, dependientes básicamente del SEBS como material genérico, o bien, completamente independientes.
- Parámetros dependientes,  $n$ ,  $\tau^*$ ,  $D_1$ ,  $A_1$ , cuyos valores son particulares de cada grado de SEBS.

La determinación de la viscosidad del material con cizalla nula se lleva a cabo con la expresión de Williams-Landel-Ferry <sup>[Williams, 1955]</sup>:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases}$$

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

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

Donde

$\tilde{T}$  [K] Temperatura de transición vítrea del material. Función de la presión.

$D_1$  [Pa·s] Constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición vítrea del material y presión atmosférica.

$D_2$  [K] Constante del modelo que marca la temperatura de transición vítrea del material a presión atmosférica.

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

$A_1$ [-],  $\tilde{A}_2$  [K] Constantes del modelo.

En consecuencia, y de acuerdo con lo señalado con anterioridad, se adoptan los siguientes valores para los parámetros independientes del SEBS <sup>[Reig, 2005]</sup>:

$$\tilde{A}_2 \text{ [K]} = 51,6 \text{ K}$$

$$D_2 = \tilde{T}_m = 100^\circ\text{C} = 373,5 \text{ }^\circ\text{K}$$

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

Con lo que el modelo WLF del SEBS queda como sigue:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases}$$

$$A_2 = 51.6 + 0 \cdot p$$

$$\tilde{T} = 373.5 + 0 \cdot p$$

### 1.1.3. Modelización matemática

Una vez se tienen los datos experimentales de la reología de todas las mezclas propuestas de SEBS, se ha aplicado el modelo de Reig <sup>[Reig, 2005]</sup> para determinar los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF. Para la determinación de estos parámetros se han utilizado todas las mediciones realizadas, tanto las de 175 °C como las de 185 °C, para las diferentes mezclas de SEBS.

En este apartado se propone un modelo que permita predecir los valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF de una mezcla de dos polímeros miscibles con viscosidades parecidas, a partir de los parámetros de los componentes de la mezcla y variando únicamente la temperatura. De esta forma se puede estudiar el comportamiento de una mezcla antes de mezclar los componentes y sin necesidad de caracterizarlo experimentalmente.

Este modelo se plantea como consecuencia del análisis realizado en el apartado anterior. Los parámetros independientes del modelo de Cross-WLF ( $D_2$ ,  $D_3$ ,  $\tilde{A}_2$ ) se mantienen constantes tal y como se propone en el apartado 1.1.2 del presente capítulo.

Para la determinación de los parámetros dependientes del modelo ( $n$ ,  $\tau^*$ ,  $D_1$ ,  $A_1$ ) se ha aplicado el criterio de minimización de la función Chi Cuadrado:

$$\text{mínimo } \sum \left( \frac{(X_{i \text{ medido}} - X_{i \text{ estimado}})^2}{X_{i \text{ estimado}}} \right) \quad (\text{IV.1})$$

La resolución de iteración de la función de Chi-Cuadrado se ha realizado utilizando el software de análisis matemático Mathcad<sup>®</sup> 14. De este modo se garantiza un valor de correlación entre los datos estimados y reales próximo a la unidad, así como una minimización en la probabilidad del Test Chi-Cuadrado. La ecuación del modelo se simplifica eliminando aquellos parámetros e iteraciones de parámetros no significativos.

El parámetro  $A_1$  es una constante del modelo de WLF que indica la sensibilidad del modelo a la temperatura, por lo tanto polímeros con valores altos de  $A_1$  muestran mayor sensibilidad a la temperatura.

Para valores bajos de  $A_1$  el material es menos sensible a cambios de temperatura.

El parámetro  $D_1$  indica la viscosidad del polímero, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición vítrea del material y a presión atmosférica. Por lo tanto, es un parámetro que en el proceso de inyección afecta a la fase de compactación, que es donde se trabaja a velocidades de cizalla muy bajas.

Por otro lado, este parámetro representa la viscosidad cuando el sistema se encuentra en la temperatura de transición vítrea del material, es decir, unas condiciones puntuales difíciles de cuantificar cuando se producen.

El valor de  $\eta_0$  muestra la viscosidad del polímero en condiciones de cizalla nula. Este parámetro no se ha medido experimentalmente, se ha calculado aplicando la ecuación de Williams-Landel-Ferry.

El parámetro  $\eta_0$  se ha utilizado para estudiar los efectos del reprocesado en la fase de compactación, donde el polímero está sometido a bajas velocidades de cizalla.

El parámetro  $\tau$  del modelo de Cross es una constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del polímero.

Para facilitar la procesabilidad en inyección interesa adelantar el comportamiento pseudoplástico del material a tensiones de cizallas más bajas, y por tanto a velocidades de cizallas más bajas, para poder obtener valores de viscosidad más bajos sin variar las condiciones de procesado.

El parámetro  $\tau$  afecta a la fase de llenado del polímero que es cuando el mismo alcanza altas velocidades de cizalla.

El parámetro  $n$  del modelo de Cross es una constante del modelo que simboliza, con la forma  $(1-n)$ , la pendiente del comportamiento pseudoplástico del polímero. Por lo tanto, es un indicador de cómo influye la velocidad de cizalla sobre la viscosidad en la zona pseudoplástica del plástico.

El valor de  $n$  se encuentra en el intervalo entre 0 y 1. Si  $n$  toma valor uno, indica un comportamiento newtoniano, a medida que el valor de  $n$  decrece el polímero se comporta más pseudoplásticamente.

Desde el punto de vista de la procesabilidad interesa que un polímero se comporte pseudoplásticamente, es decir que tenga valores de  $n$  bajos, y por tanto altas pendientes que provoca que se pueda obtener valores de viscosidad más bajos para una misma velocidad de cizalla.

En la Tabla IV-15 se muestran los valores obtenidos por el modelo para los parámetros dependientes de la mezcla M01:100-0.

**Tabla IV-15. Valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para la mezcla M01:100-0.**

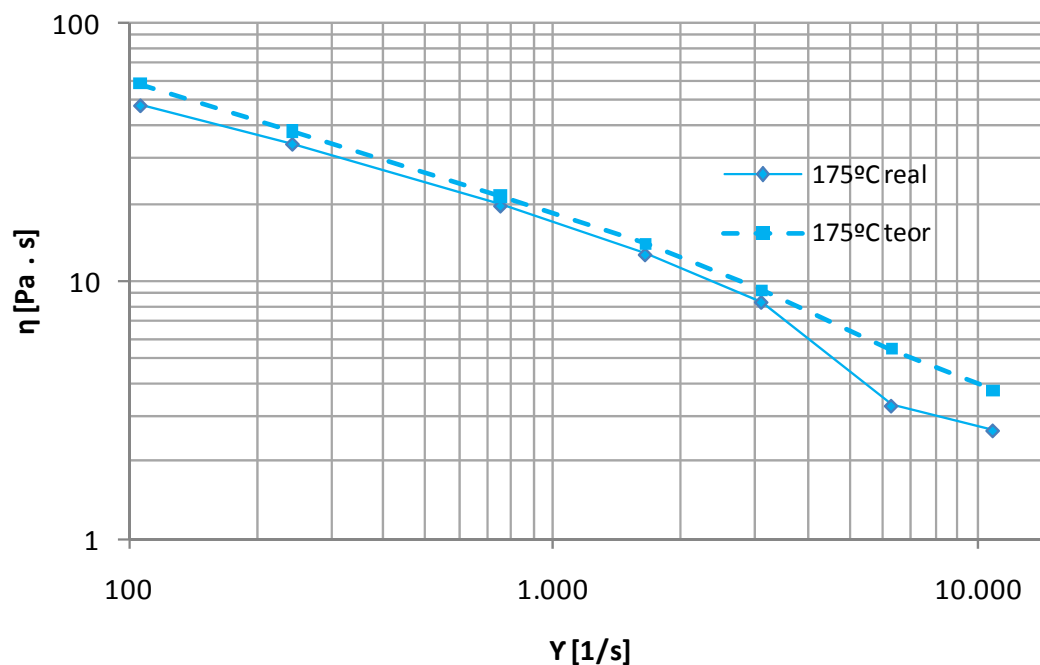
<b>Parámetro dependiente</b>	<b>Valor</b>
$D_1$ [Pa·s]	1,11E+13
$A_1$ [-]	26,71414
$\tau^*$ [Pa]	1,71471
$n$ [-]	0,44591

En la Tabla IV-16 se calcula la viscosidad resultante del modelo para un amplio intervalo de velocidades de cizalla, y para dos temperaturas distintas.

**Tabla IV-16. Viscosidad real y teórica a 175 °C y 185 °C para diferentes velocidades de cizalla correspondientes a la mezcla M01:100-0.**

175 °C			185 °C		
Velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ [1/s]	Viscosidad real $\eta$ [Pa·s]	Viscosidad teórica $\eta_t$ [Pa·s]	Velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ [1/s]	Viscosidad real $\eta$ [Pa·s]	Viscosidad teórica $\eta_t$ [Pa·s]
107,43	57,16	57,99	106,32	39,8	40,79
231,38	37,43	38,06	242,79	25,23	25,76
648,51	20,93	21,28	751,83	15,05	13,95
1.415,92	13,53	14,00	1.650,01	9,58	8,90
3.033,49	8,85	9,21	3.100,92	5,7	6,37
7.778,73	4,44	5,47	6.281,43	3,52	4,22
14.945,75	3,47	3,77	10.906,92	3,14	3,14

Para validar la bondad del modelo propuesto se compara los valores de viscosidad obtenidos por el modelo teórico con las viscosidades de la mezcla M01:100-0 empleadas en los ensayos (Figura IV-12 y Figura IV-13).



**Figura IV-12. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M01:100-0 a 175 °C.**



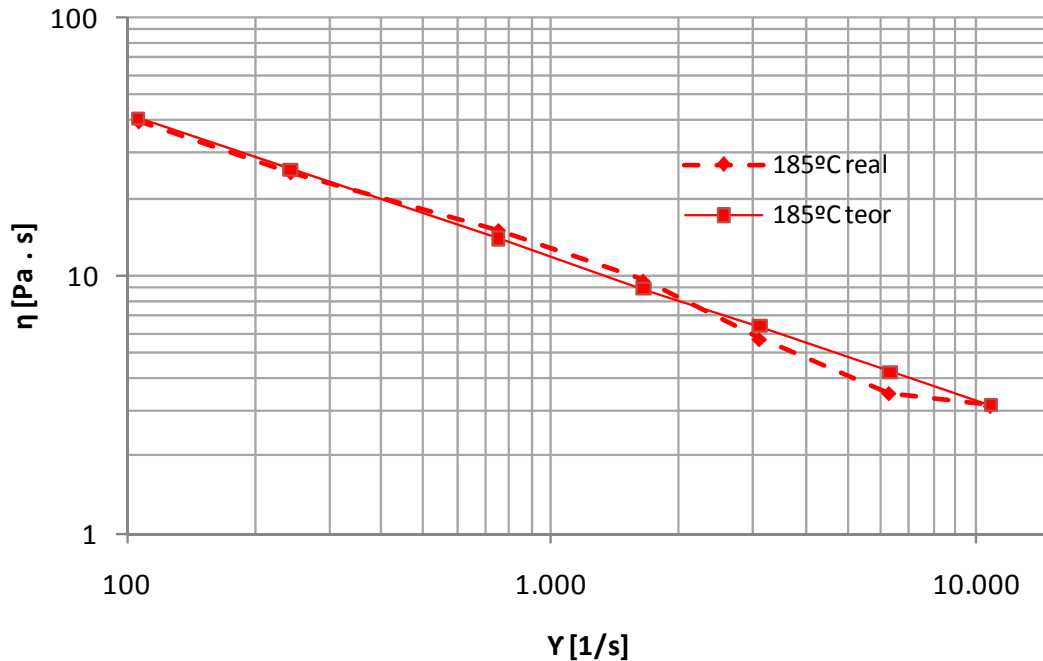


Figura IV-13. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M01:100-0 a 185 °C.

Como puede apreciarse, la correspondencia del modelo teórico es bastante ajustada a los valores obtenidos experimentalmente, destacando una cierta desviación en valores de velocidad de cizalla elevados.

Se ha seguido el mismo procedimiento para el resto de materiales (mezclas de SEBS desde M01:90-10 hasta M11:0-100). Destacar nuevamente lo analizado con anterioridad para la mezcla M04:70-30, mezcla de ambos materiales (SEBS TA-5 y SEBS TA-90), frente al material analizado, 100% SEBS TA-5.

En la Tabla IV-17 se muestran los valores obtenidos por el modelo para los parámetros dependientes de la mezcla M04:70-30.

Tabla IV-17. Valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para la mezcla M04:70-30.

Parámetro dependiente	Valor
$D_1$ [Pa·s]	3,42E+12
$A_1$ [-]	10,98822
$\tau^*$ [Pa]	0,03179
$n$ [-]	0,40713

En la Tabla IV-18 se calcula la viscosidad resultante del modelo para un amplio intervalo de velocidades de cizalla, y para dos temperaturas distintas.

Tabla IV-18. Viscosidad real y teórica a 175 °C y 185 °C para M04:70-30.

175°C			185°C		
Velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ [1/s]	Viscosidad real $\eta$ [Pa·s]	Viscosidad teórica $\eta_t$ [Pa·s]	Velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ [1/s]	Viscosidad real $\eta$ [Pa·s]	Viscosidad teórica $\eta_t$ [Pa·s]
107,43	48,02	57,99	106,32	39,80	40,79
231,38	34,08	38,06	242,79	25,23	25,76
648,51	19,64	21,28	751,83	15,05	13,95
1.415,92	12,71	14,00	1.650,01	9,58	8,90
3.033,49	8,33	9,21	3.100,92	5,70	6,37
7.778,73	3,30	5,47	6.281,43	3,52	4,22
14.945,75	2,65	3,77	10.906,92	3,14	3,14

Para validar la bondad del modelo propuesto se compara los valores de viscosidad obtenidos por el modelo teórico con las viscosidades de la mezcla M04:70-30 empleada en los ensayos (Figura IV-14 y Figura IV-15).

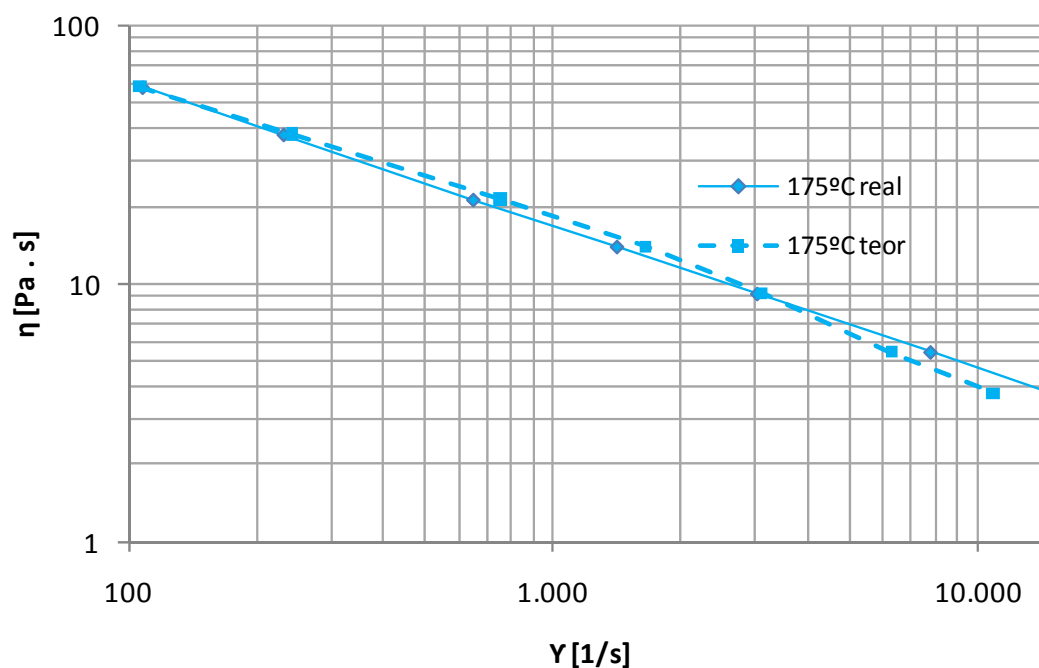


Figura IV-14. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M04:70-30 A 175 °C.

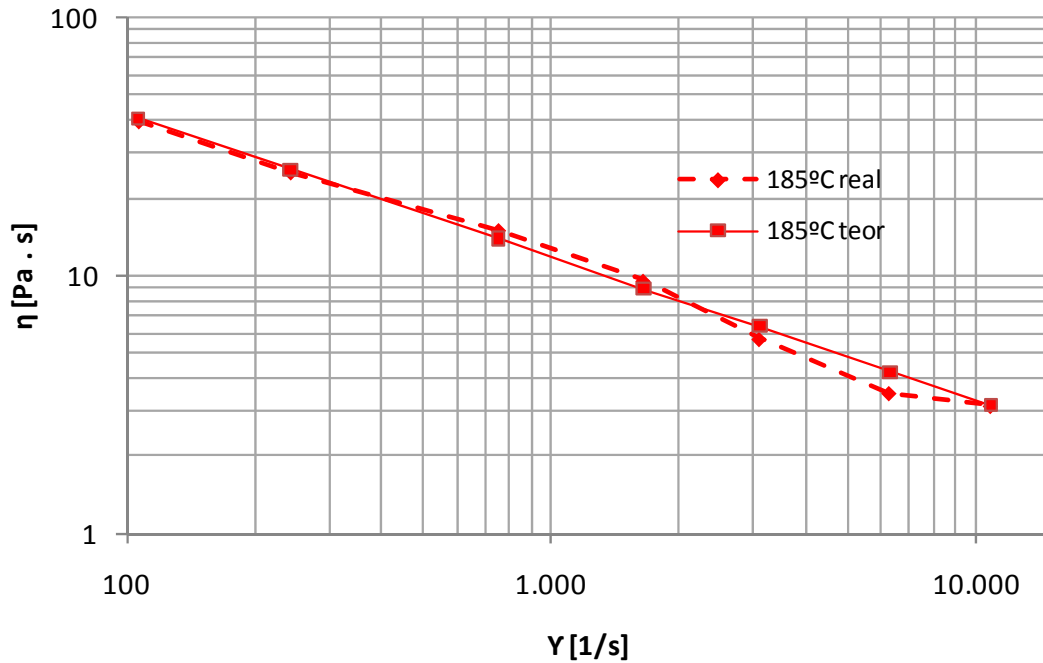


Figura IV-15. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M04:70-30 a 185 °C.

Como puede apreciarse, la correspondencia del modelo teórico es bastante ajustada a los valores obtenidos experimentalmente, destacando una cierta desviación en valores de velocidad de cizalla elevados.

De igual manera, se han calculado los parámetros dependientes para la familia de mezclas. En la Tabla IV-19 se muestran los valores de todos los parámetros (dependientes e independientes) para la familia de mezclas.

Tabla IV-19. Valores de los parámetros del modelo Cross-WLF para el conjunto de mezclas.

Mezcla	n [-]	$\tau^*$ [Pa]	$D_1$ [Pa·s]	$D_2$ [K]	$D_3$ [K/Pa]	$A_1$ [-]	$\tilde{A}_2$ [K]
M01:100-0	0,45	1,71	1,11E+13	373,15	0	26,71	51,60
M02:90-10	0,37	1,31	1,51E+11	373,15	0	33,1	51,60
M03:80-20	0,46	1,36	6,52E+12	373,15	0	26,09	51,60
M04:70-30	0,41	0,03	3,42E+12	373,15	0	10,99	51,60
M05:60-40	0,44	0,11	1,17E+13	373,15	0	19,82	51,60
M06:50-50	0,41	0,02	5,70E+10	373,15	0	2,47	51,60
M07:40-60	0,40	0,54	8,00E+11	373,15	0	14,13	51,60
M08:30-70	0,48	0,02	7,83E+11	373,15	0	14,17	51,60
M09:20-80	0,37	0,92	7,01E+11	373,15	0	9,98	51,60
M10:10-90	0,36	0,85	1,74E+12	373,15	0	8,94	51,60
M11:0-100	0,36	0,37	7,70E+11	373,15	0	6,18	51,60

Estos valores permiten desarrollar curvas teóricas de previsión de comportamiento para cada mezcla, que una vez introducidos en el software de simulación Moldflow® permiten simular el comportamiento del material en el llenado de la cavidad del molde.

El factor “n” representa la pendiente del comportamiento pseudoplástico, mostrando la influencia de la velocidad de cizalla en la viscosidad de la mezcla (variaciones entre 0=fluido newtoniano y 1=pseudoplástico). La tendencia para las mezclas es decreciente conforme aumenta el porcentaje de SEBS TA-90, el de mayor dureza, siendo el valor de n para la muestra más viscosa, M11:0-100, de 0,36.

$\tau^*$  indica una tendencia decreciente como consecuencia del aumento de la viscosidad con el aumento de porcentaje en peso del SEBS de mayor dureza. El mayor valor de n se logra en la primera mezcla (100% % SEBS TA-5 - 0% SEBS TA-90). Conforme aumenta el porcentaje de SEBS de mayor dureza se sobrepasa la zona de transición pseudoplástica en el material.

Los valores de  $D_1$ , parámetro que indica la viscosidad del material bajo condiciones de cizalla nula a la temperatura de transición vítrea y a presión atmosférica, muestran una tendencia decreciente conforme aumenta el porcentaje en peso de SEBS más duro en las mezclas. Este parámetro afecta a la fase de compactación, en la que se trabaja a bajas velocidades de cizalla. Igualmente, este parámetro representa la viscosidad del material a la temperatura de transición vítrea, condiciones difíciles de cuantificar cuando ocurren. Permite calcular la viscosidad del SEBS a velocidad de cizalla nula ( $\eta_0$ ). Desde un punto de vista industrial, es interesante mejorar la procesabilidad en la inyección y esto se consigue con valores bajos de viscosidad ( $D_1$ ) para facilitar el flujo de material en la fase de compactación. Para ese sistema de mezclas se han obtenido valores de  $\eta_0$  entre 2,1 E+12 Pa·s para 175 °C y 1,06+E9 Pa·s para 185 °C.

En este caso, los valores de  $A_1$  tienen una tendencia decreciente conforme nos acercamos a la mezcla M11:0-100, cuantificando la variación de la viscosidad con la temperatura.

## 1.2. PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS.

Para el proceso de inyección de las mezclas de SEBS se ha empleado la geometría descrita en el capítulo III.2.3.1.

En todos los ensayos se trabaja con mezclas de SEBS TA-5 y SEBS TA-90 en diferentes porcentajes en peso, siendo la única diferencia entre ellas su comportamiento reológico en estado fundido.

El ajuste de los movimientos del grupo de inyección se mantiene constante para todas las mezclas y para todas las combinaciones de los parámetros de inyección.

Los ajustes de la máquina de inyección aplicados en el desarrollo experimental del estudio han sido detallados en el capítulo III.2.2.2.

En la Figura IV-16 se observa que el husillo está configurado en cuatro zonas, calentando cuatro resistencias (una por zona) que se programan independientemente, aparte de otra resistencia existente en la boquilla.

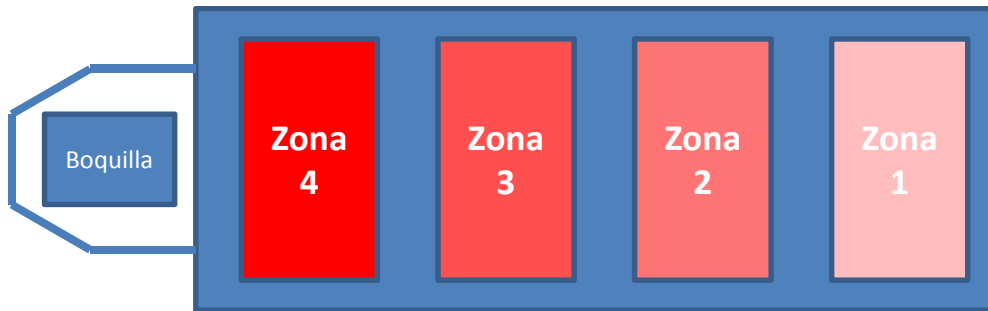


Figura IV-16. Esquema de resistencias en el husillo de la máquina de inyección

En la Tabla IV-20 se muestran las temperaturas aplicadas en cada zona.

Tabla IV-20. Rango de temperaturas aplicado a cada zona del husillo.

Condiciones del ensayo	180 °C
Temperatura del husillo	
Zona 1	160 °C
Zona 2	170 °C
Zona 3	175 °C
Zona 4	180 °C
Boquilla	50 %
Temperatura del molde	40 °C

El volumen de carga del material que se va a inyectar a la temperatura aplicada asciende a 14 g. Se observa que el volumen de termoplástico con el que se llena la cavidad apenas está influenciado por la viscosidad del material.

En una primera fase se ha llevado a cabo la inyección de 15 probetas normalizadas por mezcla para su posterior caracterización mecánica.

En una segunda fase se ha llevado a cabo la inyección de probetas previa anulación de la presión de compactación, para poder controlar exclusivamente el llenado, generando probetas con un porcentaje en peso seleccionado y así poder comparar posteriormente los resultados con lo previsto en la simulación CAE de la inyección con Moldflow®.

### **1.3. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS.**

Las herramientas de simulación CAE (Computer Aided Engineering) permiten determinar las mejores condiciones de procesamiento por inyección de piezas en plástico [Potente, et al., 1993, Titomanlio, et al., 1995, Wang, et al., 2010, Wang, et al., 1988] ya que permiten predecir el comportamiento que va a presentar el polímero, optimizar el flujo del material en el proceso [ISO-868, 2003, Kennedy, 1995, Kolarik, 1996, Park, et al., 2006, Shen, 1984], así como controlar la contracción y deformación [Chiang, et al., 1993, Kolarik, et al., 2002, Ni, et al., 1993] y supervisar muchos otros parámetros del proceso.

Se ha empleado el software de simulación Autodesk Moldflow Insight® [Kolarik, 1996, Wolf, 1994]. Dicho software nos permite el mallado por elementos finitos de la geometría de la cavidad estudiada y los parámetros de cálculo, especificando previamente las condiciones de proceso, máquina y material.

Se ha configurado el simulador para que las condiciones de proceso utilizadas sean lo más parecidas a las aplicadas en la experimentación realizada. La secuencia de operaciones aplicada para cada una de las simulaciones ha sido "Flow Pack", estudiando de esta manera la fase de llenado y la fase de compactación.

Respecto a la información de los materiales utilizados, se ha utilizado como referencia la base de datos de materiales interna de Moldflow®.

La información reológica de los polímeros de SEBS en las simulaciones también ha sido actualizada, ya que se trata de un parámetro fundamental. La información reológica empleada se ha obtenido de caracterizar tanto a los materiales vírgenes (SEBS TA de durezas extremas), como a las mezclas, ya que este parámetro distingue a los termoplásticos a efectos de simulación. El resto de parámetros del comportamiento del polímero se han mantenido invariables para todas las mezclas.

Las condiciones de proceso empleadas son las definidas en la fase experimental, junto con ciertos parámetros constantes que se mantienen invariables para todas las simulaciones.

Ha sido necesario definir en el simulador las características de la máquina de inyección, empleada en el Laboratorio de Procesos de Fabricación de la Universidad Politécnica de Valencia – Campus de Alcoy, en la que está montado el molde con la cavidad del presente estudio y cuyas características se citan en el apartado III.2.3.1.

Destacar que la velocidad de inyección se ha considerado con un perfil constante para toda la carrera de inyección en todas las simulaciones. Debido a que las condiciones que determinan el perfil ideal para el llenado de la cavidad (condición de velocidad del frente de avance constante) varían en función del desarrollo del llenado, y dada la variabilidad de las mismas entre todas las simulaciones, se ha adoptado el perfil constante para poder garantizar la correcta comparación de todos los resultados obtenidos.

La simulación de la inyección de las mezclas de SEBS se ha llevado a cabo en condiciones estándar (para poder comparar con el llenado completo en la fase experimental) y anulando la presión de compactación, para poder comparar la simulación del llenado a diferentes porcentajes en peso con la experimentación realizada en las mismas condiciones.

#### **1.4. VALIDACIÓN DEL MODELO - PROCESADO POR INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS DE SEBS.**

Para finalizar este apartado, se ha llevado a cabo una validación experimental del modelo matemático con los parámetros determinados.

Por este motivo, han sido tomados los valores de las variables calculados en el apartado anterior, para las mezclas M01:100-0 y M04:70-30.

Se realizaron pruebas de llenado, manteniendo constante el tiempo de inyección y disminuyendo progresivamente la velocidad de inyección hasta que no se observa flujo de material en el interior de la cavidad.

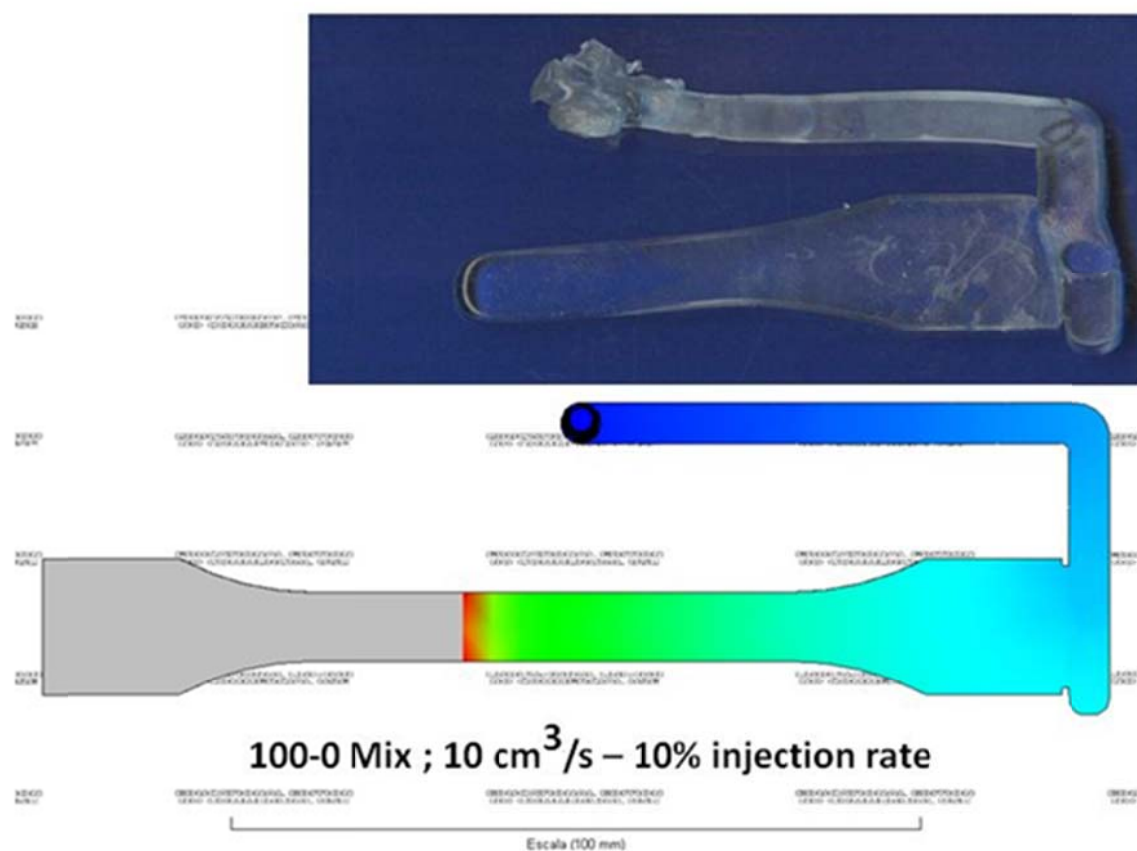
Este procedimiento operativo se sigue del mismo modo para los materiales propuestos, estabilizando la máquina y obteniendo a continuación en cada una de las pruebas una muestra de cinco inyectadas a partir de las cuales se calcula el peso medio.

Paralelamente a las pruebas de llenado en máquina, se realizan las simulaciones del proceso mediante el programa Moldflow® con la intención de comparar el avance de flujo experimental con el teórico.

La primera muestra verificada ha sido la de la muestra M01:100-0, Figura IV-17. Sobre el modelo experimental se programaron diferentes llenados de

pieza en función de la velocidad de inyección. La máquina establece las velocidades en %. La presión de compactación se mantuvo constante en valores próximos a cero. El tiempo de inyección se mantuvo constante también. La muestra M01:100-0 presentó un porcentaje de llenado real del 60 % para una velocidad de llenado de un 10%. Con velocidades del 30% la probeta mostraba un llenado del 100.

El valor equivalente de la velocidad para el simulador es de  $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ . El resultado mostrado ha sido de un llenado del 57 % en valores teóricos frente al 60% del valor real, lo que nos permite observar un buen comportamiento del modelo matemático respecto al modelo experimental.



**Figura IV-17. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M01-100-0.**

La misma metodología se ha llevado a cabo para la mezcla M04:70-30. En este caso se aplicó una velocidad en máquina del 6%-7%-10%-12%-13% y 14%, con una equivalencia de velocidades en el simulador de 6-7-10-12-13 y 14  $\text{cm}^3/\text{seg}$ , representado en las siguientes figuras (Figura IV-18, Figura IV-19, Figura IV-20, Figura IV-21, Figura IV-22 y Figura IV-23, respectivamente).

La Tabla IV-21 muestra el llenado equivalente a las velocidades de inyección programadas tanto en máquina como en el simulador.



Tabla IV-21. Llenado equivalente a velocidad de inyección en modelo simulado y modelo real.

Velocidad inyección en máquina	Velocidad de inyección en el simulador	Llenado equivalente simulador	Llenado equivalente real
6%	6 cm <sup>3</sup> /seg	7%	6,6%
7%	7 cm <sup>3</sup> /seg	14%	13,1%
10%	10 cm <sup>3</sup> /seg	60%	57%
12%	12 cm <sup>3</sup> /seg	86%	85,3%
13%	13 cm <sup>3</sup> /seg	94%	93,7%
14%	14 cm <sup>3</sup> /seg	100%	100%

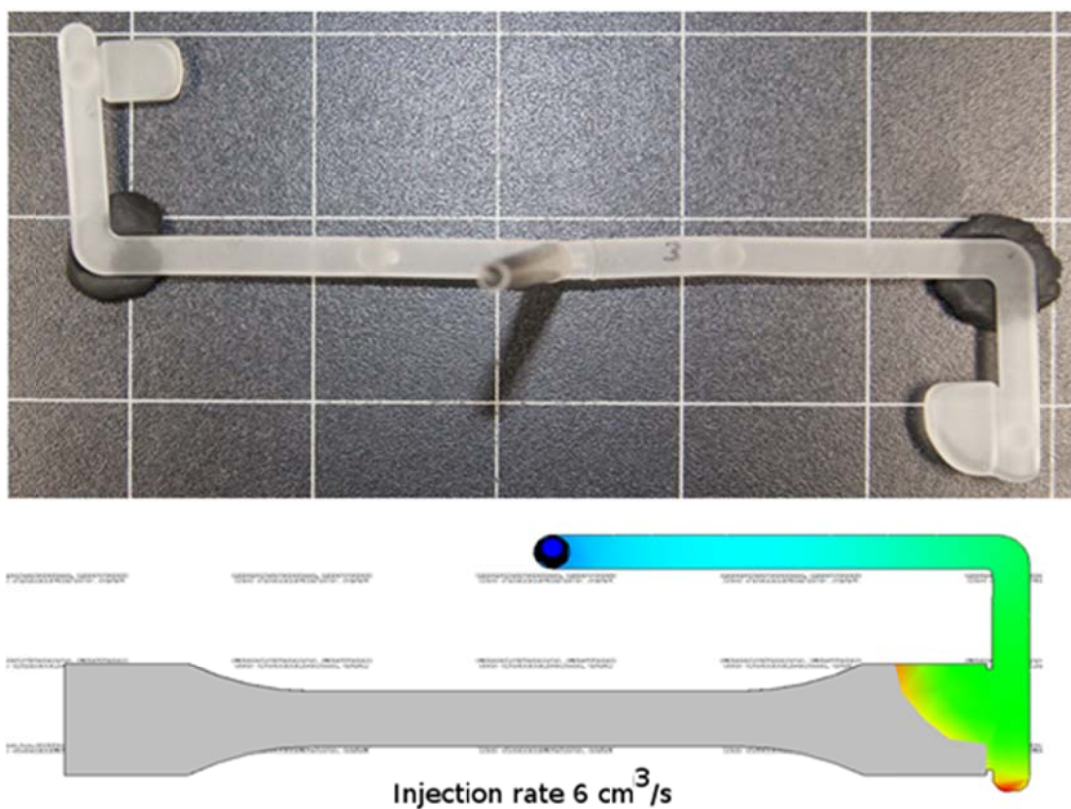


Figura IV-18. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 6%.

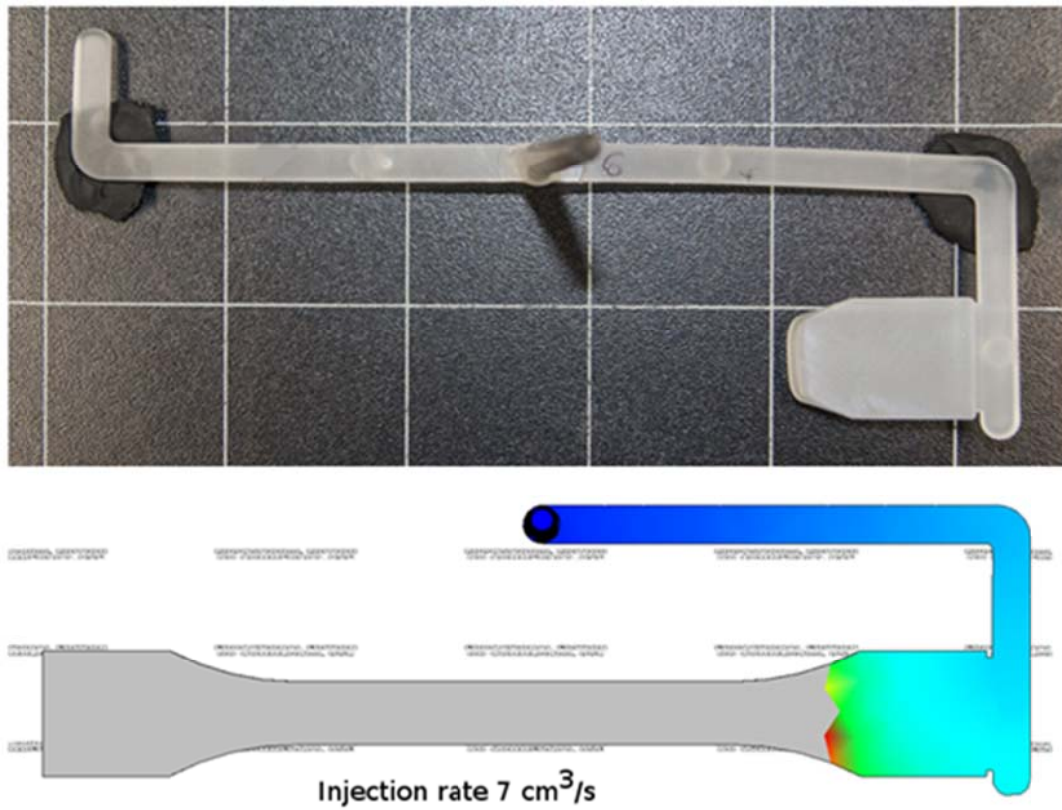


Figura IV-19. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 7%.

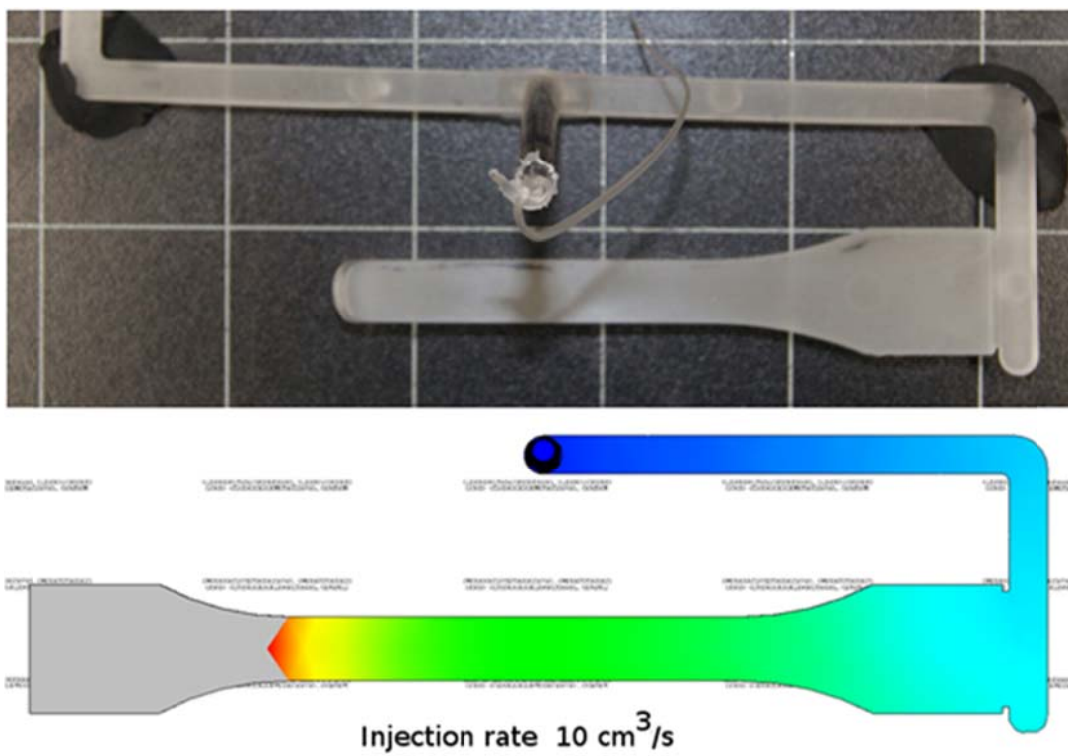


Figura IV-20. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 10%.

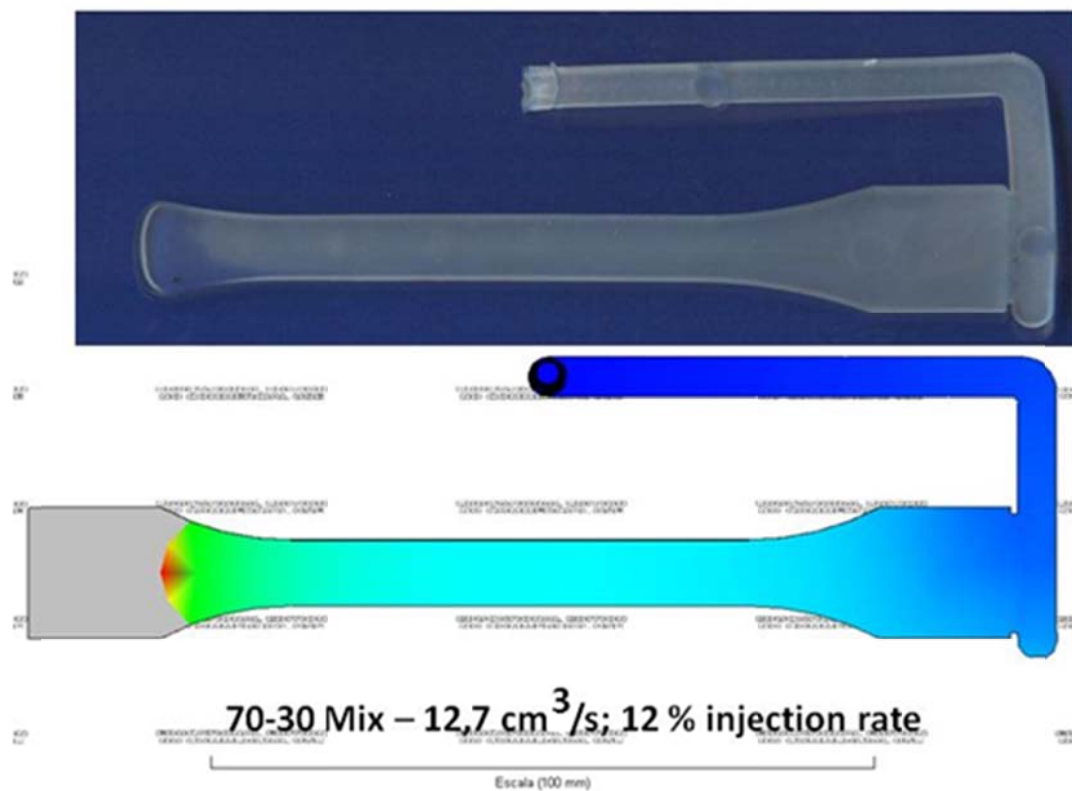


Figura IV-21. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 12%

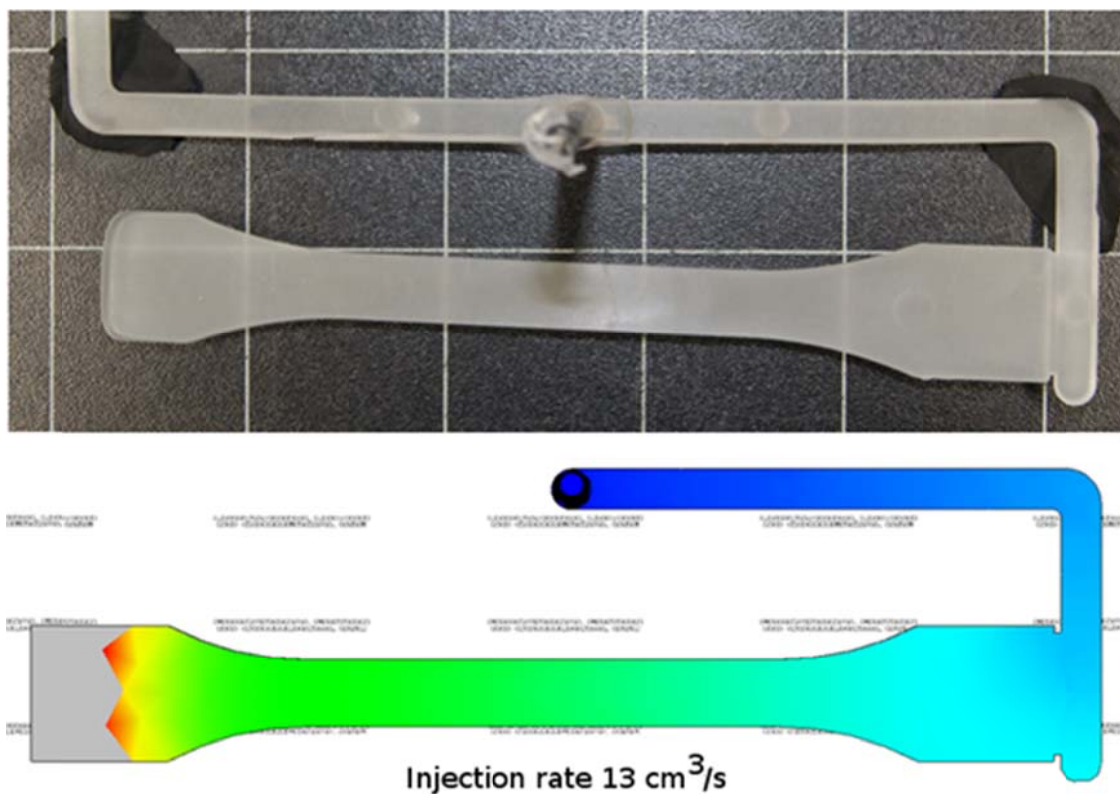
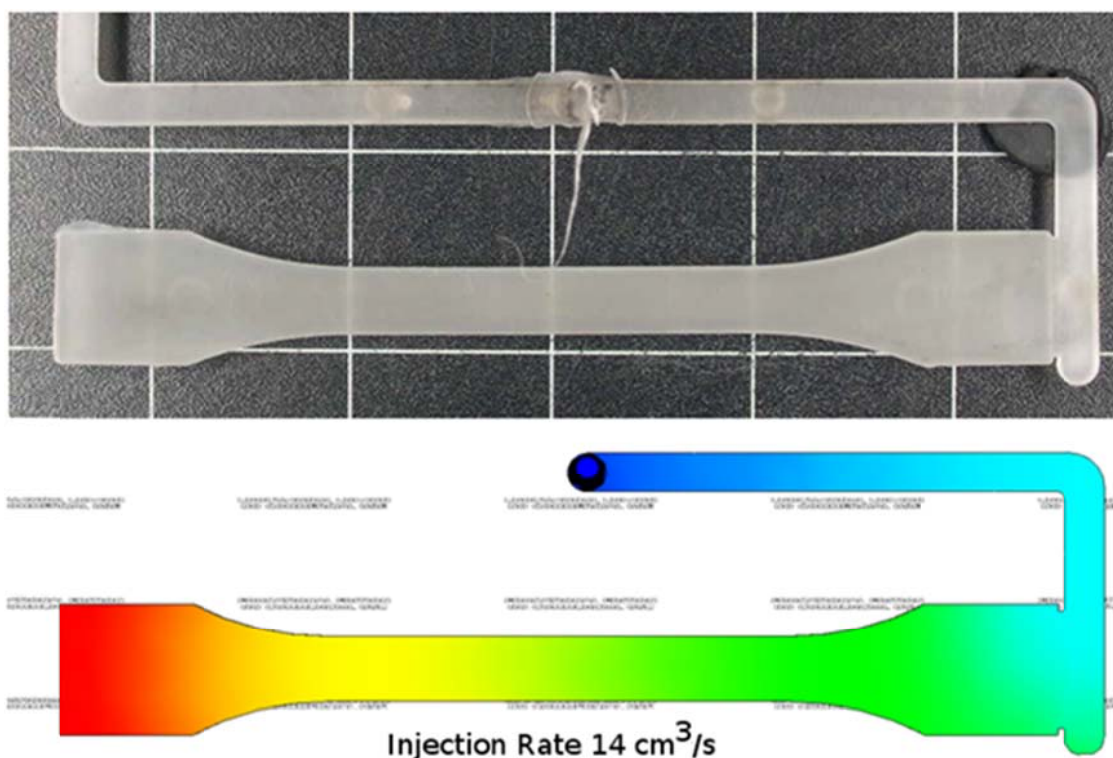


Figura IV-22. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 13%



**Figura IV-23. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 14%**

En las anteriores figuras (Figura IV-18, Figura IV-19, Figura IV-20, Figura IV-21, Figura IV-22 y Figura IV-23) se observa el valor comparativo obtenido entre la probeta experimental y la probeta teórica. Los porcentajes de llenado son similares entre el modelo simulado y el modelo experimental. La desviación es equivalente, por término medio, al 0,7 % entre el modelo simulado y el modelo inyectado.

Consecuentemente, la validación experimental del modelo matemático calculado permite observar un buen comportamiento del modelo matemático con respecto a los resultados experimentales.

## 1.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS DE SEBS.

### 1.5.1. Resultados de los ensayos.

#### 1.5.1.1. Tracción.

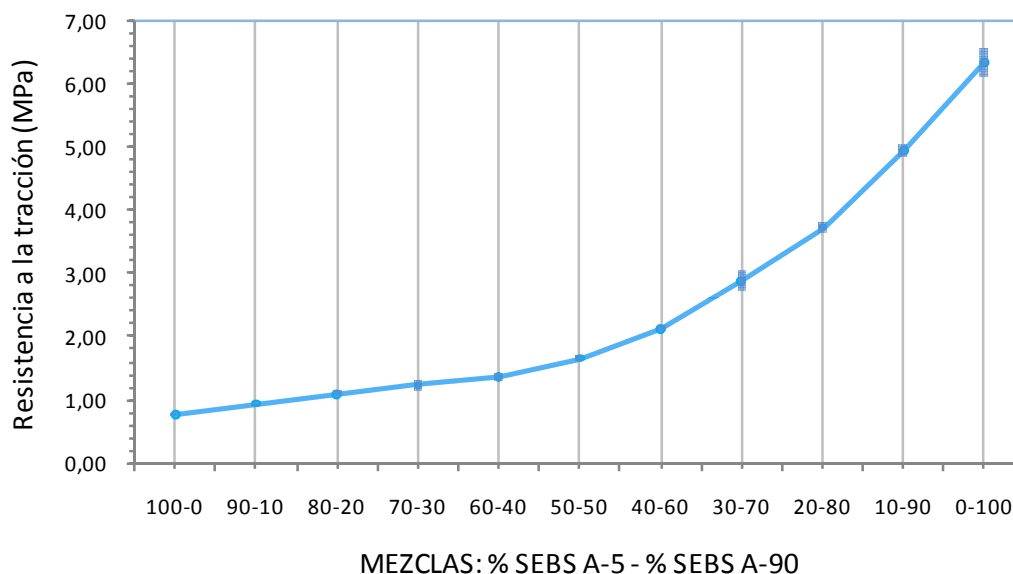
Las propiedades mecánicas de las mezclas de SEBS han sido obtenidas con un equipo de tracción ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) descrito en el apartado III.2.8, siguiendo las directrices de la norma ISO 527 [UNE-EN-ISO-527-3, 1996]. Todas las muestras fueron ensayadas a 22 °C y una humedad relativa del 50%, empleando un velocidad de avance de 50 mm/min con una célula de carga de 100 N. El número mínimo de probetas ensayadas ha sido de 10 y se han calculado la media de los valores de alargamiento a la rotura (propiedad mecánica a ductilidad) y tensión de rotura (propiedad mecánica a resistencia).

La Tabla IV-22 muestra los resultados de resistencia a la tracción de las diferentes mezclas a tracción:

**Tabla IV-22. Resistencia a tracción de las mezclas de SEBS TA con durezas extremas.**

<b>MIX SEBS 5-90</b>	<b>Resistencia (MPa)</b>	<b>Desviación Típica</b>	<b>( % )</b>
100-0	0,76	± 0,02	(± 2,35%)
90-10	0,94	± 0,02	(± 1,91%)
80-20	1,09	± 0,04	(± 3,91%)
70-30	1,23	± 0,09	(± 7,15%)
60-40	1,35	± 0,06	(± 4,32%)
50-50	1,66	± 0,04	(± 2,21%)
40-60	2,13	± 0,05	(± 2,23%)
30-70	2,88	± 0,16	(± 5,49%)
20-80	3,73	± 0,07	(± 1,83%)
10-90	4,95	± 0,09	(± 1,87%)
0-100	6,35	± 0,21	(± 3,38%)

La Figura IV-24 muestra una evolución creciente de la resistencia a tracción conforme aumenta el porcentaje en peso del SEBS más duro (TA-90). La evolución va desde 0,76 MPa para la mezcla M01:100-0, con un 100% del material SEBS TA-5, pasando por 1,23 MPa para la mezcla M04:70-30 y alcanzando el valor máximo, 6,35 MPa, para la mezcla M11:0-100n con un 100% de material SEBS TA-90.



**Figura IV-24. Representación gráfica de la evolución de la resistencia a tracción de las mezclas de TA con durezas extremas.**

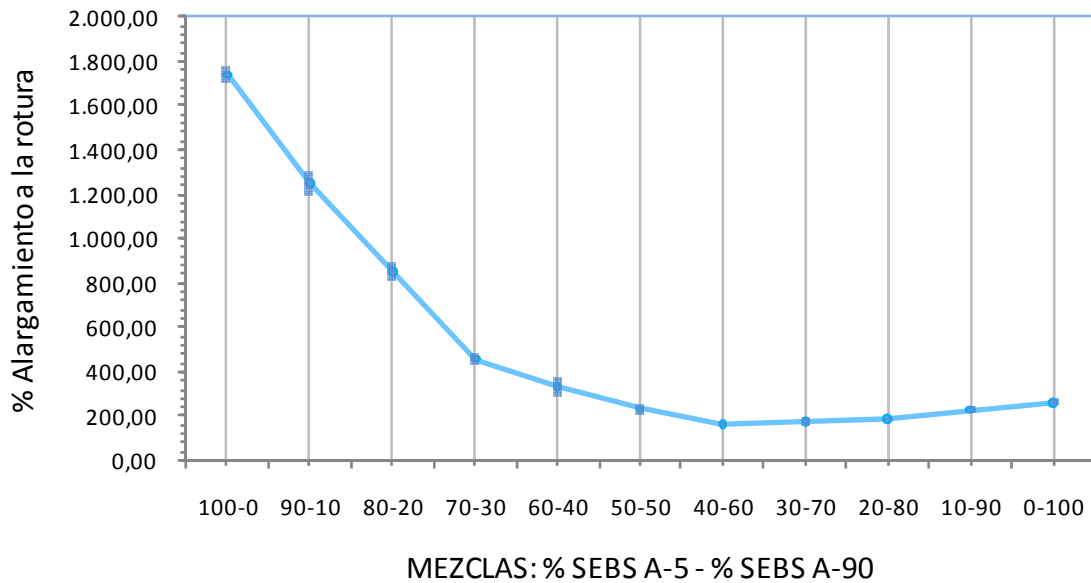
A continuación se ha tabulado el alargamiento a la rotura sufrido por las muestras al ser traccionadas (Tabla IV-23):

**Tabla IV-23. Alargamiento a la rotura (%) de las mezclas de TA con durezas extremas.**

MIX SEBS 5-90	% Alargamiento	Desviación Típica	(%)
100-0	1.740,16	± 40,49	(± 2,33%)
90-10	1.249,76	± 49,81	(± 3,99%)
80-20	854,57	± 40,26	(± 4,71%)
70-30	458,65	± 27,62	(± 6,02%)
60-40	333,02	± 44,56	(± 13,38%)
50-50	230,98	± 28,26	(± 12,24%)
40-60	163,00	± 7,83	(± 4,80%)
30-70	177,93	± 18,35	(± 10,31%)
20-80	187,72	± 5,01	(± 2,67%)
10-90	227,77	± 11,14	(± 4,89%)
0-100	262,02	± 13,50	(± 5,15%)

La Figura IV-25 muestra una evolución decreciente del alargamiento a la rotura conforme aumenta el porcentaje en peso del SEBS más duro (TA-90), llegando a desarrollar una curva con ligera forma de “bañera”. La evolución va desde un alargamiento próximo al 1800% para la mezcla M01:100-0, con un 100% del material SEBS TA-5, pasando por 460% para la mezcla M04:70-30 y alcanzando el valor mínimo, 260%, para la mezcla M11:0-100 con un 100% de material SEBS TA-90. En todas las mezclas se plasma el excelente

comportamiento elástico, con una evolución decreciente relacionada con el porcentaje en peso del material más duro.



**Figura IV-25. Representación gráfica de la evolución del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS TA con durezas extremas.**

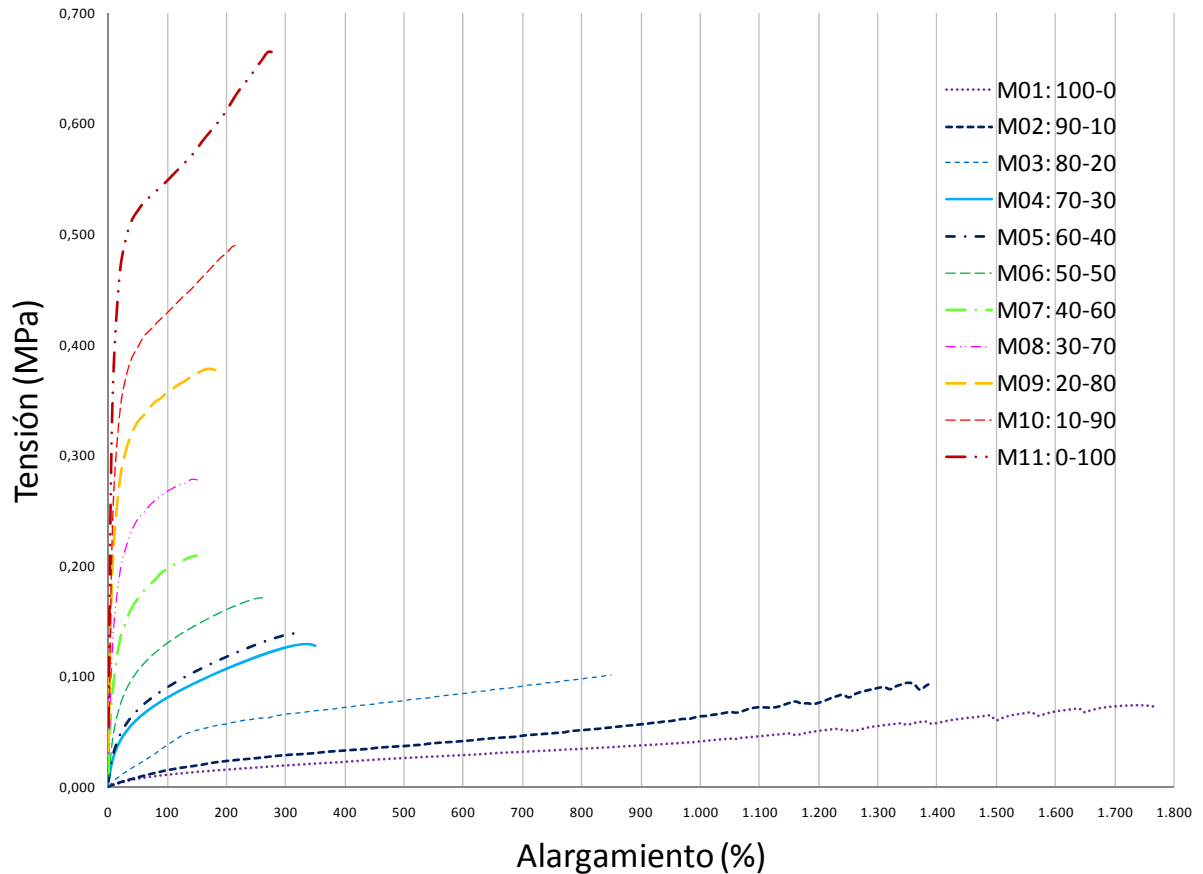
La siguiente tabla (Tabla IV-24) muestra los valores de alargamiento frente a tensión de rotura para cada mezcla, resaltando el alargamiento al 100%. La mezcla de menor dureza (100% SEBS TA-5) alcanza los mayores valores de alargamiento y tensión de rotura. Los valores son mostrados hasta que alcanzan la rotura para cada mezcla.

**Tabla IV-24. Valores de resistencia a la tensión frente alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con durezas extremas.**

Alargamiento (%)	MEZCLAS SEBS 5-90 – Tensión (MPa)										
	100-0	90-10	80-20	70-30	60-40	50-50	40-60	30-70	20-80	10-90	0-100
5	0,015	0,017	0,038	0,168	0,197	0,349	0,630	1,069	1,519	1,990	2,694
10	0,024	0,028	0,064	0,283	0,317	0,540	0,962	1,531	2,199	2,782	3,814
50	0,079	0,091	0,208	0,616	0,694	1,063	1,698	2,434	3,307	3,987	5,211
100	0,114	0,155	0,385	0,810	0,900	1,313	1,970	2,686	3,578	4,297	5,485
200	0,161	0,238	0,570	1,072	1,175	1,615				4,835	6,117
300	0,199	0,291	0,660	1,266	1,373						
400	0,232	0,333	0,720								
500	0,266	0,373	0,780								
600	0,292	0,418	0,845								
700	0,322	0,467	0,910								
800	0,350	0,516	0,975								
900	0,380	0,569									
1.000	0,417	0,641									
1.100	0,464	0,724									
1.200	0,512	0,765									
1.300	0,556	0,897									
1.400	0,582										
1.500	0,608										
1.600	0,687										
1.700	0,733										
1.800											

La Figura IV-26 muestra gráficamente la relación tensión-alargamiento para las mezclas de SEBS TA.





**Figura IV-26. Comparativa de curvas tensión-alargamiento para las mezclas de SEBS TA con durezas extremas.**

Como puede apreciarse, el material con referencia M11:0-100 (100% SEBS TA- 90) presenta una tensión de rotura superior al conjunto de las mezclas, lo cual es lógico teniendo en cuenta que corresponde al grado de mayor dureza. Por otro lado, presenta niveles de alargamiento a la rotura inferiores al grado de menor dureza, correspondiente a la mezcla con designación M01:100-0, que se caracteriza por un alargamiento a la rotura muy superior unido a un valor bajo de tensión de rotura. El conjunto de mezclas intermedias presenta un comportamiento intermedio, como es lógico esperar. Ahora bien, es posible observar una clara disminución de la tensión de rotura (propiedad resistente) a medida que aumenta el contenido del grado de SEBS blando, mientras en relación al alargamiento a la rotura, las mezclas presentan valores inferiores a los materiales individuales, con un previsible comportamiento bañera que el típico de sistemas de mezclas, ya que las propiedades dúctiles son más sensibles a la estructura que las propiedades resistentes.

### 1.5.1.2. Dureza.

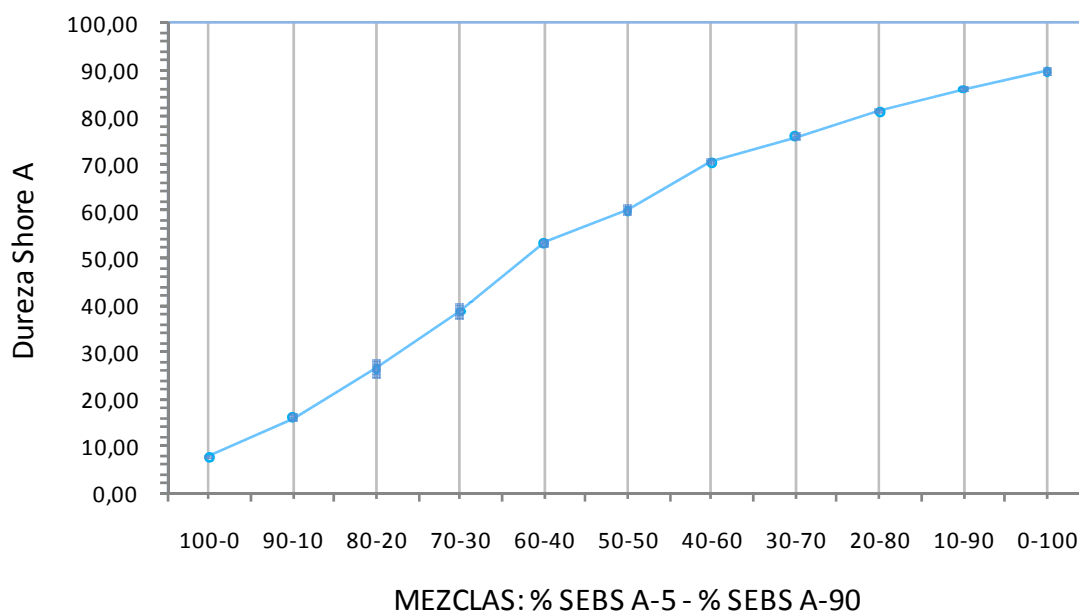
La dureza de las mezclas de SEBS ha sido determinada con un durómetro (Instruments J. Bot S.A., Barcelona, Spain) descrito en el apartado III.2.8, en la escala Shore A, conforme a las directrices de la norma ISO 868 [ISO-868, 2003].

Los resultados de los ensayos de dureza se muestran en la Tabla IV-25, destacando una tendencia creciente, previsible, conforme aumenta el porcentaje de material más duro (SEBS TA-90).

**Tabla IV-25. Dureza Shore A de las mezclas de SEBS TA.**

MIX SEBS 5-90	Dureza Shore A Promedio	Dureza Shore A Moda	Desviación Típica	( % )
100-0	7,62	8,00	± 0,52	(± 6,47%)
90-10	16,12	16,00	± 0,99	(± 6,19%)
80-20	26,50	27,00	± 2,00	(± 7,41%)
70-30	38,62	37,00	± 1,51	(± 4,07%)
60-40	54,50	55,00	± 1,41	(± 2,57%)
50-50	58,75	61,00	± 2,71	(± 4,45%)
40-60	70,37	70,00	± 0,52	(± 0,74%)
30-70	75,87	76,00	± 0,64	(± 0,84%)
20-80	81,12	81,00	± 0,64	(± 0,79%)
10-90	85,87	86,00	± 0,35	(± 0,41%)
0-100	89,62	89,00	± 0,74	(± 0,84%)

La Figura IV-27 muestra la evolución creciente de dureza con la incorporación de mayor porcentaje en peso del segundo material (SEBS TA-90).



**Figura IV-27. Representación gráfica de la evolución de la dureza Shore A para las mezclas de SEBS TA.**

### 1.5.2. Modelización matemática

Modelización del comportamiento mecánico de las mezclas de SEBS.

Una vez se tienen los datos experimentales de la caracterización mecánica de todas las mezclas propuestas de SEBS, se ha aplicado el modelo de cajas equivalentes (EBM) de Kolarik<sup>[Kolarik, 1996]</sup>, empleado por García<sup>[García, et al., 2007]</sup> para establecer un modelo matemático de predicción de comportamiento mecánico en base al porcentaje en peso de los materiales mezclados.

Con lo visto anteriormente, se puede afirmar que la aplicación del modelo de cajas equivalentes, se basa en una teoría universal para la determinación de los parámetros relacionados con la fracción de material que contribuye en serie o paralelo a las propiedades mecánicas del sistema. Sin embargo, el modelo solamente tiene validez en el rango de composiciones en que los dos materiales que componen la mezcla contribuyen a conseguir sus propiedades, es decir existe co-continuidad entre ellos. En este rango donde existe co-continuidad se produce la inversión de fases al superar un umbral crítico conocido a través de la teoría de la percolación.

En estos rangos marginales comprendidos entre 0 y  $v_{1crit}$  ó 0 y  $v_{2crit}$ , el componente minoritario no presenta ningún tipo de continuidad en el sistema, de esta forma contribuye a disminuir la continuidad del componente mayoritario y por tanto disminuye las prestaciones de la mezcla. La determinación de las fracciones que trabajan en serie y en paralelo para uno de los componentes que integran la mezcla, dependen de los valores críticos definidos por la teoría de la percolación,  $v_{crit}$  (umbral de percolación) y  $T$  (exponente crítico). De esta forma la predicción de las propiedades mecánicas de la mezcla se basa en la utilización de estos valores, intentando utilizar el tipo de red definida por la teoría de percolación que más se ajuste al sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90.

Según bibliografía consultada acerca la teoría de la percolación en modelos de mezclas de termoplásticos en los que se han obtenido buenos resultados, se establece un valor de umbral de percolación  $v_{crit}=0,156$ , mientras que para los valores del exponente universal  $T$ , se utilizan los valores comprendidos en el rango  $1,7 < T < 1,9$ , adoptando en la mayoría de los casos el valor  $T=1,8$ . Para las mezclas de SEBS se han adoptado los valores anteriormente expuestos, puesto que, estos valores se han utilizado en gran número de materiales con excelentes resultados<sup>[García, et al., 2007, García, et al., 2007]</sup>.

En las mezclas de SEBS TA-5 y SEBS TA-90, existe una zona de co-continuidad entre el 0,157 y 0,842 en fracción de volumen de SEBS TA-5, es decir entre un 13% y 81% en peso de SEBS TA-90 (Figura IV-28 y Figura IV-29).

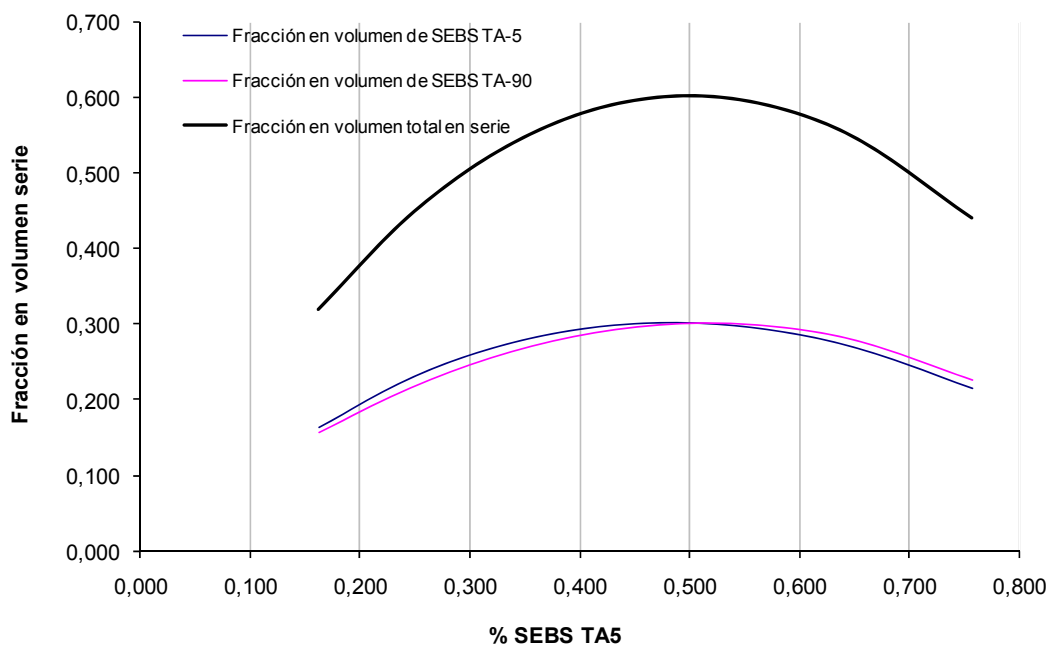


Figura IV-28. Variación de las fracciones en volumen que contribuyen en serie a las prestaciones mecánicas del sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90.

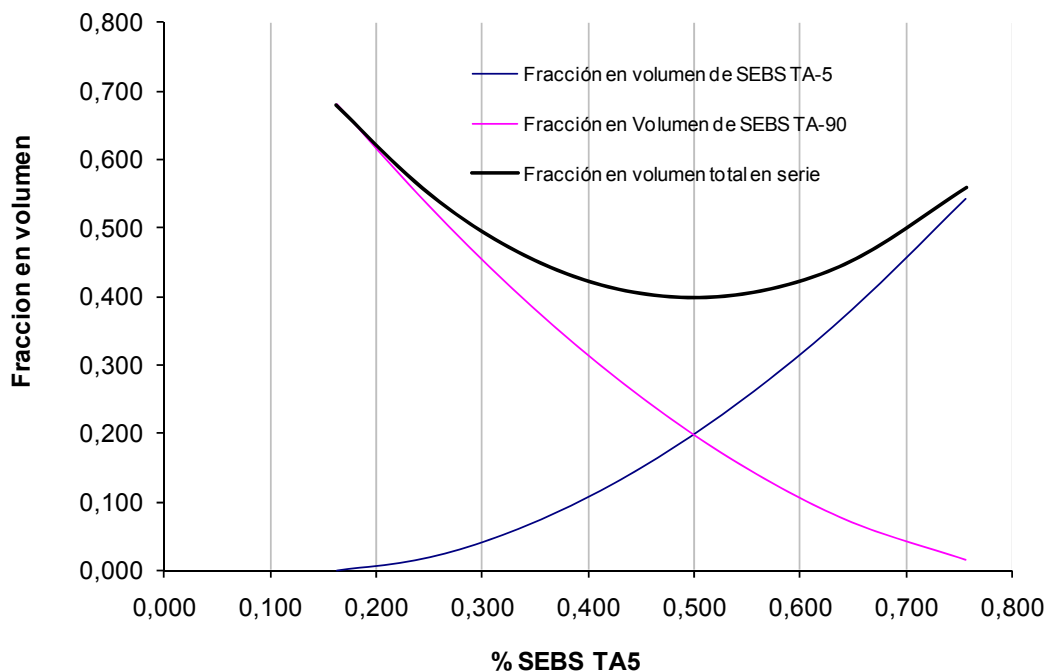


Figura IV-29. Variación de las fracciones en volumen que contribuyen en paralelo a las prestaciones mecánicas del sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90.

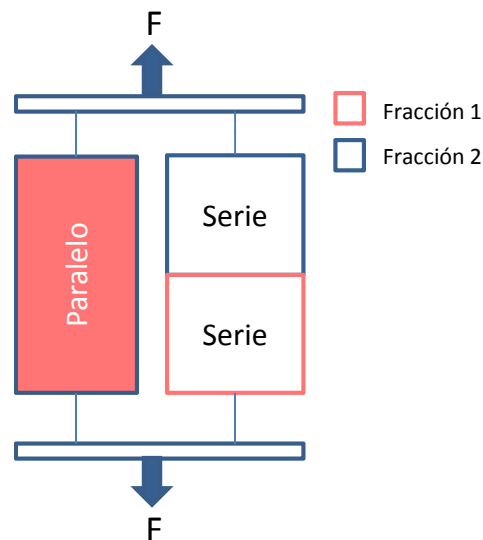
Para las mezclas de SEBS TA-5 y SEBS TA-90, se ha realizado la predicción del módulo elástico utilizando el modelo de cajas equivalentes. Empleando los

valores críticos de  $v_{1crit} = v_{2crit} = 0,156$ , como exponente  $T=1,8$ , se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla IV-26, considerando como componente 1 el SEBS TA-5 y como componente 2 el SEBS TA-90.

**Tabla IV-26. Resultados obtenidos para las fracciones en serie y paralelo para diferentes mezclas del sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90 según el EBM, con  $v_{1crit} = v_{2crit} = 0,156$  y  $T_1 = T_2 = 1,8$ .**

$W_1$	$W_2$	$V_1$	$V_2$	$V_{1p}$	$V_{2p}$	$V_p$	$V_{1s}$	$V_{2s}$	$V_s$
0,800	0,200	0,757	0,243	0,542	0,017	0,559	0,214	0,226	0,441
0,700	0,300	0,645	0,355	0,374	0,074	0,448	0,271	0,281	0,552
0,600	0,400	0,538	0,462	0,241	0,161	0,401	0,298	0,301	0,599
0,500	0,500	0,438	0,563	0,139	0,268	0,407	0,299	0,294	0,593
0,400	0,600	0,341	0,659	0,065	0,393	0,459	0,276	0,265	0,541
0,300	0,700	0,250	0,750	0,019	0,531	0,551	0,231	0,219	0,449
0,200	0,800	0,163	0,837	0,000	0,680	0,680	0,163	0,157	0,320

La Figura IV-30 muestra de forma cualitativa a modo de ejemplo, la contribución de cada uno de los componentes, en paralelo y en serie para diferentes composiciones del sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90.



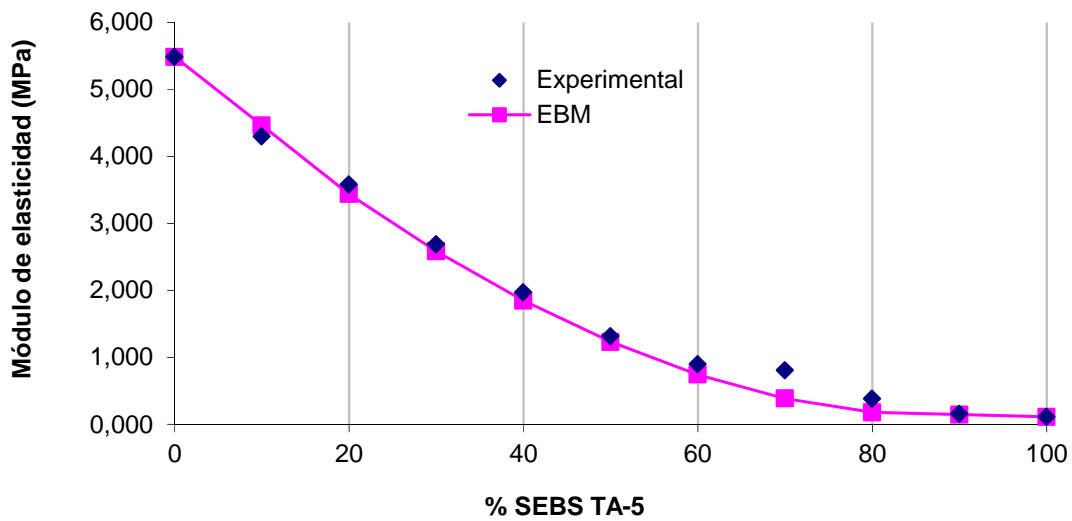
**Figura IV-30. Distribución de las fracciones en paralelo y serie para diferentes mezclas del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90 [% en peso] según EBM.**

En la Tabla IV-27 se muestran los resultados obtenidos, según el modelo de cajas equivalentes, de resistencia a la rotura para diferentes valores de  $A$  y de módulo de elasticidad. En la zona fuera de los umbrales establecidos, se ha realizado una extrapolación de resultados.

**Tabla IV-27. Resultados obtenidos de tensión de rotura (para diferentes valores de alargamiento y módulo de elasticidad experimentales y según EBM para diferentes mezclas del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90, con  $v_{1crit}=v_{2crit}=0,156$  y  $T_1=T_2=1,8$ .**

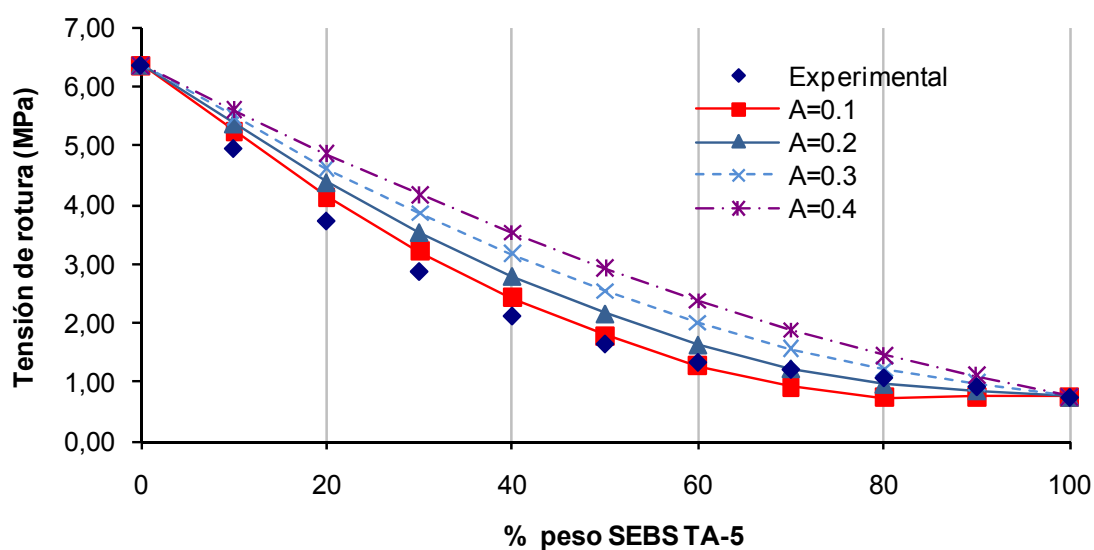
% SEBS TA-5	R (MPa)					E (MPa)	
	$R_{Exp}$	A=0,1	A=0,2	A=0,3	A=0,4	$E_{Exp}$	$E_{EBM}$
0	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,114	0,1142
10	0,94	0,75	0,87	0,99	1,11	0,155	0,1482
20	1,09	0,74	0,98	1,22	1,46	0,385	0,1821
30	1,23	0,92	1,24	1,56	1,88	0,810	0,3881
40	1,35	1,27	1,64	2,01	2,37	0,900	0,7430
50	1,66	1,78	2,16	2,54	2,93	1,313	1,2322
60	2,13	2,43	2,80	3,16	3,53	1,970	1,8478
70	2,88	3,21	3,53	3,86	4,18	2,686	2,5844
80	3,73	4,13	4,37	4,62	4,86	3,578	3,4384
90	4,95	5,24	5,36	5,48	5,61	4,297	4,4619
100	6,35	6,35	6,35	6,35	6,35	5,485	5,4854

La representación gráfica de los resultados obtenidos para el módulo de elasticidad (Figura IV-31) presenta una gran coincidencia entre los módulos de los dos materiales que componen las mezclas. La validez del modelo es buena, puesto que los valores experimentales para mezclas con un porcentaje equivalente se aproximan a los valores del módulo de elasticidad planteados, debido a la interacción entre las fases que componen la mezcla.



**Figura IV-31. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante EBM para el módulo de elasticidad con  $v_{1crit}=v_{2crit}=0,156$ ;  $T_1=T_2=1,8$  entre los componentes del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90.**

En la Figura IV-32, se observa la evolución de la resistencia a la rotura de las diferentes mezclas y los valores obtenidos con la aplicación del modelo de cajas equivalentes con varios parámetros de interacción (A); como se puede observar, valores similares de resistencia entre el SEBS TA-5 y el SEBS TA-90 producen curvas donde la disminución de la resistencia es más acusado en las zonas centrales, esta disminución está relacionada con la falta de interacción entre las fases que componen la mezcla. Los valores de resistencia se encuentran enmarcados entre las curvas con valores correspondientes a parámetros de interacción entre 0,1 y 0,4. El bajo grado de interacción encontrado puede justificarse debido a la diferencia de viscosidades entre los materiales de partida, por lo que ambos materiales trabajarían en mayor medida en paralelo. No obstante, pese al bajo grado de interacción encontrado entre el SEBS TA-5 y el SEBS TA-90, cabe la posibilidad de utilizar compatibilizadores capaces de aumentar la interacción entre los componentes.



**Figura IV-32. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante EBM para la tensión de rotura con  $v_{1crit}=v_{2crit}=0,156$ ;  $T_1=T_2=1,8$ , para diferentes valores de interacción (A) entre los componentes del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90.**

Es importante destacar que el comportamiento del módulo resistente en las diferentes mezclas sigue aproximadamente la regla de las mezclas. Este hecho se produce ya que la fracción en paralelo es la que más influye en la rigidez del material; y es en esta zona donde existe una mayor continuidad entre los componentes de la mezcla e intervienen en menor medida los fenómenos de interacción en la entrecara de los componentes, aunque se aprecia una desviación importante debido posiblemente a las dificultades de mezclado de los dos grados de viscosidades diferentes.

En cambio, la fracción en serie es la que tiene mayor influencia en el comportamiento a resistencia del material. En esta fracción, es donde intervienen de forma decisiva los fenómenos de interacción en la entrecara.

Esta es la razón por la que se produce una mayor desviación entre los resultados en el comportamiento de la tensión de rotura de las mezclas aplicando el EBM y los que cabía esperar aplicando la regla de las mezclas. Esta desviación, como se puede observar, se acentúa para parámetros de interacción de entrecaras bajos.



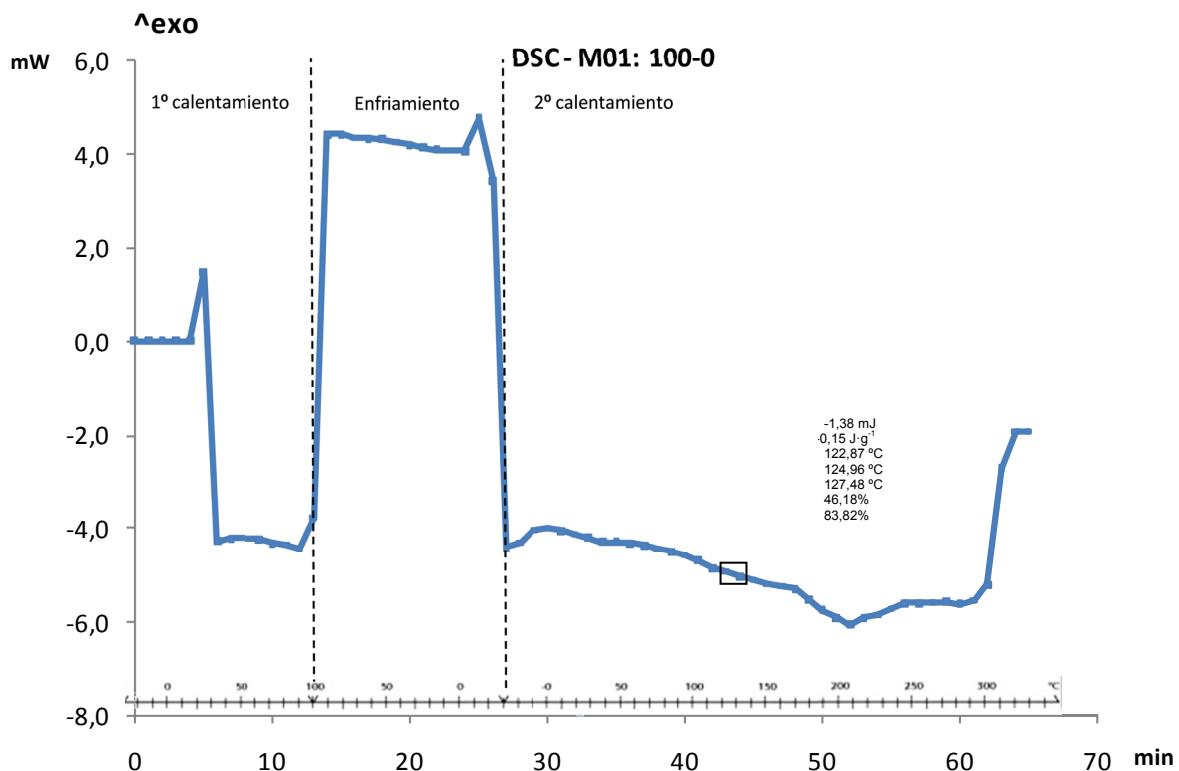
## 1.6. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS DE SEBS.

### 1.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Conforme a las condiciones indicadas en el apartado III.3.2.1, se han determinado las propiedades térmicas de las mezclas de SEBS evaluando la degradación térmica a altas temperaturas. El punto de cambio de fase se ha determinado como el mínimo pico; y el calor de fusión se ha calculado mediante la integración del pico y su normalización al tamaño de la muestra.

A continuación se muestran las curvas generadas por el DSC para las mezclas de SEBS M01:100-0 (Figura IV-33), M03:80-20 (Figura IV-34), M04:70-30 (Figura IV-35), M05:60-40 (Figura IV-36), M07:40-60 (Figura IV-37), M09:20-80 (Figura IV-38) y M11:0-100 (Figura IV-39).

Todas las curvas muestran a 100 °C el paso a estado de fusión (absorción de energía), que coincide con la temperatura incluida como parámetro en Moldflow<sup>®</sup>, para un material amorfo, parcialmente cristalino. Este parámetro es igual a 100 °C en la base de datos de Moldflow<sup>®</sup> para todos los materiales amorfos, demostrando de esta manera la justificación del mismo.



**Figura IV-33. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M01:100-0, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.**

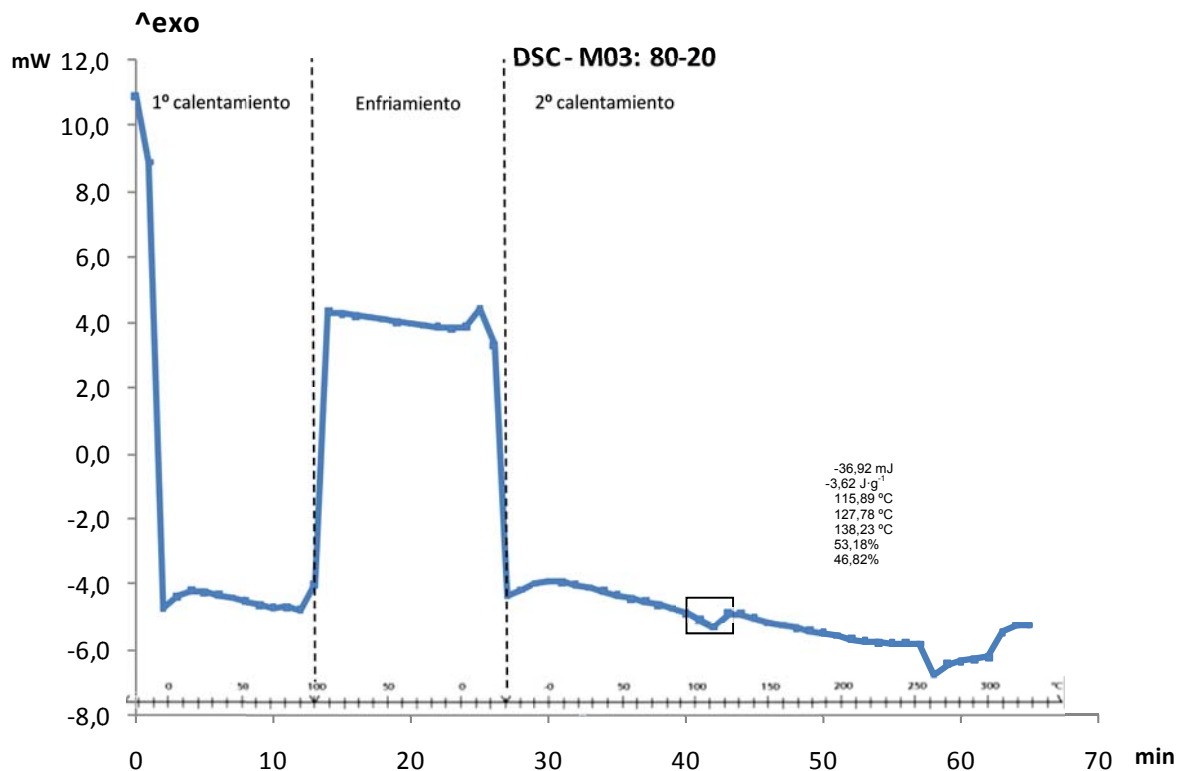


Figura IV-34. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M03:80-20, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

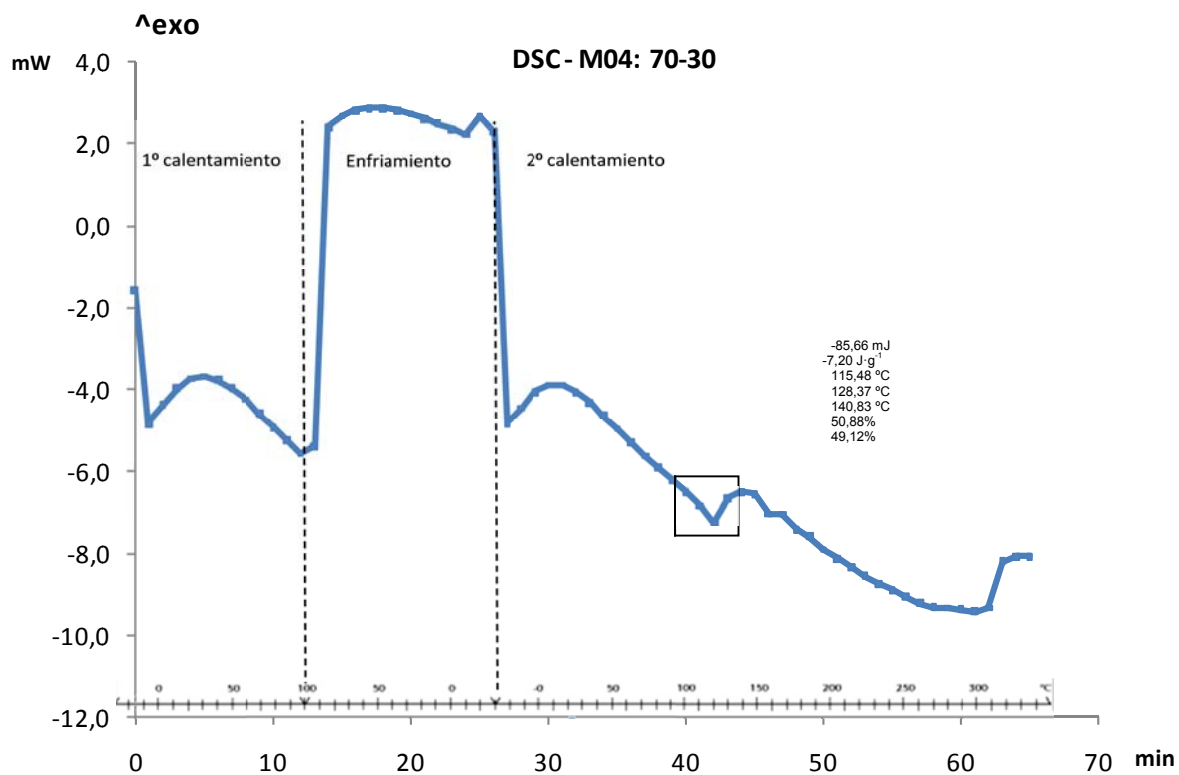


Figura IV-35. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M04:70-30, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

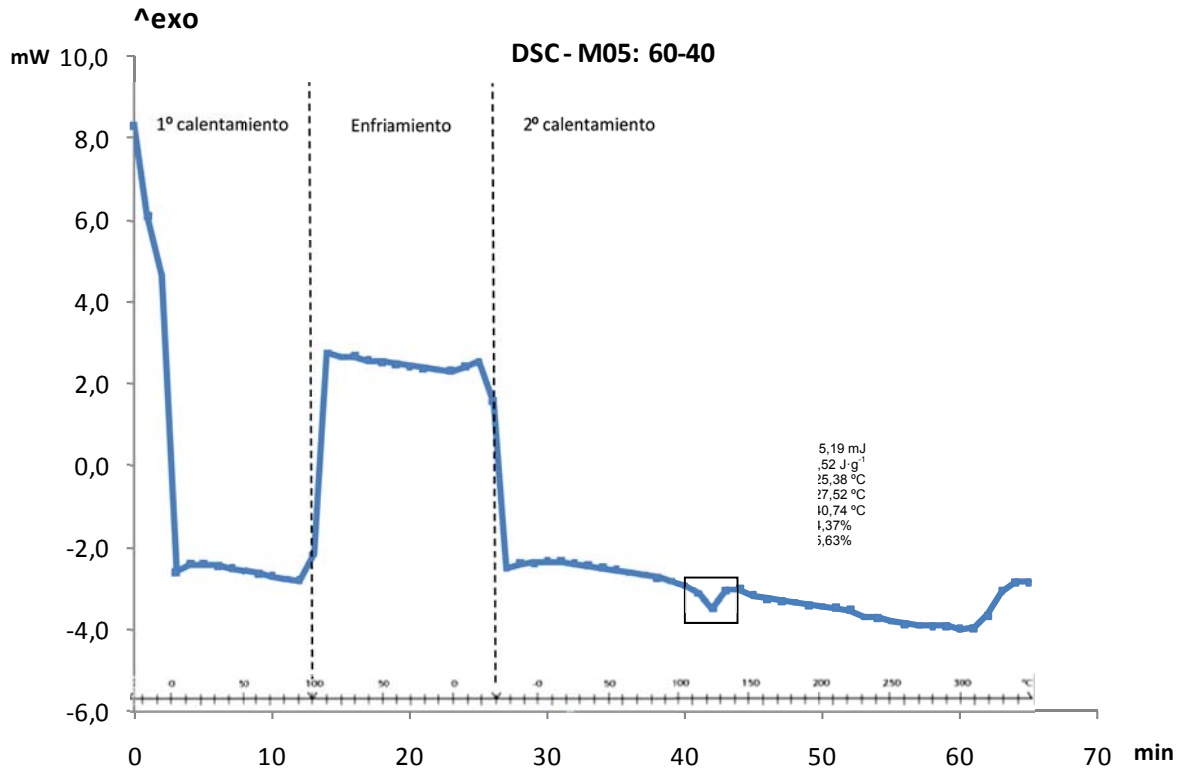


Figura IV-36. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M05:60-40, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

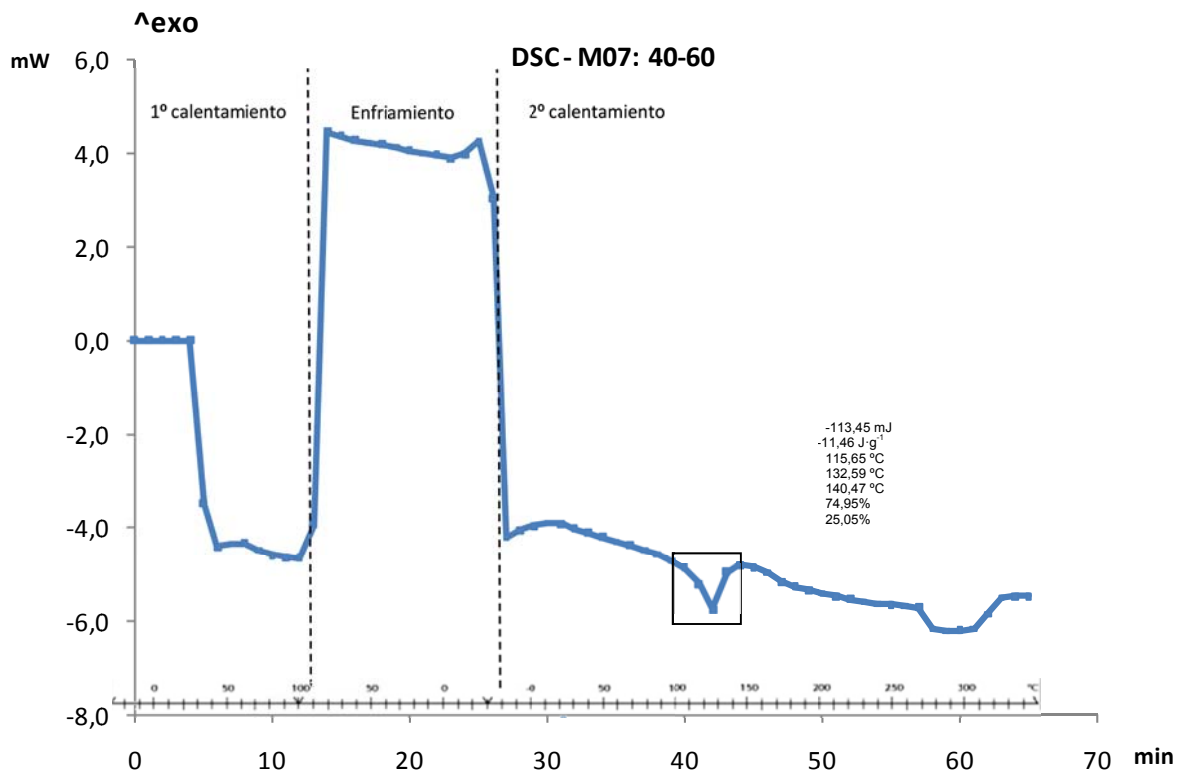


Figura IV-37. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M07:40-60, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

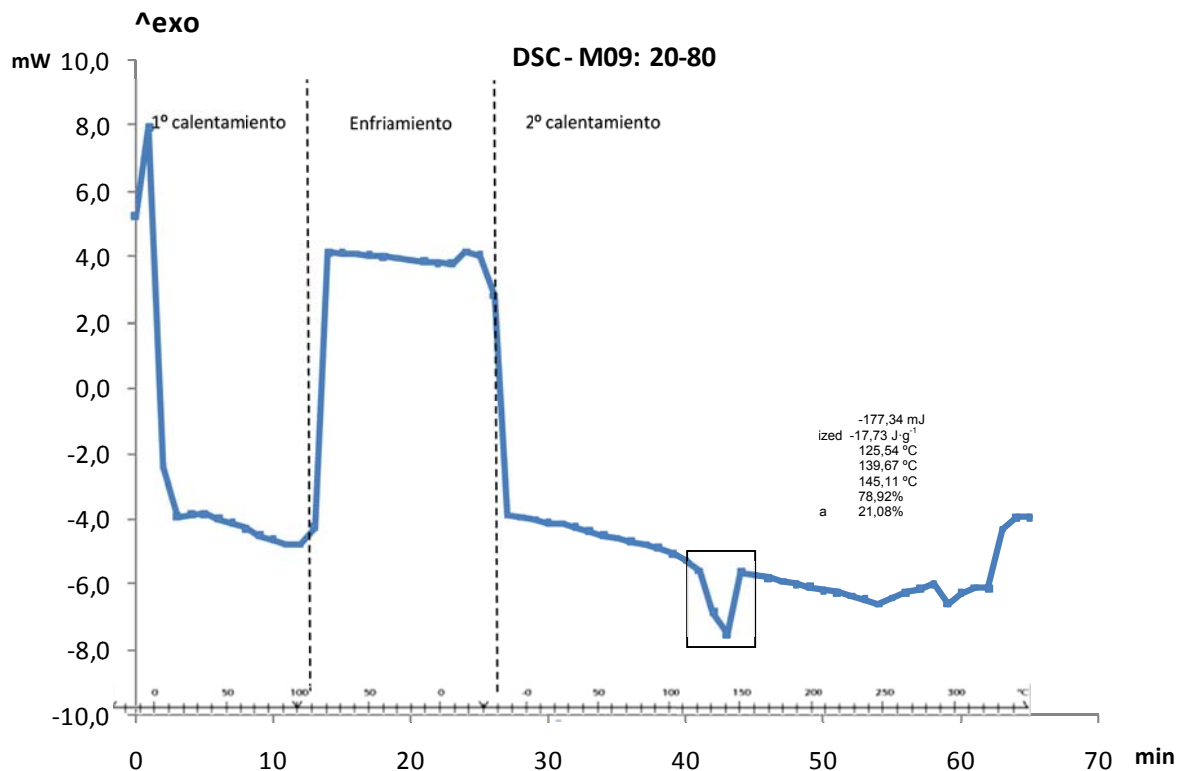


Figura IV-38. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M09:20-80, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

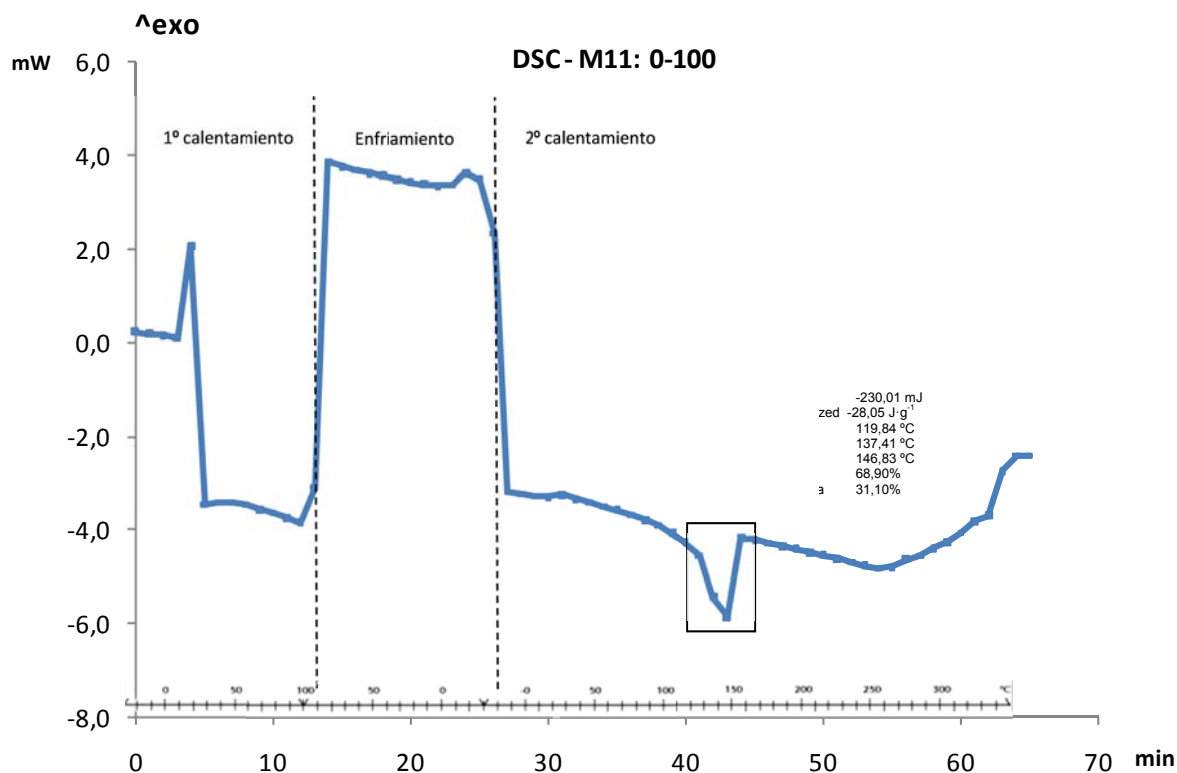


Figura IV-39. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M11:0-100, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

### 1.6.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Otra propiedad térmica de las mezclas de SEBS consiste en conocer el proceso de degradación de la mezcla.

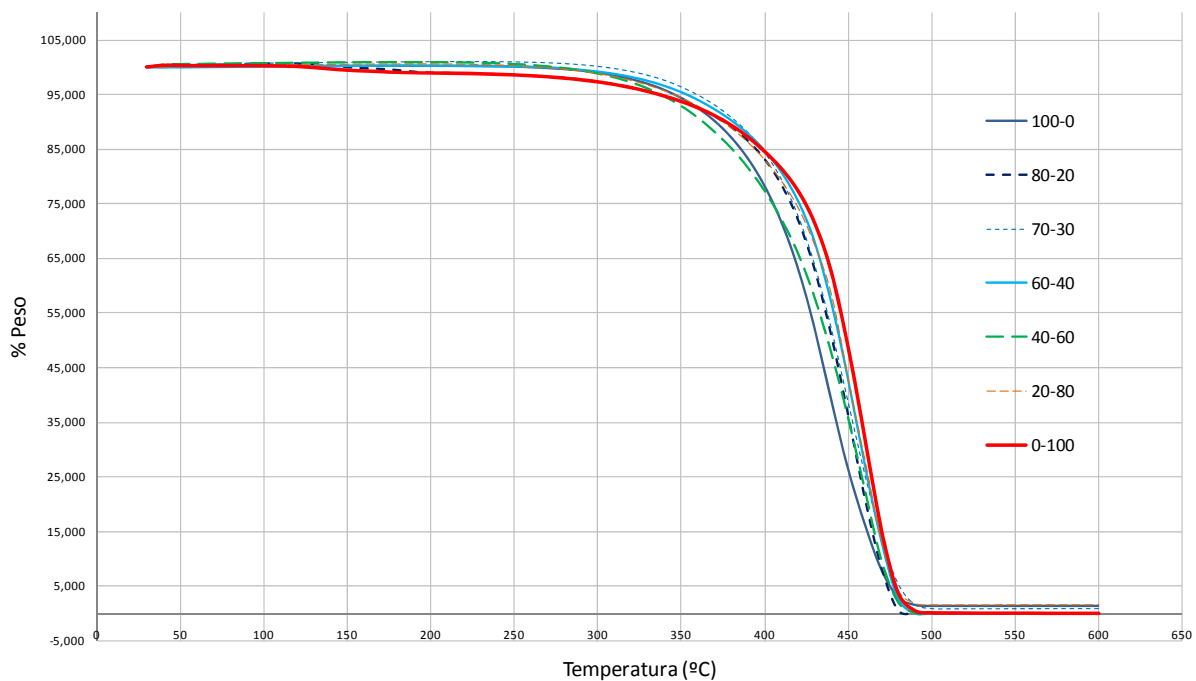
Los ensayos TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000.

Se trata de 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 la estimación de los principales parámetros cinéticos

Los resultados obtenidos muestran comportamientos similares entre los dos materiales vírgenes de durezas extremas y las mezclas llevadas a cabo entre ellos, generando un conjunto de curvas englobadas entre las dos correspondientes a los materiales SEBS TA-5 y SEBS TA-90.

No aparece ningún pico, por lo que la mezcla es homogénea, no degradando ningún material por separado.

De igual manera, se muestran los resultados obtenidos para los TGA de las mezclas M01:100-0, M03:80-20, M04:70-30, M05:60-40, M07:40-60, M09:20-80 y M11:0-100 (Figura IV-40), representando % en peso de material frente a temperatura.



**Figura IV-40. Comparativa de curvas termogravimétricas de las mezclas de SEBS (% peso vs temperatura).**

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de termogravimetría de cada material (Tabla IV-28):

**Tabla IV-28. Parámetros de la degradación térmica a altas temperaturas para las mezclas de SEBS, obtenidos mediante termogravimetría (TGA).**

<b>Mezcla</b>	<b>Onset (°C)</b>	<b>Endset (°C)</b>	<b>Inflect. Pt. (°C)</b>	<b>Step (%)</b>
100-0	395,34	467,46	437,41	-98,737
80-20	409,78	474,83	449,64	-101,394
70-30	401,87	475,66	447,04	-100,052
60-40	413,94	478,76	453,05	-102,369
40-60	404,48	476,78	460,41	-100,68
20-80	428,5	464,55	447,2	-98,863
0-100	427,51	472,69	447,88	-98,2385

Si se toma como referencia el punto de inflexión de la curva termogravimétrica como punto de degradación, se aprecia que prácticamente todas las mezclas presentan puntos de degradación entre 440 y 460 °C, no apreciándose cambios significativos ni una tendencia clara en la evolución de este parámetro. Además se aprecia que todas las curvas se sitúan en el mismo rango. En este sentido, merece la pena destacar el buen comportamiento frente a degradación tanto de los dos grados comerciales vírgenes de SEBS con durezas extremas como de las mezclas obtenidas con estos.

### 1.7. SELECCIÓN DE LA MEZCLA DE SEBS MÁS INTERESANTE A NIVEL INDUSTRIAL.

Los valores característicos de la silicona líquida inyectada, empleada en ortopedia de calzado y puericultura ligera, son los descritos en la Tabla I-2, apartado I.2.1.

Uno de los objetivos planteados en este trabajo es seleccionar aquella mezcla cuyas especificaciones sean lo más parecidas a la silicona líquida inyectada, con la finalidad de poder sustituir en determinadas aplicaciones industriales dicho material por el SEBS, optimizando consecuentemente el coste de fabricación (material y procesado), la reprocesabilidad y el reciclaje.

Entre las diferentes mezclas caracterizadas, la mezcla seleccionada es la M04:70-30, procediendo a una comparativa con la silicona líquida inyectada en la siguiente tabla (Tabla IV-29):

**Tabla IV-29. Comparativa de propiedades de la silicona líquida inyectada y M04:70-30.**

<b>Propiedad</b>	<b>Silicona líquida inyectada</b>	<b>M04:70-30</b>
Dureza Shore A	40 a 80	40
Tensión de rotura (MPa)	6 a 8,5	1,25
Alargamiento a la rotura (%)	150 a 350	460

Salvo la tensión a rotura, la mezcla M04:70-30 supera en prestaciones a la silicona líquida inyectada, la procesabilidad es mejor y más económica, el aspecto es similar y otro aspecto importante es su reciclabilidad y reprocesabilidad, aspectos muy interesantes en la industria.

## **IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS M04 CON MPCM**

### **2.1. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04:70-30 CON MPCMs.**

#### **2.1.1. Evaluación del comportamiento reológico.**

Conforme se ha desarrollado el proceso de caracterización reológica de las mezclas de SEBS, se ha procedido a la caracterización reológica de la mezcla aditivada M04:70-30 con PCM 28D, PCM 37D y PCM 52D, en las proporciones de adición del 1%, 2%, 5% y 10% en peso, resultando un total de 12 mezclas. Por encima del 10% en peso de MPCM no se produce una dispersión homogénea, formándose agregados de MPCM tras el mezclado mecánico.

Las mezclas aditivadas propuestas para el análisis de miscibilidad y posterior caracterización reológica se muestran en la Tabla III-7., apartado III.1.2.

Las temperaturas utilizadas en la extrusión de material dentro del reómetro han sido 175 °C y 185 °C (temperaturas por encima y por debajo de la utilizada para la inyección de las piezas). Las velocidades de cizalla se han estudiado en el rango de 100 a 10.000 s<sup>-1</sup>.

Se ha procedido de forma idéntica a la descrita previamente, realizando las correcciones oportunas para disponer de la

Para la mezcla aditivada PCM01 (99% M04 – 1% PCM28D) se ha llevado a cabo un desarrollo completo. Para el resto de muestras se procede de igual manera.

Las siguientes gráficas (Figura IV-41 y Figura IV-42) muestran, para la mezcla aditivada PCM01, un valor muy similar al analizado para la muestra de SEBS sin aditivar, siendo necesario corregir los valores para las dos temperaturas, 175 °C y 185 °C. En la Tabla IV-30 y Tabla IV.31 se muestran los valores de las presiones medidas, los valores de la recta ajustada y los valores de los esfuerzos cortantes aparentes y corregidos.



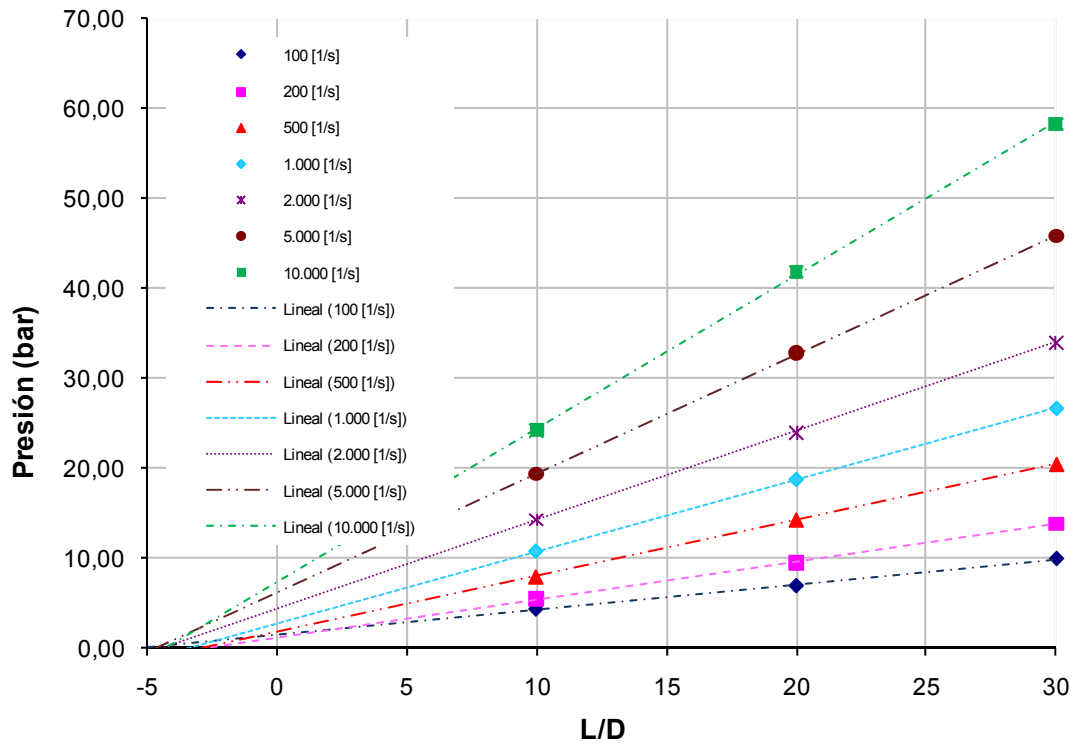


Figura IV-41. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (PCM01 a 175 °C).

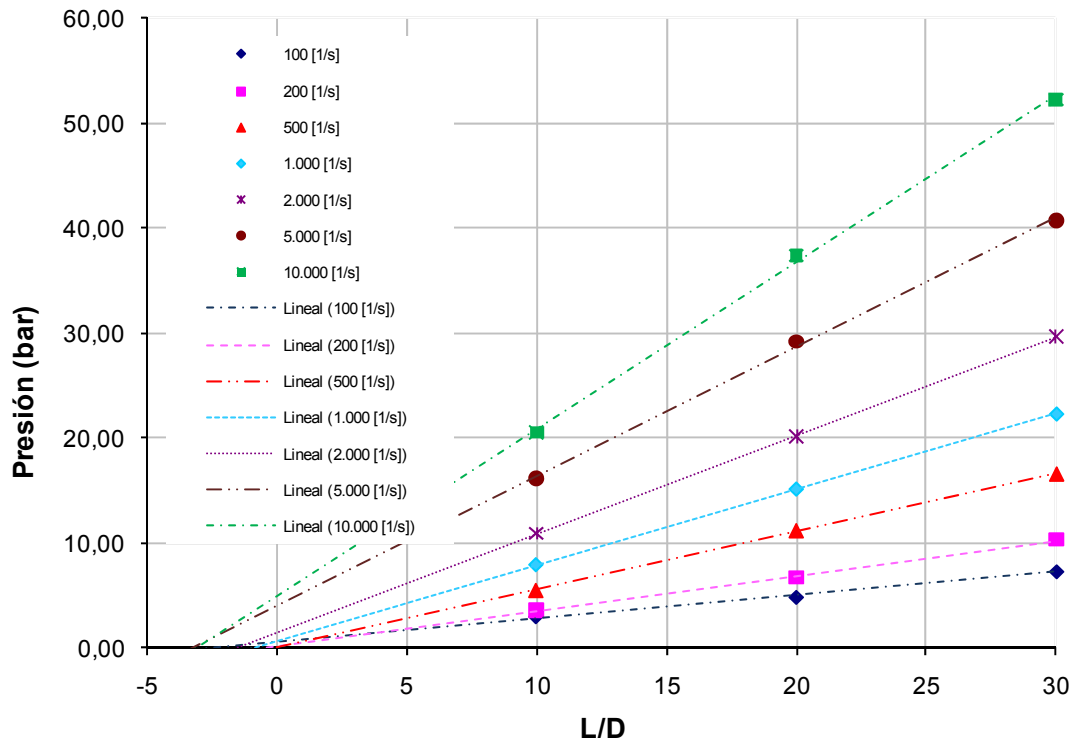


Figura IV-42. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (PCM01 a 185 °C).

Tabla IV-30. Valores de la Corrección de Bagley (PCM01 – 175 °C).

$\gamma_{ap}$ [1/s]	100 [1/s]	200 [1/s]	500 [1/s]	1.000 [1/s]	2.000 [1/s]	5.000 [1/s]	10.000 [1/s]
<b>L/D</b>	<b>Presiones [bar]</b>						
10	4,37	5,50	8,00	10,73	14,30	19,40	24,27
20	6,95	9,55	14,30	18,75	24,05	32,90	41,90
30	9,95	13,90	20,45	26,70	34,05	45,90	58,35
<b>Ajuste presiones a una recta (<math>P = a \cdot L/D + b</math>)</b>							
a	0,28	0,42	0,62	0,80	0,99	1,33	1,70
b	1,51	1,25	1,80	2,76	4,38	6,23	7,42
e (diam.)	-5,39	-2,98	-2,89	-3,46	-4,44	-4,70	-4,36
<b>L/D</b>	<b>Esfuerzo cortante aparente <math>\tau_{ap}</math> [Pa]</b>						
10	10.916,67	13.750,00	20.000,00	26.833,33	35.750,00	48.500,00	60.666,67
20	8.687,50	11.937,50	17.875,00	23.437,50	30.062,50	41.125,00	52.375,00
30	8.291,67	11.583,33	17.041,67	22.250,00	28.375,00	38.250,00	48.625,00
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante corregido <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	7.091,95	10.596,33	15.514,02	19.937,69	24.759,64	32.983,32	42.260,70
20	6.842,43	10.391,19	15.617,11	19.982,02	24.602,25	33.293,66	43.009,05
30	7.028,22	10.537,91	15.543,50	19.950,03	24.717,75	33.064,97	42.460,65
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante tomando valores de P ajustado a una recta <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	6.979,17	10.500,00	15.562,50	19.958,33	24.687,50	33.125,00	42.604,17
20	6.979,17	10.500,00	15.562,50	19.958,33	24.687,50	33.125,00	42.604,17
30	6.979,17	10.500,00	15.562,50	19.958,33	24.687,50	33.125,00	42.604,17

Tabla IV-31. Valores de la Corrección de Bagley (PCM01 – 185 °C).

$\gamma_{ap}$ [1/s]	100 [1/s]	200 [1/s]	500 [1/s]	1.000 [1/s]	2.000 [1/s]	5.000 [1/s]	10.000 [1/s]
<b>L/D</b>	<b>Presiones [bar]</b>						
10	2,95	3,65	5,55	7,90	10,95	16,15	20,55
20	4,85	6,75	11,20	15,15	20,15	29,20	37,40
30	7,35	10,35	16,55	22,35	29,70	40,80	52,30
<b>Ajuste presiones a una recta (<math>P = a \cdot L/D + b</math>)</b>							
a	0,22	0,34	0,55	0,72	0,94	1,23	1,59
b	0,65	0,22	0,10	0,68	1,52	4,07	5,00
e (diam.)	-2,95	-0,65	-0,18	-0,95	-1,62	-3,30	-3,15
<b>L/D</b>	<b>Esfuerzo cortante aparente <math>\tau_{ap}</math> [Pa]</b>						
10	7.375,00	9.125,00	13.875,00	19.750,00	27.375,00	40.375,00	51.375,00
20	6.062,50	8.437,50	14.000,00	18.937,50	25.187,50	36.500,00	46.750,00
30	6.125,00	8.625,00	13.791,67	18.625,00	24.750,00	34.000,00	43.583,33
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante corregido <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	5.692,98	8.570,68	13.627,23	18.043,47	23.563,03	30.358,22	39.069,61
20	5.282,18	8.173,19	13.873,87	18.082,39	23.302,58	31.331,11	40.389,46
30	5.575,86	8.442,98	13.708,58	18.055,77	23.483,62	30.631,07	39.442,40
<b>L/D</b>	<b>Cálculo esfuerzo cortante tomando valores de P ajustado a una recta <math>\tau_{corr}</math> [Pa]</b>						
10	5.500,00	8.375,00	13.750,00	18.062,50	23.437,50	30.812,50	39.687,50
20	5.500,00	8.375,00	13.750,00	18.062,50	23.437,50	30.812,50	39.687,50
30	5.500,00	8.375,00	13.750,00	18.062,50	23.437,50	30.812,50	39.687,50

Para poder calcular la pendiente de la curva se ha ajustado la misma a una ecuación de tercer grado, observando en la Tabla IV-32 y Tabla IV-33 que el ajuste es óptimo, ya que los valores ajustados y los reales son prácticamente iguales. De igual manera que en el apartado IV.1.1.1, se ha dividido la curva en siete tramos y se ha calculado la pendiente en los puntos donde se conoce la velocidad de cizalla aparente.

**Tabla IV-32. Ajuste de la velocidad de cizalla PCM01-175°C (Corrección de Rabinowitch).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\log \dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	2,00	2,30	2,70	3,00	3,30	3,70	4,00
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	3,84	4,02	4,19	4,30	4,39	4,52	4,63
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	3,84	4,02	4,19	4,30	4,39	4,52	4,63
n (pendiente)	0,65	0,51	0,38	0,32	0,31	0,34	0,41
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	113,27	247,82	703,77	1.520,86	3.136,23	7.449,88	13.666,75

**Tabla IV-33. Ajuste de la velocidad de cizalla PCM01-185°C (Corrección de Rabinowitch).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\log \dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	2,00	2,30	2,70	3,00	3,30	3,70	4,00
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	3,74	3,92	4,14	4,26	4,37	4,49	4,60
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	3,74	3,93	4,13	4,26	4,37	4,50	4,60
n (pendiente)	0,71	0,58	0,45	0,38	0,34	0,32	0,34
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	110,29	236,29	653,36	1.406,31	2.974,83	7.609,00	14.789,40

Una vez se dispone de los valores del esfuerzo cortante y de la velocidad de cizalla corregidos se calcula la viscosidad real con el cociente de estos según la expresión III.6. Los valores de las viscosidades reales se muestran en la Tabla IV-34 y Tabla IV-35. Como es lógico el material presenta menos viscosidad a mayores temperaturas.

**Tabla IV-34. Valores de viscosidad real (PCM01-175 °C).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\tau_{corr}$ [Pa]	6.979,17	10.500,00	15.562,50	19.958,33	24.687,50	33.125,00	42.604,17
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	113,27	247,82	703,77	1.520,86	3.136,23	7.449,88	13.666,75
$\eta$ [Pa·s]	61,62	42,37	22,11	13,12	7,87	4,45	3,12

**Tabla IV-35. Valores de viscosidad real (PCM01-185 °C).**

$\dot{\gamma}_{ap}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
$\tau_{corr}$ [Pa]	5.500,00	8.375,00	13.750,00	18.062,50	23.437,50	30.812,50	39.687,50
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	110,29	236,29	653,36	1.406,31	2.974,83	7.609,00	14.789,40
$\eta$ [Pa·s]	49,87	35,44	21,05	12,84	7,88	4,05	2,68

La siguiente gráfica (Figura IV-43) muestra una representación de las viscosidades corregidas a ambas temperaturas (175 °C y 185 °C)

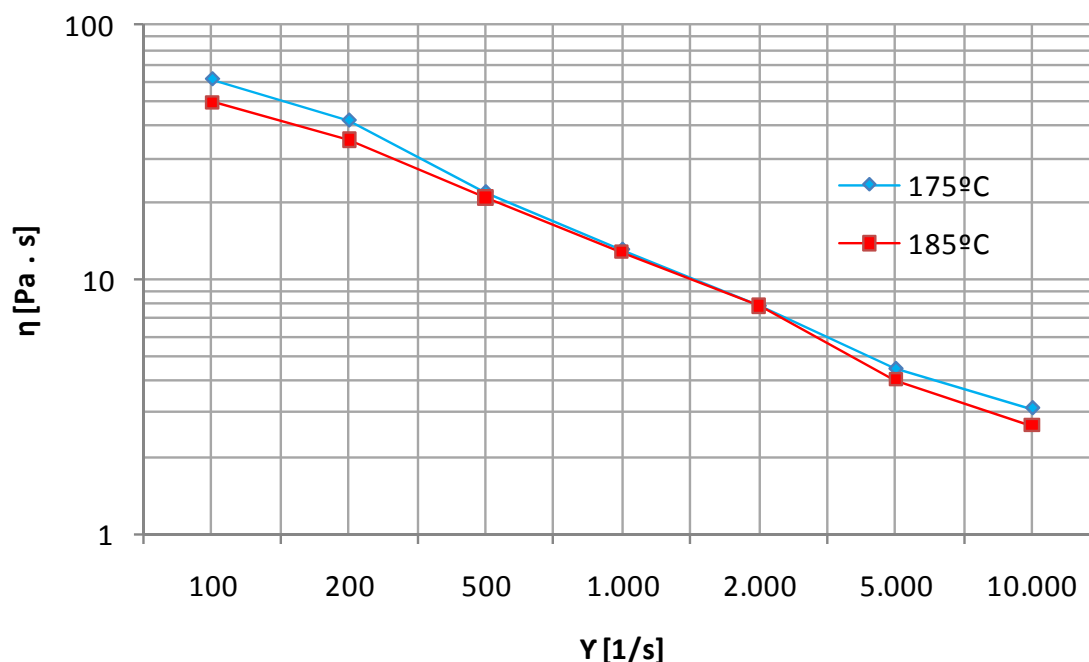


Figura IV-43. Representación gráfica de la variación de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma$ ) para diferentes temperaturas para la mezcla PCM01.

De la misma manera se ha realizado la caracterización reológica de la familia de mezclas a las dos temperaturas, 175 °C y a 185 °C.

En la Tabla IV-36 y en la Tabla IV-37 se muestran los valores de viscosidad real obtenidos tras haber sido corregidos, a 175 °C y a 185 °C, para PCM28D

Tabla IV-36. Valores de viscosidad real ( $\eta$  [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 175 °C.

$\gamma_{app}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
M04:70-30	70,61	45,00	24,93	15,82	9,46	4,87	3,53
PMC28D	61,62	42,37	22,11	13,12	7,87	4,45	3,12
	60,55	39,92	21,09	12,72	7,87	4,35	2,93
	63,31	42,90	22,70	13,57	8,11	4,33	2,93
	63,24	41,45	21,95	13,31	8,47	4,46	3,10
PCM37D	65,64	45,35	24,10	14,63	8,71	4,72	3,20
	64,78	41,72	22,53	13,90	8,58	4,52	2,90
	65,03	44,07	21,43	12,23	7,40	4,24	3,05
	71,27	40,90	21,35	12,81	8,05	4,51	3,23
PCM52D	64,07	47,50	25,03	15,58	9,55	5,75	3,85
	55,29	42,41	23,13	15,76	9,28	4,51	4,29
	60,82	45,73	23,78	14,46	9,73	4,38	3,11
	75,04	52,90	25,98	14,13	9,58	4,90	3,13

**Tabla IV-37. Valores de viscosidad real ( $\eta$  [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 185 °C.**

$\dot{\gamma}_{app}$ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
M04:70-30	56,92	41,08	22,29	14,54	9,37	4,13	3,45
PMC28D	49,87	35,44	21,05	12,84	7,88	4,05	2,68
	46,12	34,19	19,48	11,93	7,35	4,02	2,76
	42,66	32,28	19,00	11,69	7,17	4,08	2,92
	45,36	35,32	20,25	12,93	8,20	4,31	2,90
PCM37D	51,75	37,67	21,31	12,75	7,88	4,27	2,87
	53,82	37,55	23,15	14,70	9,11	4,47	2,61
	44,78	31,87	21,82	16,27	9,69	4,42	2,14
	52,58	36,79	21,18	13,41	8,26	4,49	2,98
PCM52D	53,73	44,68	25,48	14,45	9,94	4,91	3,00
	51,59	43,36	21,07	15,09	8,50	4,13	2,42
	52,83	40,39	20,75	14,50	8,87	4,12	2,44
	62,21	43,62	24,09	14,09	8,27	4,55	3,17

En base a la información mostrada en las tablas anteriores es posible hacer las siguientes consideraciones:

Para PCM28D, la viscosidad baja ligeramente respecto a la mezcla M04:70-30 al 100% en peso.

Para PCM37D, la viscosidad baja ligeramente respecto a la mezcla M04:70-30 al 100% en peso, pero en menor proporción que con respecto al PCM28D.

Para PCM52D, la viscosidad permanece en valores próximos a la mezcla M04:70-30 al 100% en peso, superando ligeramente dichos valores con la concentración del 10% en peso de PCM52D.

Con el objetivo de plasmar gráficamente lo anteriormente indicado, la Figura IV-44 muestra gráficamente el ligero descenso de la viscosidad al incorporar la mezcla M04:70-30 el aditivo PCM37D al 5% en peso.

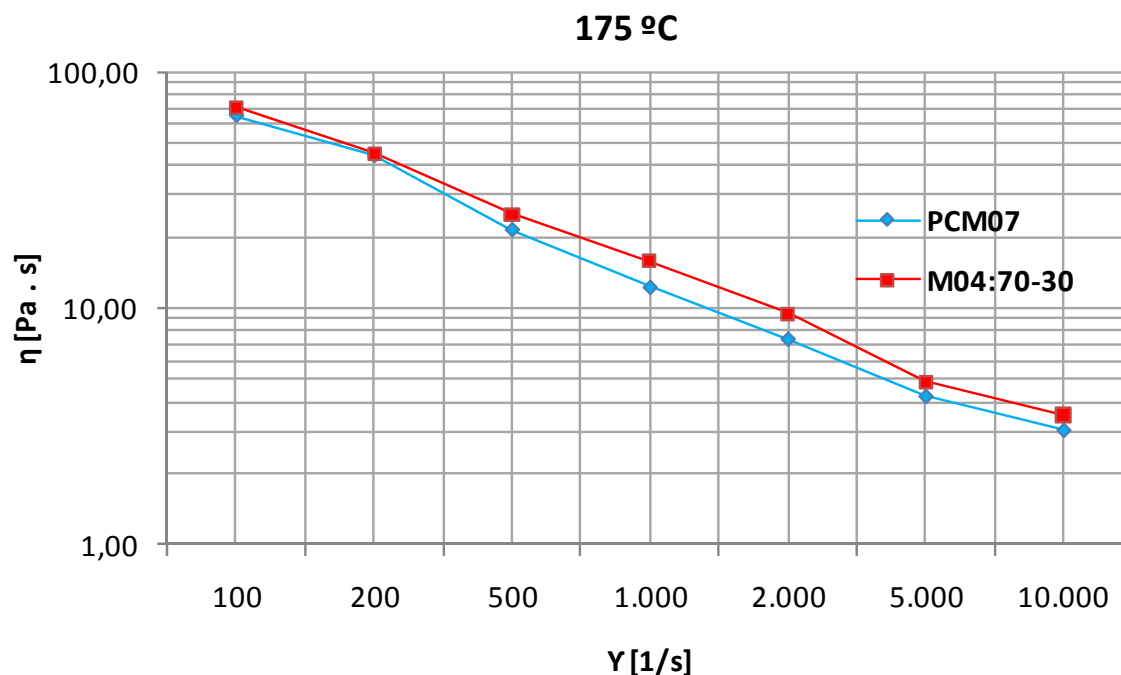


Figura IV-44. Comparativa de curvas de viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\gamma$ ) a 175°C para las mezclas M04:70-30 y PCM01 (M04 + 5% PCM37D).

### 2.2.2. Determinación de los parámetros independientes del modelo de Cross-WLF.

De la misma manera que se ha descrito en capítulos previos en relación a las mezclas de SEBS sin aditivos con materiales de cambio de fase, se ha procedido a determinar los parámetros del modelo de Cross-WLF con el fin de disponer de una herramienta cuantitativa para llevar a cabo la simulación del proceso de transformación mediante software específico.

De acuerdo con lo señalado en el apartado IV.1.1.2, se adoptan los siguientes valores para los parámetros independientes del SEBS [Reig, 2005].

$$\tilde{A}_2 \text{ [K]} = 51,6 \text{ K}$$

$$D_2 = \tilde{T}_m = 100 \text{ °C} = 373,5 \text{ °K}$$

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

Con lo que el modelo WLF del SEBS queda como sigue:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1 \cdot (T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)} & , \text{ si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty & , \text{ si } T_m < \tilde{T} \end{cases}$$

$$A_2 = 51.6 + 0 \cdot p$$

$$\tilde{T} = 373.5 + 0 \cdot p$$

### 2.2.3. Modelización matemática

Una vez se tienen los datos experimentales de la reología de todas las mezclas propuestas de SEBS+PCM, se ha aplicado el modelo de Reig <sup>[Reig, 2005]</sup> para determinar los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF. Para la determinación de estos parámetros se han utilizado todas las mediciones realizadas, tanto las de 175 °C como las de 185 °C, para las diferentes mezclas de SEBS+PCM.

En la Tabla IV-38 se muestran los valores obtenidos por el modelo para los parámetros dependientes de la mezcla PCM01:99% M04:70-30 – 1% PCM28D.

Tabla IV-38. Valores de los parámetros dependientes para la mezcla PCM01.

Parámetro dependiente	Valor
$D_1$ [Pa·s]	1,67E+12
$A_1$ [-]	14,9827
$\tau^*$ [Pa]	0,0492
$n$ [-]	0,4395

En la Tabla IV-39 se calcula la viscosidad resultante del modelo para un amplio intervalo de velocidades de cizalla, y para dos temperaturas distintas.

Tabla IV-39. Viscosidad real y teórica a 175 °C y 185 °C para PCM01

Velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ [1/s]	175 °C		Velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ [1/s]	185 °C	
	Viscosidad real $\eta$ [Pa·s]	Viscosidad teórica $\eta_t$ [Pa·s]		Viscosidad real $\eta$ [Pa·s]	Viscosidad teórica $\eta_t$ [Pa·s]
113,27	61,62	63,35	110,29	49,87	52,66
247,82	42,37	40,28	236,29	35,44	34,28
703,77	22,11	22,72	653,36	21,05	19,26
1520,86	13,12	14,65	1.406,31	12,84	12,71
3.136,23	7,87	9,90	2.974,83	7,88	8,36
7.449,88	4,45	6,08	7.609,00	4,05	4,94
13.666,75	3,12	4,33	14.789,40	2,68	3,38

Para validar la utilidad del modelo propuesto se compara los valores de viscosidad obtenidos por el modelo teórico con las viscosidades de la mezcla PCM01, empleada en los ensayos (Figura IV-45 y Figura IV-46).

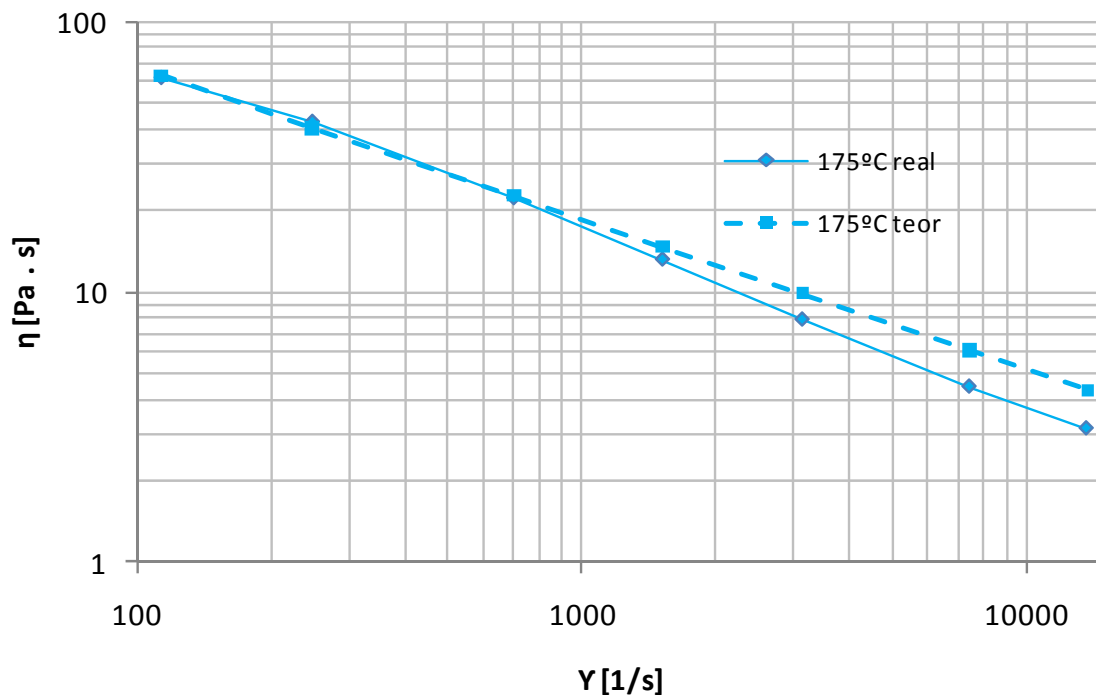


Figura IV-45. Comparativa de curvas de viscosidad ( $\eta$ ) entre modelo teórico y valores reales de la mezcla PCM01 a 175 °C.

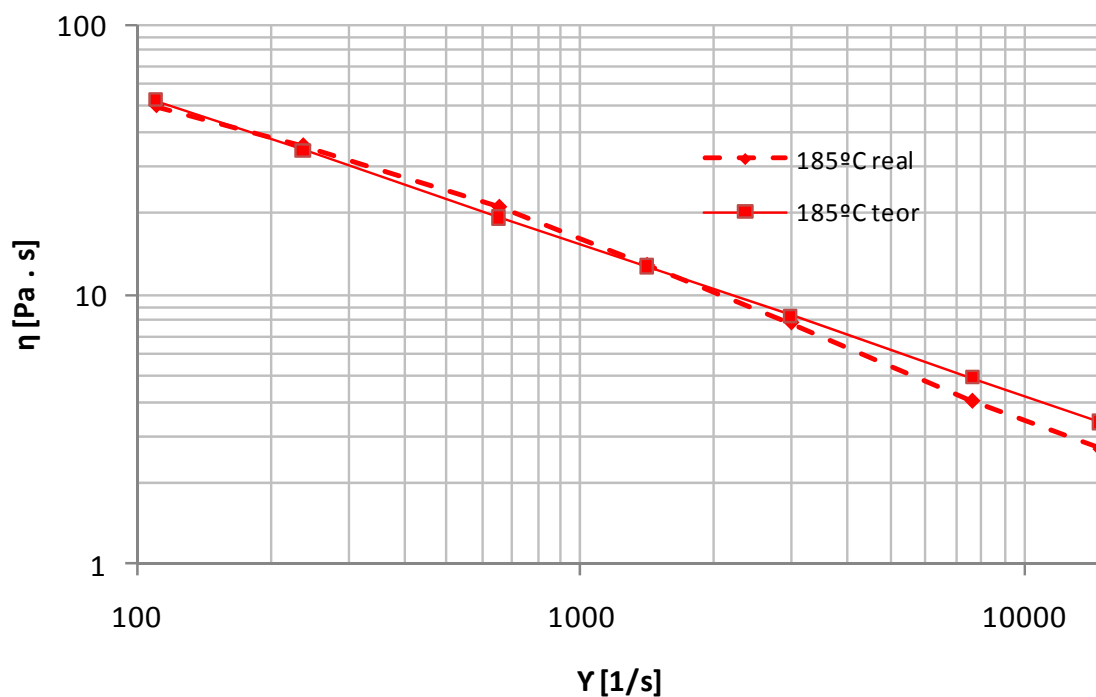


Figura IV-46. Comparativa de curvas de viscosidad ( $\eta$ ) entre modelo teórico y valores reales de la mezcla PCM01 a 185 °C.

El modelo teórico se ajusta de manera correcta a los valores obtenidos experimentalmente, destacando una cierta desviación para valores de velocidad de cizalla elevados.



De igual manera, se han calculado los parámetros dependientes para la familia de mezclas. En la Tabla IV-40 se muestran los valores de todos los parámetros (dependientes e independientes) para la familia de mezclas.

**Tabla IV-40. Valores de los parámetros del modelo Cross-WLF para el conjunto de mezclas.**

	Mezcla	n [-]	$\tau^*$ [Pa]	$D_1$ [Pa·s]	$D_2$ [K]	$D_3$ [K/Pa]	$A_1$ [-]	$\tilde{A}_2$ [K]
	M04:70-30	0,41	0,03	3,42E+12	373,15	0	10,99	51,6
28D	PCM01	0,4395	0,0492	1,67E+12	373,15	0	14,9827	51,60
	PCM02	0,4278	0,7398	3,97E+12	373,15	0	21,2920	51,60
	PCM03	0,2568	1,0431	9,51E+07	373,15	0	22,4644	51,60
	PCM04	0,4379	0,4450	2,18E+13	373,15	0	23,7613	51,60
37D	PCM05	0,4294	1,0226	5,55E+12	373,15	0	22,2393	51,60
	PCM06	0,4167	0,6671	3,11E+11	373,15	0	15,4052	51,60
	PCM07	0,4426	0,8094	8,16E+12	373,15	0	23,7535	51,60
	PCM08	0,3822	0,8129	4,52E+13	373,15	0	20,8090	51,60
52D	PCM09	0,4619	0,3515	1,44E+12	373,15	0	3,5110	51,60
	PCM10	0,4321	0,2137	3,66E+11	373,15	0	14,7339	51,60
	PCM11	0,4788	0,0046	1,89E+11	373,15	0	10,7855	51,60
	PCM12	0,4214	0,1247	5,32E+12	373,15	0	16,2534	51,60

Con estos resultados es posible desarrollar curvas teóricas de previsión de comportamiento para cada mezcla, que una vez introducidos en el Moldflow® permiten simular el comportamiento del material en el llenado de la cavidad del molde.

El factor “n”, que representa la pendiente del comportamiento pseudoplástico, muestra una tendencia de mantenimiento alrededor del valor original de la mezcla M04:70-30.

$\tau^*$  indica una tendencia decreciente como consecuencia del aumento de la viscosidad con el aumento de porcentaje en peso del PCM.

Los valores de  $D_1$  muestran ligeras variaciones respecto al valor original.

Finalmente, los valores de  $A_1$  tienen una tendencia creciente conforme aumenta el porcentaje de PCM, cuantificando la variación de la viscosidad.

## **2.2. PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM.**

Para el proceso de inyección de las mezclas de SEBS se ha empleado la geometría descrita en el capítulo III.2.3.1.

En todos los ensayos se trabaja con mezclas de M04:70-30 y PCM en diferentes porcentajes en peso, siendo la única diferencia entre ellas su comportamiento reológico en estado fundido.

El ajuste de los movimientos del grupo de inyección se mantiene constante para todas las mezclas y para todas las combinaciones de los parámetros de inyección, habiendo empleado las mismas condiciones que se detallan en la Tabla III-8 y Tabla III-9.

Empleando las mismas condiciones consideradas en el apartado IV.1.2, el volumen de carga del material a inyectar asciende a 14 g, trabajando en una primera fase con la inyección de 15 probetas normalizadas y en una segunda con la inyección de probetas previa anulación de la presión de compactación, generando probetas con un porcentaje en peso seleccionado y así poder comparar posteriormente los resultados con lo previsto en la simulación CAE de la inyección con Moldflow®.

Destacar la pérdida de transparencia de las mezclas con la incorporación del MPCM, a partir del 1% en adelante. Esto ocurriría igualmente con cualquier otro material transparente al que se incorporase MPCM.

Igualmente, resaltar una mejora en la extracción, tras la inyección, de las mezclas de SEBS al ser aditivadas, lo cual reduce los tiempos de ciclo de inyección.

### **2.3. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM.**

La configuración del simulador Autodesk Moldflow Insight® se ha llevado a cabo para que las condiciones de proceso utilizadas sean lo más parecidas a las aplicadas en la experimentación realizada.

La información reológica empleada es la de la mezcla M04:70-30, ya que se trata de un parámetro fundamental. El resto de parámetros del comportamiento del polímero se han mantenido invariables para todas las mezclas.

El resto de condiciones son las detalladas en el apartado IV.1.3.

### **2.4. VALIDACIÓN DEL MODELO - PROCESADO POR INYECCIÓN DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM.**

Para finalizar esta fase, se ha llevado a cabo una validación experimental del modelo matemático calculado.

Por este motivo, han sido tomados los valores de las variables calculados en el apartado anterior, para las mezclas aditivadas PCM06 (M04:70-30 + 2% PCM37D) y PCM07 (M04:70-30 + 5% PCM37D)

Las pruebas de llenado son similares a las indicadas en el apartado IV.1.4.

La primera muestra verificada ha sido la de la mezcla aditivada PCM06. Sobre el modelo experimental se programaron diferentes llenados de pieza en función de la velocidad de inyección. La máquina establece las velocidades en %. La presión de compactación se mantuvo constante en valores próximos a cero. El tiempo de inyección se mantuvo constante también. Se aplicó una velocidad en máquina del 7%, 10% y 13%, con una equivalencia de velocidades en el simulador de 7, 10 y 13 cm<sup>3</sup>/seg, representado en las siguientes imágenes (Figura IV-47, Figura IV-48, y Figura IV-49, respectivamente).

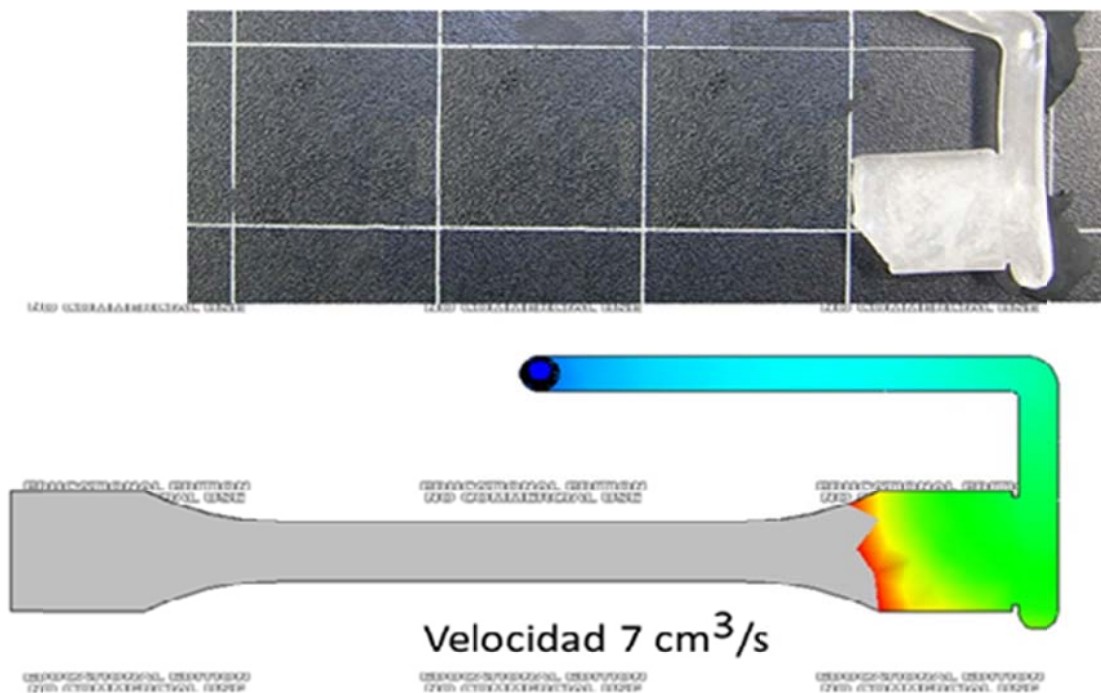


Figura IV-47. validación modelo teórico para inyección de la mezcla aditivada PCM06 con velocidad en máquina del 7%.

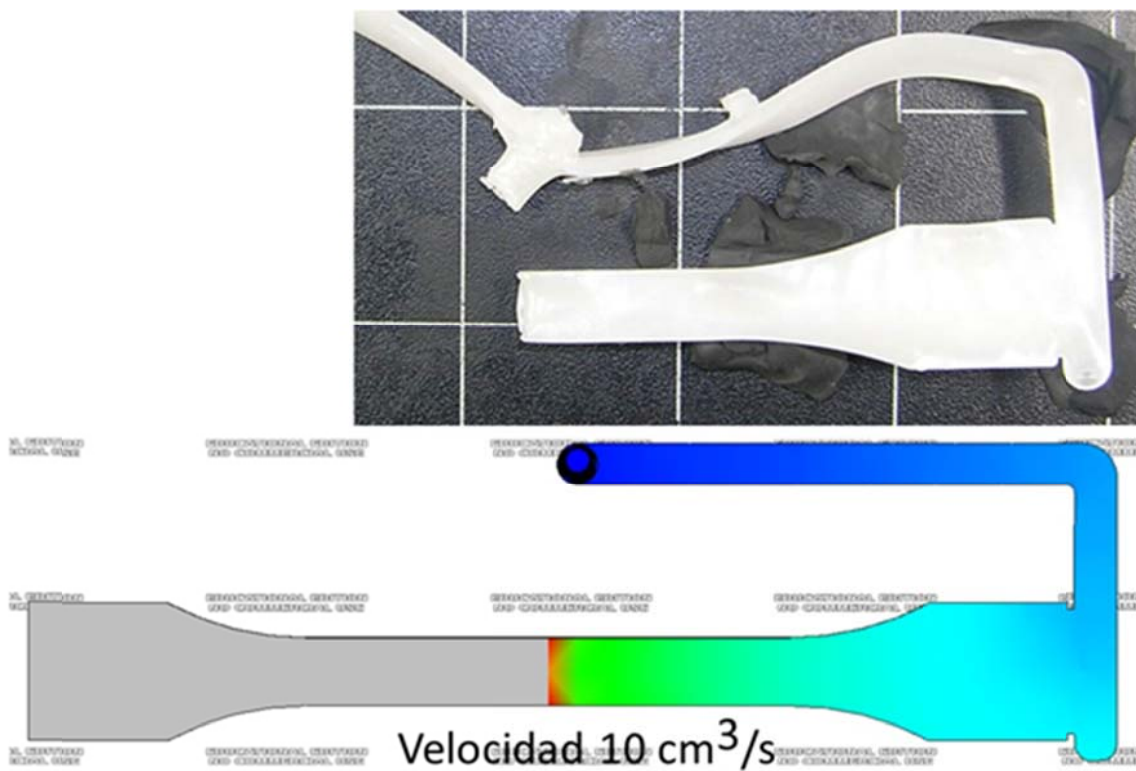


Figura IV-48. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla aditivada PCM06 con velocidad en máquina del 10%.

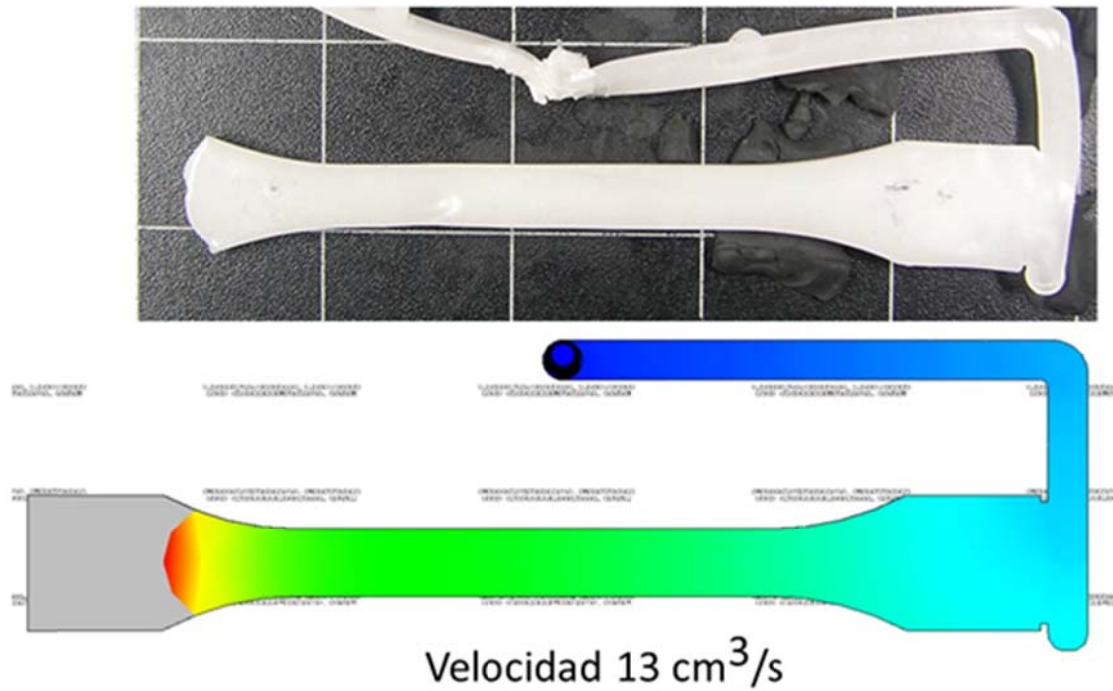


Figura IV-49. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla aditivada PCM06 con velocidad en máquina del 13%.

La Tabla IV-41 muestra el llenado equivalente a las velocidades de inyección programadas tanto en máquina como en el simulador.

Tabla IV-41. Llenado equivalente a la velocidad de inyección en modelo simulado y modelo real para la mezcla aditivada PCM06.

Velocidad inyección en máquina	Velocidad de inyección en el simulador	Llenado equivalente simulador	Llenado equivalente real
7%	7 cm <sup>3</sup> /seg	7%	6,6%
10%	10 cm <sup>3</sup> /seg	60%	57%
13%	13 cm <sup>3</sup> /seg	94%	93%

El resultado mostrado nos permite observar un buen comportamiento del modelo matemático respecto al modelo experimental.

De forma similar, se ha procedido con la mezcla aditivada PCM07 (M04:70-30 + 5% MPCM). Se aplicó una velocidad en máquina del 7%, 9% y 11%, con una equivalencia de velocidades en el simulador de 7, 9 y 11 cm<sup>3</sup>/seg, representado en las siguientes imágenes (Figura IV-50, Figura IV-51, y Figura IV-52, respectivamente).

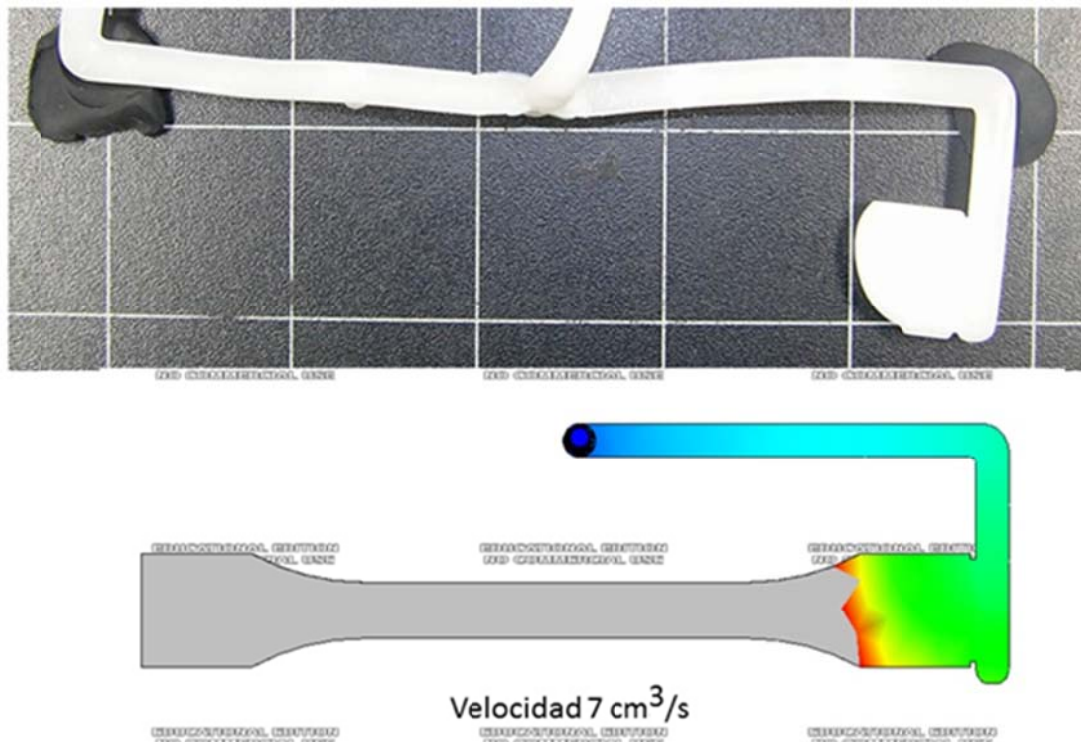


Figura IV-50. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla PCM07 con velocidad en máquina del 7%.

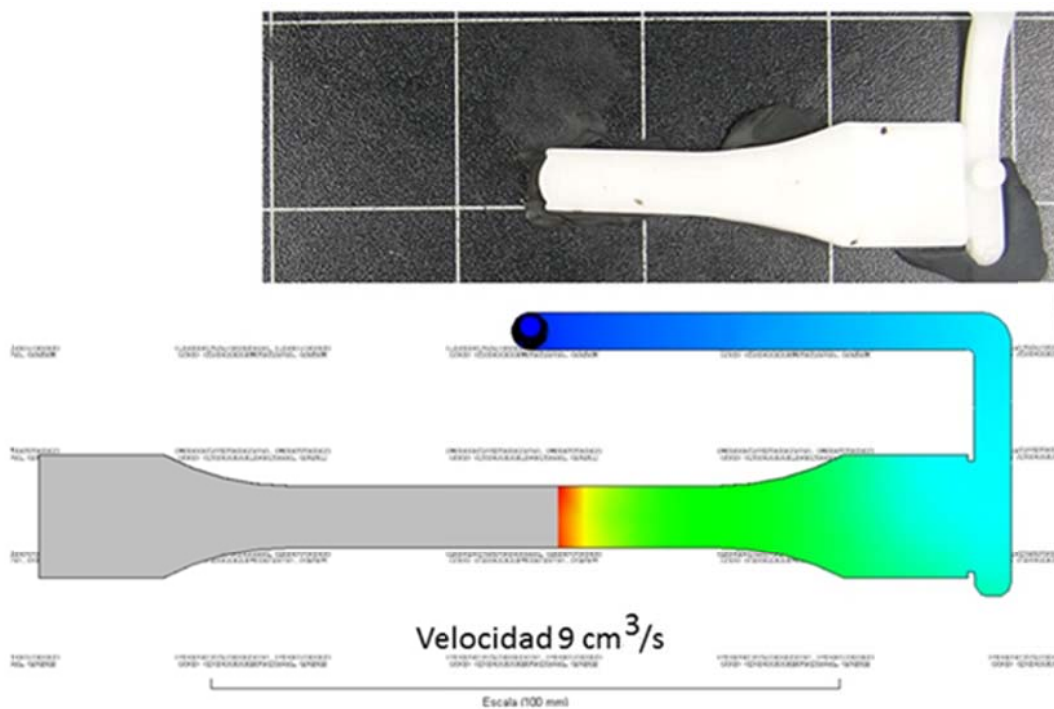


Figura IV-51. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla PCM07 con velocidad en máquina del 9%.

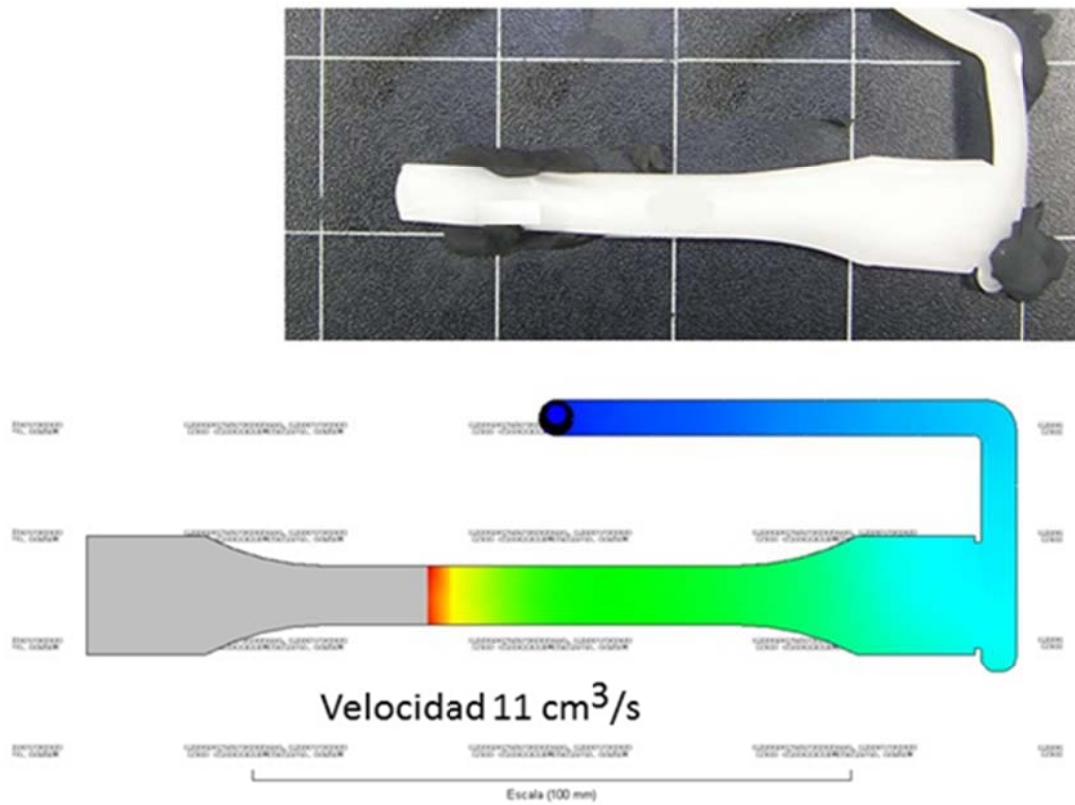


Figura IV-52. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla PCM07 con velocidad en máquina del 11%.

La Tabla IV-42 muestra el llenado equivalente a las velocidades de inyección programadas tanto en máquina como en el simulador.

**Tabla IV-42. Llenado equivalente a la velocidad de inyección en modelo simulado y modelo real para el compuesto PCM07.**

<b>Velocidad inyección en máquina</b>	<b>Velocidad de inyección en el simulador</b>	<b>Llenado equivalente simulador</b>	<b>Llenado equivalente real</b>
7%	7 cm <sup>3</sup> /seg	7%	6,8%
9%	9 cm <sup>3</sup> /seg	49%	47%
11%	11 cm <sup>3</sup> /seg	64%	61%

El resultado mostrado nos permite observar un buen comportamiento del modelo matemático respecto a los valores experimentales.

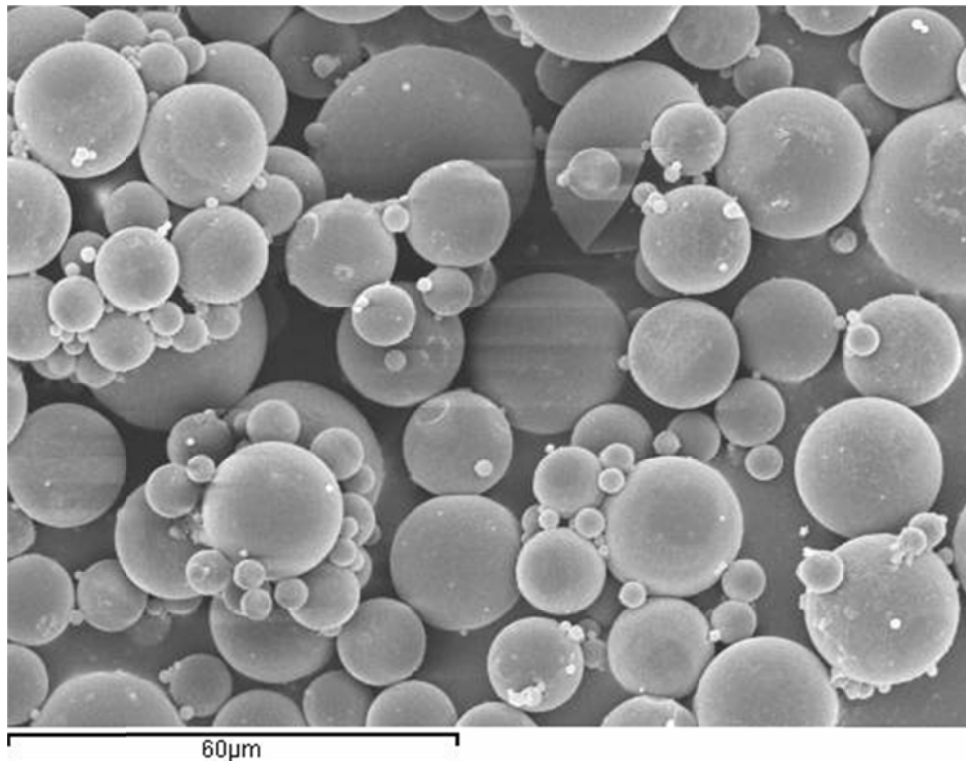
Los porcentajes de llenado son similares entre los modelos simulados y los resultados experimentales. La desviación es equivalente, por término medio, al 0,4 % entre el modelo simulado y los valores reales.

En base a los valores anteriores, la validación experimental del modelo matemático calculado permite observar un buen comportamiento del modelo matemático con respecto al modelo experimental.

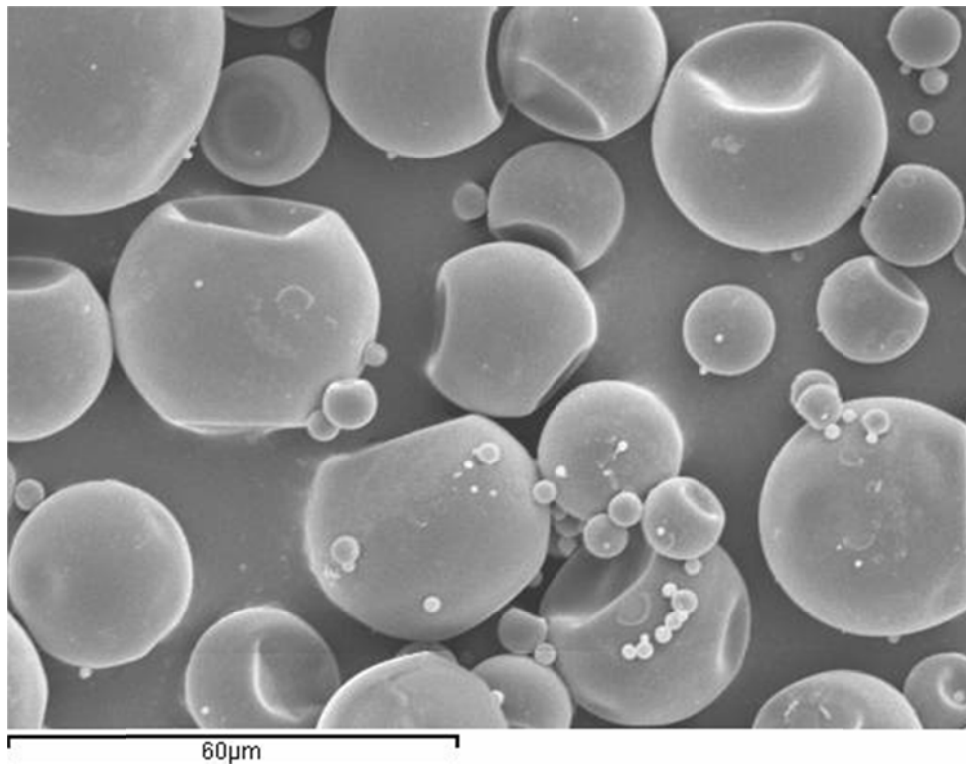


## 2.5. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM.

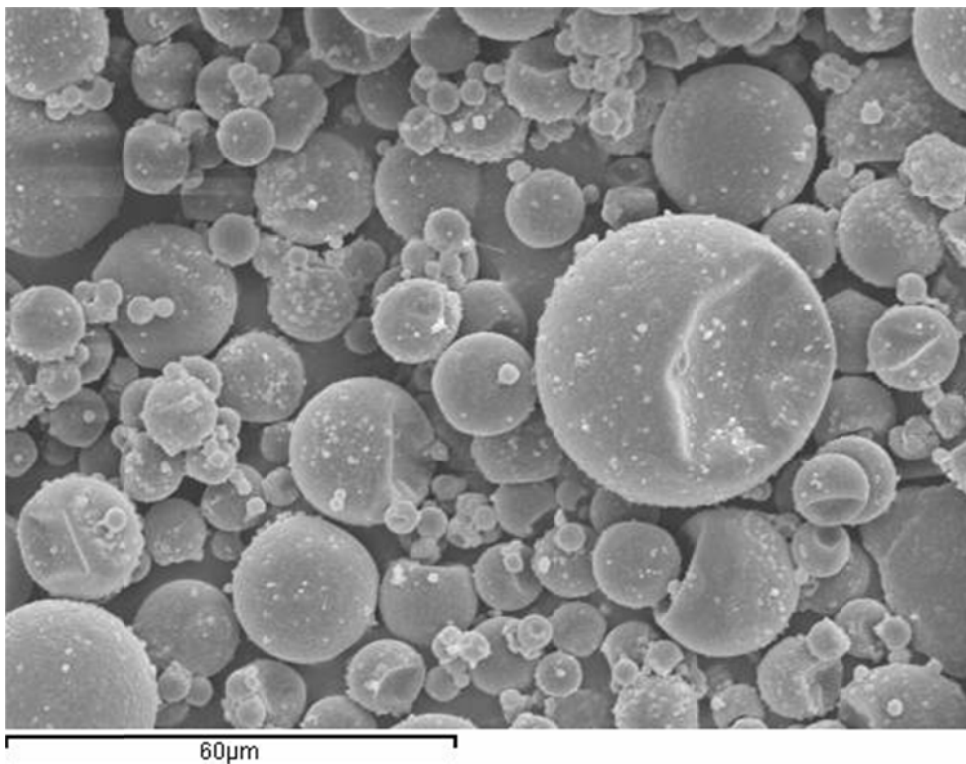
Las siguientes imágenes (Figura IV-53, Figura IV-54 y Figura IV-55) muestran una micrografía mediante SEM de las microcápsulas de polvo PCM28D, PCM37D y PCM52D respectivamente. La adición de microcápsulas de PCM puede llevar a cabo un cambio en la respuesta mecánica de compuestos de SEBS y PCM. La tensión de rotura es altamente sensible a la presencia de aditivos, principalmente en altas concentraciones. La pobre interacción entre las partículas de aditivo y la matriz polimérica produce mayores efectos de concentración de tensión, que aceleran la rotura. Por otro lado, si existe buena interacción entre las partículas agregadas y la matriz polimérica, pueden aparecer efectos de concentración de tensión, pero menos extendidos y sería posible alcanzar un incremento de propiedades mecánicas.



**Figura IV-53. Micrografía SEM (1000x) de microcápsulas de materiales con cambio de fase MPCM28D - punto de fusión 28 °C.**



**Figura IV-54. Micrografía SEM (1000x) de microcápsulas de materiales con cambio de fase MPCM37D - punto de fusión 37 °C.**



**Figura IV-55. Micrografía SEM (1000x) de microcápsulas de materiales con cambio de fase MPCM52D - punto de fusión 52 °C.**

### 2.5.1. Caracterización del comportamiento a tracción.

Las propiedades mecánicas de las mezclas aditivadas de M04:70-30 y MPCMs se han obtenido con un equipo de tracción ELIB 30 (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) descrito en el apartado III.2.8, siguiendo las directrices de la norma ISO 527 [UNE-EN-ISO-527-3, 1996]. Todas las muestras aditivadas fueron ensayadas a 22 °C y una humedad relativa del 50%, empleando un velocidad de avance de 50 mm/min con una célula de carga de 100 N. El número mínimo de probetas ensayadas ha sido de 10 y se han calculado la media de los valores de alargamiento a la rotura (propiedad mecánica a ductilidad) y tensión de rotura (propiedad mecánica a resistencia).

Se ha procedido a analizar por separado las mezclas aditivadas M04 + PCM28D, M04 + PCM37D y M04 + PCM52D. No obstante, en una primera aproximación, la mezcla aditivada con PCM37D derivaría en aplicaciones industriales de ortopedia de calzado y puericultura ligera a corto plazo.

#### MPCM28D

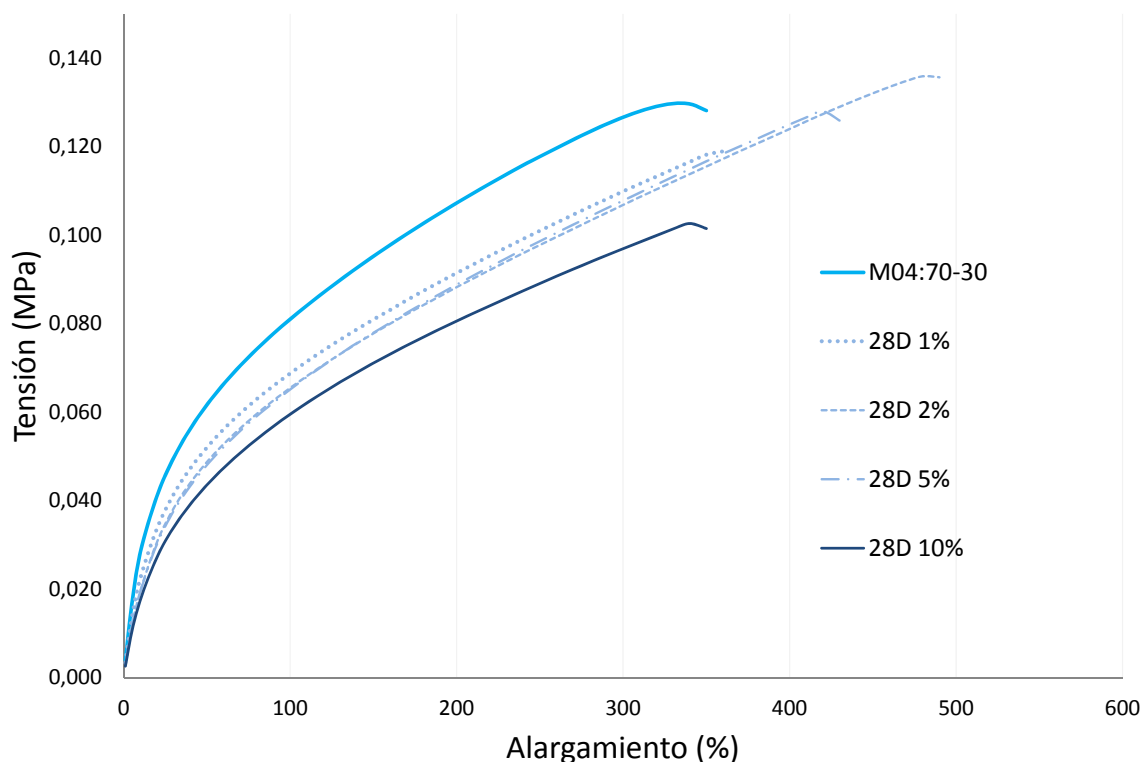
La siguiente tabla (Tabla IV-43) muestra los valores de alargamiento frente a tensión de rotura para cada mezcla aditivada, resaltando el alargamiento al 100%. Se muestran sólo los valores hasta que alcanzan la rotura para cada mezcla.

**Tabla IV-43- Valores de resistencia a la tensión frente a alargamiento a la rotura de las mezclas aditivadas de SEBS y MPCM28D en porcentaje en peso.**

Alargamiento (%)	MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS Y MPCM28D – Tensión (MPa)				
	M04:70-30	PCM01: 1%	PCM02: 2%	PCM03: 5%	PCM04: 10%
10	0,0283	0,0224	0,0195	0,0194	0,0175
50	0,0616	0,0520	0,0487	0,0480	0,0435
100	0,0810	0,0687	0,0654	0,0651	0,0595
150	0,0952	0,0809	0,0778	0,0779	0,0711
200	0,1072	0,0914	0,0882	0,0888	0,0806
250	0,1178	0,1010	0,0977	0,0986	0,0891
300	0,1266	0,1099	0,1068	0,1078	0,0969
350	0,1281	0,1182	0,1155	0,1167	0,1015
360		0,1189	0,1172	0,1184	
400			0,1240	0,1250	
430			0,1290	0,1259	
450			0,1320		
490			0,1357		
500					

La mezcla aditivada PCM02 (M04:70-30 + 2% PCM28D) alcanza los mayores valores de alargamiento y tensión de rotura.

La Figura IV-56 muestra las curvas de tensión-alargamiento para la mezcla de partida (M04:70-30) sin PCM, y la mezcla M04 aditivada con diferentes porcentajes de PCM. Se puede observar claramente que la presencia de pequeñas cantidades de PCMs (menos del 5%) mejora las características mecánicas (elevada tensión y alargamiento a la rotura) mientras que elevadas cantidades de PCM (10%) produce un ligero decrecimiento de las características mecánicas (menor tensión ante un mismo alargamiento a la rotura).

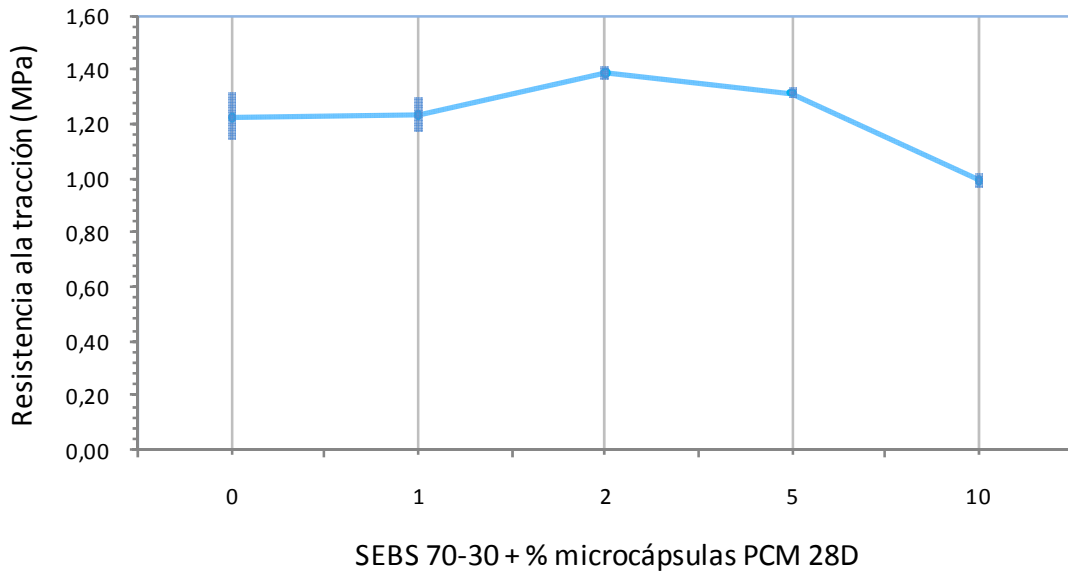


**Figura IV-56. Curva tensión-alargamiento para mezclas aditivadas de SEBS con microcápsulas de PCM28D en diferentes porcentajes de peso.**

En el caso de mezclas aditivadas SEBS-PCM, podemos apreciar un incremento de la tensión de rotura con la presencia de microcápsulas de PCM28D (Tabla IV-44 y Figura IV-57), aunque las variaciones no son significativas.

**Tabla IV-44. Resistencia a la tracción de la mezcla aditivada de SEBS y MPCM28D.**

% PCM28D	Resistencia (MPa)	Desviación Típica	( % )
0	1,23	0,09	(± 7,15%)
1	1,23	0,06	(± 4,88%)
2	1,39	0,02	(± 1,53%)
5	1,31	0,02	(± 1,53%)
10	0,99	0,03	(± 2,66%)



**Figura IV-57. Variación de la resistencia a tracción de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 28 °C (PCM28D).**

Para el 1% en peso de PCM28D, la resistencia a la tracción cambia de 1,25 MPa (SEBS no aditivado) hasta valores alrededor de 1,40 MPa (representa un incremento porcentual del 11%). Por lo tanto, se puede deducir que existe una buena interacción entre las microcápsulas de PCM y la matriz de SEBS mediante la mezcla en la máquina de moldeo por inyección.

En estas condiciones, las microcápsulas de PCM actúan como puntos de bloqueo, restringiendo así el movimiento de la cadena polimérica. Conforme el contenido de MPCM aumenta, la resistencia a la tracción disminuye ligeramente, pero aún se mantiene en valores similares a la mezcla sin aditivar. Para el 10% en peso de MPCM, la resistencia a la tracción decrece como consecuencia de la gran cantidad de microcápsulas, ya que forman agregados de PCM.

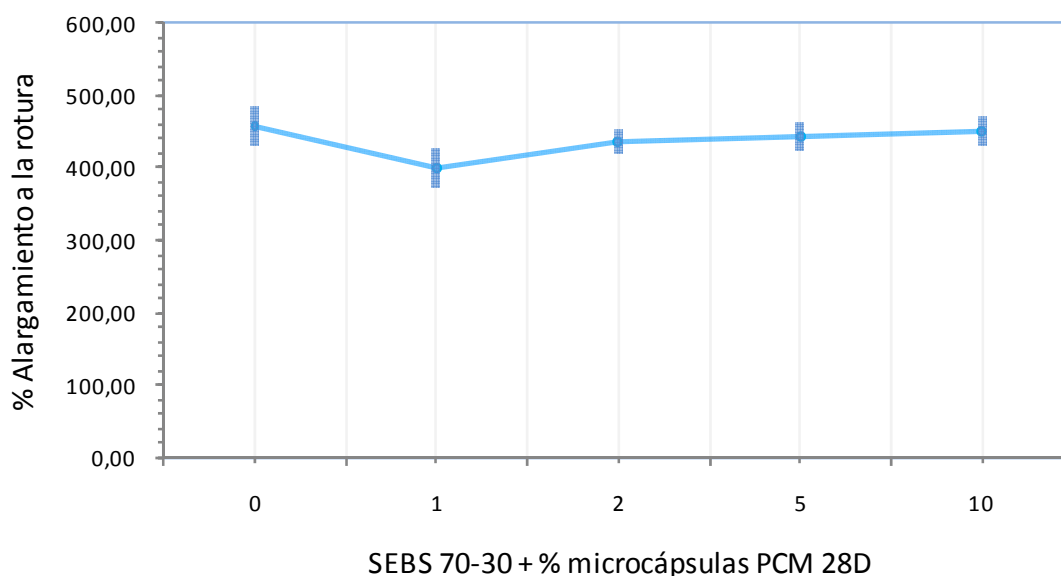
Junto con la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura es otra de las propiedades altamente sensible a la presencia de concentradores de tensión. Si las partículas aditivadas no interactúan con la matriz polimérica, se produce un fuerte efecto de concentración de tensión, lo que conduce a un decrecimiento de ambos parámetros, resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Por contra, si hay una buena interacción microcápsulas -matriz, la concentración de tensión es menos pronunciada; es posible mantener el alargamiento a la rotura en niveles elevados, similar a la mezcla no aditivada (o con ligeras disminuciones).

Los resultados de los ensayos a tracción, respecto al alargamiento a la rotura, se muestran en la Tabla IV-45.

**Tabla IV-45. Alargamiento a la rotura de las muestras aditivadas de SEBS y MPCM28D.**

% PCM28D	% Alargamiento	Desviación Típica	(%)
0	458,65	27,62	(± 6,02%)
1	398,80	28,14	(± 7,06%)
2	435,65	16,31	(± 3,74%)
5	441,90	19,65	(± 4,45%)
10	449,66	20,10	(± 4,47%)

La Figura IV-58 muestra la evolución del alargamiento a la rotura en términos de porcentaje de PCM28D aditivado a la matriz de la mezcla de SEBS.



**Figura IV-58. Variación del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 28 °C (PCM28D).**

El alargamiento a la rotura de la mezcla no aditivada es del 455%. Como puede observarse, la mezcla aditivada con PCM en porcentaje del 1 ve reducido el alargamiento a la rotura en un 10% (valores próximos al 400%) recuperando los valores originales conforme aumenta la concentración, volviendo a alcanzar el 450%.

En este sentido, cabe esperar una buena interacción entre las microcápsulas y la matriz de SEBS, en tanto en cuanto, la presencia de cantidades apreciables de microcápsulas de PCM no provoca una reducción de propiedades dúctiles, de tal manera que este hecho es representativo de una buena transmisión de esfuerzos.

### MPCM37D

La siguiente tabla (Tabla IV-46) muestra los valores de alargamiento frente a tensión de rotura para cada mezcla aditivada con microcápsulas de PCM con cambio de fase a 37 °C.

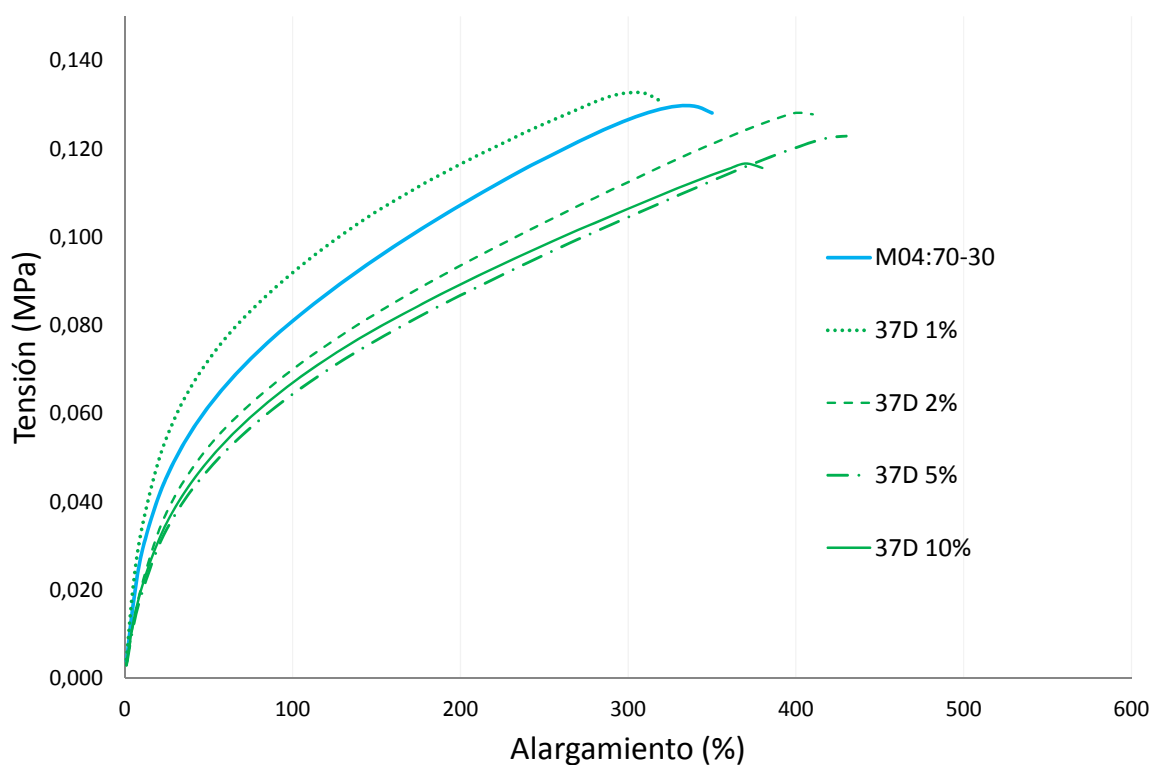
**Tabla IV-46. Resistencia a la tensión frente a alargamiento a la rotura de las mezclas aditivadas de SEBS y MPCM37D en porcentaje en peso.**

Alargamiento (%)	MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS Y MPCM37D – Tensión (MPa)				
	M04:70-30	PCM05: 1%	PCM06: 2%	PCM07: 5%	PCM08: 10%
10	0,0283	0,0337	0,0209	0,0191	0,0205
50	0,0616	0,0722	0,0525	0,0474	0,0494
100	0,0810	0,0919	0,0700	0,0644	0,0670
150	0,0952	0,1058	0,0827	0,0766	0,0792
200	0,1072	0,1165	0,0935	0,0868	0,0893
250	0,1178	0,1257	0,1033	0,0960	0,0982
300	0,1266	0,1327	0,1125	0,1045	0,1064
320	0,1291	0,1307	0,1161	0,1078	0,1096
350	0,1281		0,1211	0,1128	0,1141
380			0,1257	0,1174	0,1157
400			0,1282	0,1203	
410			0,1278	0,1216	
430				0,1229	
450					

La mezcla aditivada PCM07 (M04:70-30 + 10% PCM37D) alcanza los mayores valores de alargamiento, pero dada la naturaleza elástica de estos materiales, las variaciones no son significativas.

La Figura IV-59 muestra las curvas de tensión-alargamiento para la mezcla de partida (M04:70-30) sin PCM, y la mezcla M04 aditivada con diferentes porcentajes de PCM.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, la presencia de pequeñas cantidades de microcápsulas, en torno al 5%, produce una mejora de las características mecánicas, tanto resistentes como dúctiles, mientras que cantidades superiores empiezan a producir una reducción de las propiedades mecánicas, probablemente debido a la presencia de agregados de aditivo.



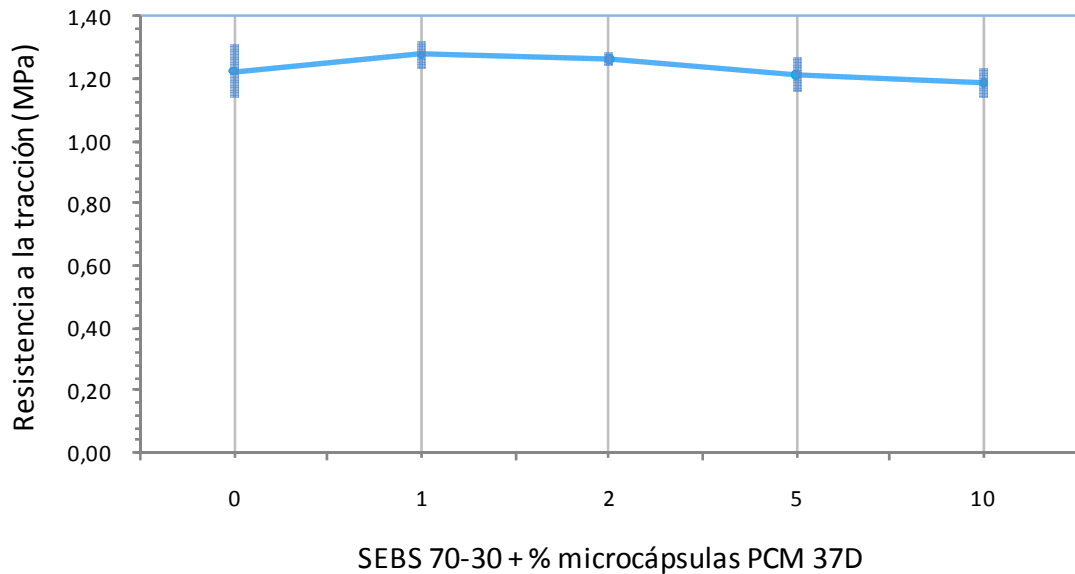
**Figura IV-59. Curva tensión-alargamiento para mezclas aditivadas de SEBS con microcápsulas de PCM37D en diferentes porcentajes de peso.**

En el caso de mezclas aditivadas SEBS-PCM, podemos ver un incremento de la tensión de rotura con la presencia de microcápsulas de PCM37D (Tabla IV-47 y Figura IV-60).

**Tabla IV-47. Resistencia a la tracción de la mezcla aditivada de SEBS y MPCM37D.**

% PCM37D	Resistencia (Mpa)	Desviación Típica	( % )
0	1,23	0,09	(± 7,15%)
1	1,28	0,04	(± 3,30%)
2	1,27	0,02	(± 1,63%)
5	1,22	0,06	(± 4,67%)
10	1,19	0,05	(± 4,18%)





**Figura IV-60. Variación de la resistencia a tracción de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 37 °C (PCM37D).**

Nuevamente indicar que existe una buena interacción entre las microcápsulas de PCM37D y la matriz de SEBS mediante la mezcla en la máquina de moldeo por inyección.

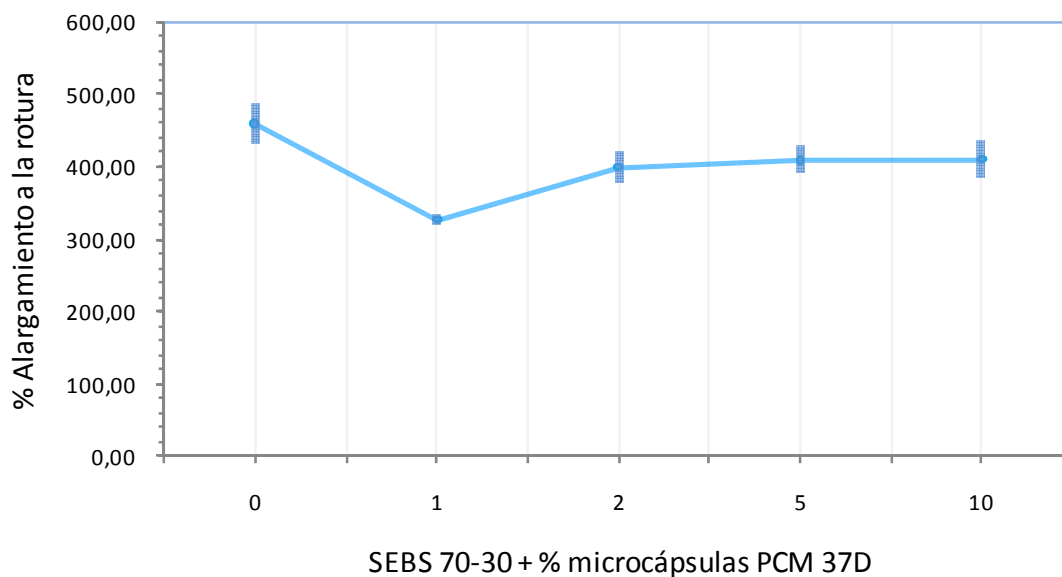
Conforme el contenido de MPCM aumenta, la resistencia a la tracción disminuye levemente, pero aún se mantiene en valores similares a la mezcla sin aditivar. Cabe observar que para el 5% y el 10% en peso de MPCM, la resistencia a la tracción decrece ligeramente como consecuencia de la cantidad de microcápsulas, ya que forman agregados de PCM.

Los resultados de los ensayos a tracción, respecto al alargamiento a la rotura, se muestran en la Tabla IV-48.

**Tabla IV-48. Alargamiento a la rotura de las muestras aditivadas de SEBS y MPCM37D.**

% PCM37D	% Alargamiento	Desviación Típica	( % )
0	458,65	27,62	(± 6,02%)
1	327,06	6,60	(± 2,02%)
2	399,50	22,39	(± 5,60%)
5	409,14	17,96	(± 4,39%)
10	410,73	24,63	(± 6,00%)

La Figura IV-61 muestra la evolución del alargamiento a la rotura en términos de porcentaje de PCM37D aditivado a la matriz de la mezcla de SEBS.



**Figura IV-61. Variación del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 37 °C (PCM37D).**

Con las microcápsulas de PCM37D se produce una reducción del alargamiento a la rotura en un 25% (valores próximos al 330%) al aditivar un 1% en peso, recuperando prácticamente los valores originales conforme aumenta la concentración, alcanzando el 410% para un 10% en peso de PCM37D, por lo que no se ve alterada esta propiedad. Consecuentemente, la presencia de PCM37D provoca una ligera reducción de las propiedades dúctiles, pero se mantienen en niveles interesantes, por encima, incluso de la silicona líquida.

### MPCM52D

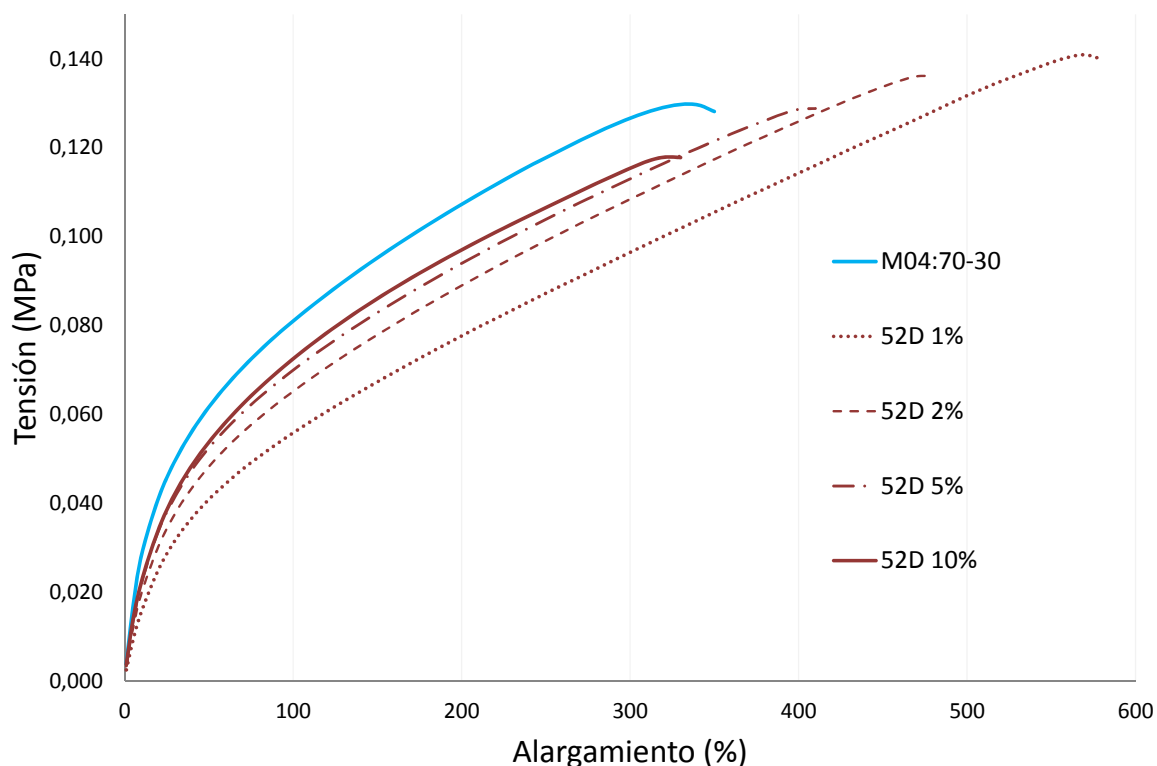
La siguiente tabla (Tabla IV-49) muestra los valores de alargamiento frente a tensión de rotura para cada mezcla aditivada, con microcápsulas con material de cambio de fase con fusión a 52 °C.

**Tabla IV-49. Resistencia a la tensión frente a alargamiento a la rotura de las mezclas aditivadas de SEBS y MPCM52D en porcentaje en peso.**

Alargamiento (%)	MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS Y MPCM52D – Tensión (MPa)				
	M04:70-30	PCM09: 1%	PCM10: 2%	PCM11: 5%	PCM12: 10%
10	0,0283	0,0156	0,0197	0,0220	0,0224
50	0,0616	0,0409	0,0482	0,0524	0,0537
100	0,0810	0,0558	0,0652	0,0699	0,0725
150	0,0952	0,0673	0,0779	0,0829	0,0861
200	0,1072	0,0776	0,0890	0,0939	0,0970
250	0,1178	0,0872	0,0990	0,1038	0,1065
300	0,1266	0,0964	0,1084	0,1130	0,1154
330	0,1297	0,1018	0,1138	0,1182	0,1178
350	0,1281	0,1055	0,1174	0,1215	
400		0,1143	0,1259	0,1286	
410		0,1160	0,1276	0,1288	
450		0,1229	0,1337		
480		0,1282	0,1361		
500		0,1317			
550		0,1392			
580		0,1399			
600					

Para este aditivo y en comparación con la mezcla original (sin PCM), la mezcla PCM09 (M04:70-30 + 1% PCM52D) alcanza los mayores valores de alargamiento (580%) y tensión de rotura, sin aportar variaciones significativas, debido a la naturaleza elástica de la mezcla de partida.

La Figura IV-62 muestra las curvas de tensión-alargamiento para la mezcla de partida (M04:70-30) sin PCM, y la mezcla M04 aditivada con diferentes porcentajes de PCM. De igual manera que se ha comentado con anterioridad, la presencia de pequeñas cantidades de PCMs (menos del 5%) mejora las características mecánicas, mientras que conforme aumenta la concentración, se produce una reducción de las propiedades mecánicas, consecuencia de la presencia de agregados de aditivo.

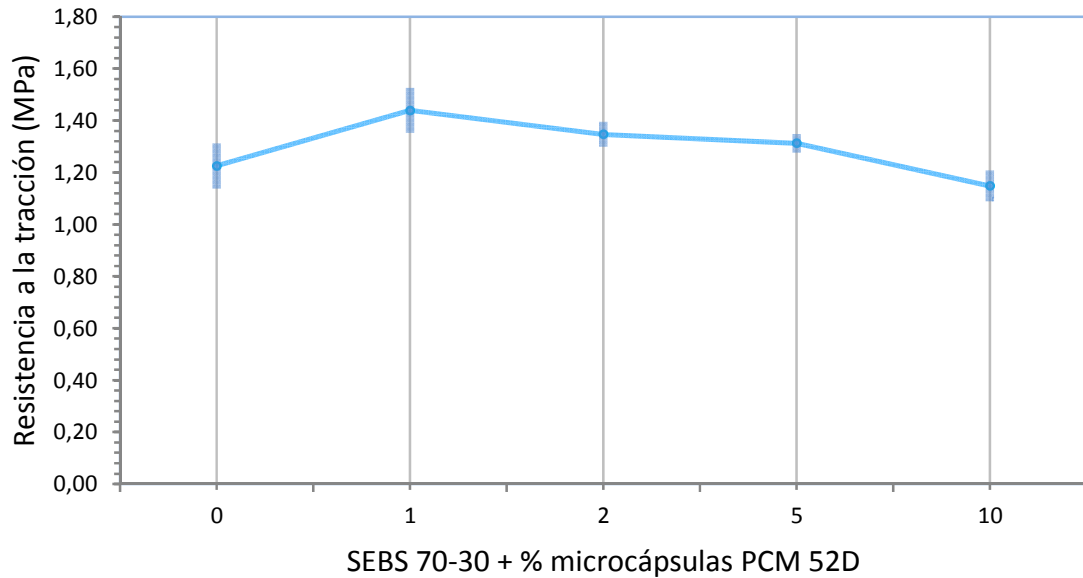


**Figura IV-62. Curva tensión-alargamiento para mezclas aditivadas de SEBS con microcápsulas de PCM52D en diferentes porcentajes de peso.**

En el caso de mezclas aditivadas SEBS-PCM, podemos ver un incremento de la tensión de rotura con la presencia de microcápsulas de PCM52D (Tabla IV-50 y Figura IV-63).

**Tabla IV-50. Resistencia a la tracción de la mezcla aditivada de SEBS y MPCM52D.**

% PCM52D	Resistencia (Mpa)	Desviación Típica	( % )
0	1,23	0,09	(± 7,15%)
1	1,44	0,09	(± 5,99%)
2	1,35	0,05	(± 3,57%)
5	1,31	0,04	(± 2,70%)
10	1,15	0,06	(± 5,21%)



**Figura IV-63. Variación de la resistencia a tracción de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 52 °C (PCM52D).**

Al igual que con las microcápsulas de PCM28D y PCM37D, existe una buena interacción entre las microcápsulas de PCM52D y la matriz de SEBS mediante la mezcla en la máquina de moldeo por inyección.

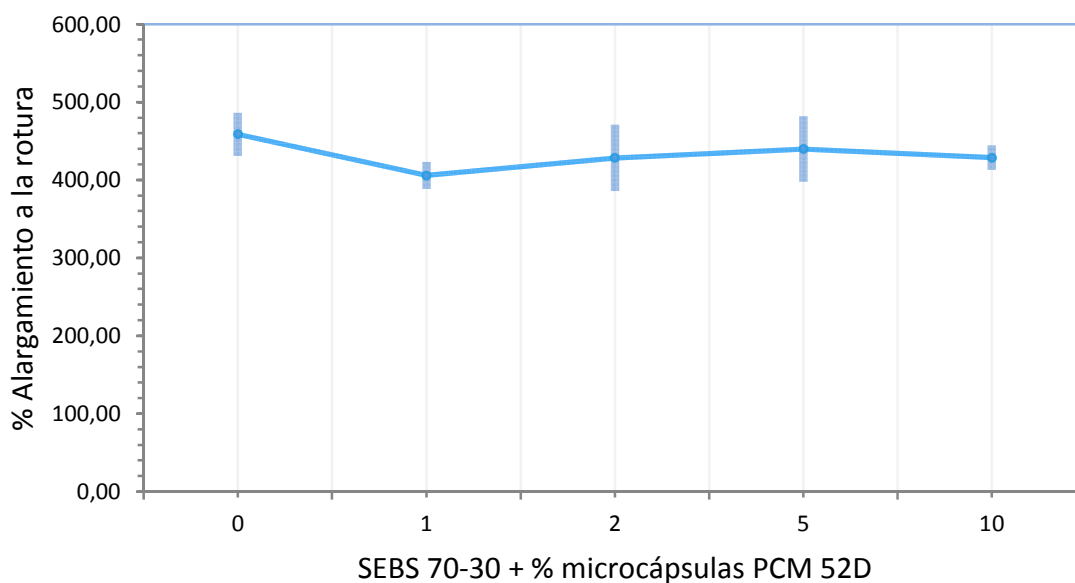
El comportamiento respecto a la concentración de MPCM es similar, observando que para el 5% y el 10% en peso de MPCM, la resistencia a la tracción decrece ligeramente como consecuencia de la cantidad de microcápsulas, ya que forman agregados de PCM.

Los resultados de los ensayos a tracción, respecto al alargamiento a la rotura, se muestran en la Tabla IV-51.

**Tabla IV-51. Alargamiento a la rotura de las muestras aditivadas de SEBS y MPCM52D.**

% PCM52D	% Alargamiento	Desviación Típica	(%)
0	458,65	27,62	(± 6,02%)
1	405,63	17,37	(± 4,28%)
2	428,27	42,59	(± 9,95%)
5	439,80	42,12	(± 9,58%)
10	428,68	16,02	(± 3,74%)

La Figura IV-64 muestra la evolución del alargamiento a la rotura en términos de porcentaje de PCM52D aditivado a la matriz de la mezcla de SEBS.



**Figura IV-64. Variación del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 52 °C (PCM52D).**

Se observa que las mezclas aditivadas con PCM en porcentajes del 1 al 5% presentan alargamientos a la rotura con valores elevados (superior al 425%) pero para concentraciones superiores (10% en peso), la presencia de agregados de material produce un decrecimiento en alargamiento a la rotura hasta valores del 300%. Es esperable una buena interacción de las microcápsulas con la matriz de SEBS, ya que las propiedades mecánicas prácticamente no se ven afectadas, incluso con cantidades de aditivo considerables.

### 2.5.2. Dureza

La dureza de las mezclas de SEBS ha sido determinada con un durómetro (Instruments J. Bot S.A., Barcelona, Spain) descrito en el apartado III.2.8, en la escala Shore A, conforme a las directrices de la norma ISO 868 <sup>[ISO-868, 2003]</sup>.

Teniendo en cuenta que este material es ampliamente usado en aplicaciones con gran flexibilidad, la dureza es muy empleada para caracterizar mecánicamente estos materiales aditivados.

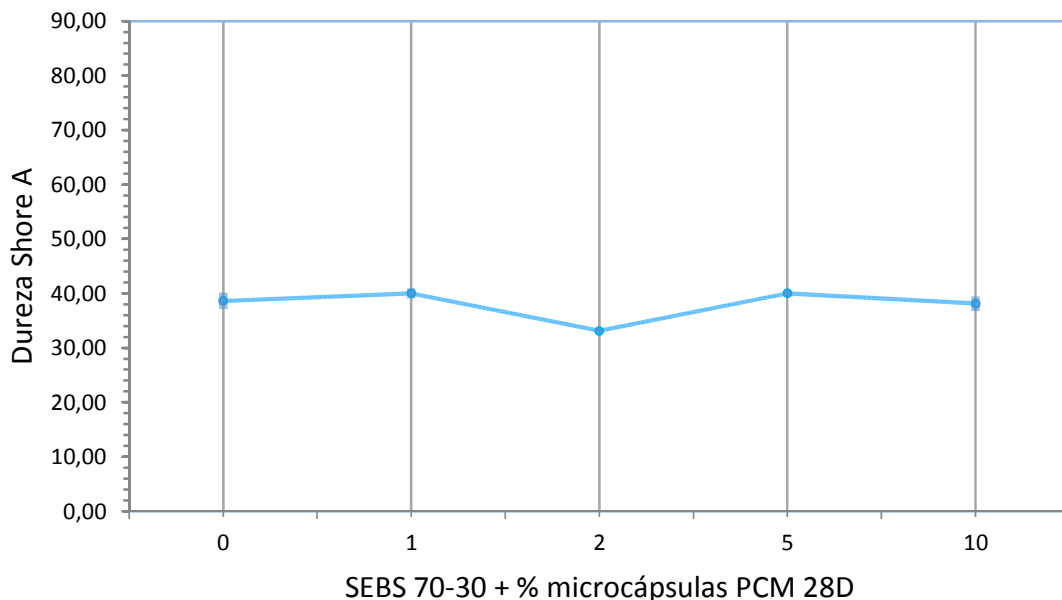
### MPCM28D

La Tabla IV-52 muestra la variación de los valores de la dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS en términos de porcentaje en peso de PCM28D. La dureza Shore A inicial de la mezcla de SEBS no aditivada está alrededor de 37 y permanece en el rango de 33-40 para todas las mezclas aditivadas estudiadas, por lo que se puede concluir que no hay cambios significativos en la dureza por la adición de PCM, y consecuentemente se pueden llevar a cabo las mismas aplicaciones con las mezclas aditivadas de SEBS con PCM28D.

**Tabla IV-52. Dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS con PCM28D en diferentes % en peso.**

% MPCM52D	Dureza Shore A Promedio	Dureza Shore A Moda	Desviación Típica	( % )
0	38,62	37	1,51	(± 4,07%)
1	40,00	39,00	0,93	(± 0,02%)
2	33,13	33,00	0,35	(± 0,01%)
5	40,00	40,00	0,53	(± 0,01%)
10	38,13	39,00	1,36	(± 0,03%)

La Figura IV-65 muestra gráficamente la evolución de la dureza con la incorporación de porcentaje en peso de aditivo MPCM52D.



**Figura IV-65. Variación de la dureza Shore A de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes en peso de microcápsulas con materiales con cambio de fase con punto de fusión 28 °C (PCM28D).**

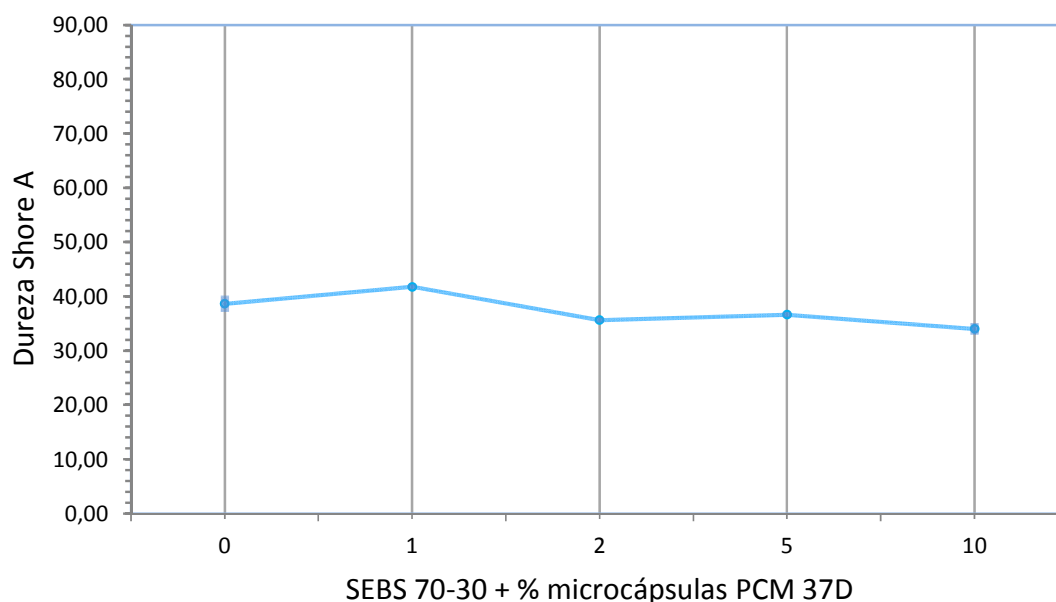
**MPCM37D**

La Tabla IV-53 muestra la variación de los valores de la dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS en términos de porcentaje en peso de PCM28D. La dureza Shore A permanece en el rango de 34-42 para todas las mezclas aditivadas estudiadas, por lo que se puede concluir que para estas mezclas tampoco hay cambios significativos en la dureza por la adición de PCM37D.

**Tabla IV-53. Dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS con PCM37D en % en peso.**

% MPCM52D	Dureza Shore A Promedio	Dureza Shore A Moda	Desviación Típica	( % )
0	38,62	37	1,51	(± 4,07%)
1	41,75	42,00	0,46	(± 0,01%)
2	35,63	36,00	0,52	(± 0,01%)
5	36,63	37,00	0,52	(± 0,01%)
10	34,00	34,00	1,07	(± 0,03%)

La Figura IV-66 muestra gráficamente la evolución de la dureza con la incorporación de porcentaje en peso de aditivo MPCM37D.



**Figura IV-66. Variación de la dureza Shore A de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes en peso de microcápsulas con materiales con cambio de fase con punto de fusión 37 °C (PCM37D).**



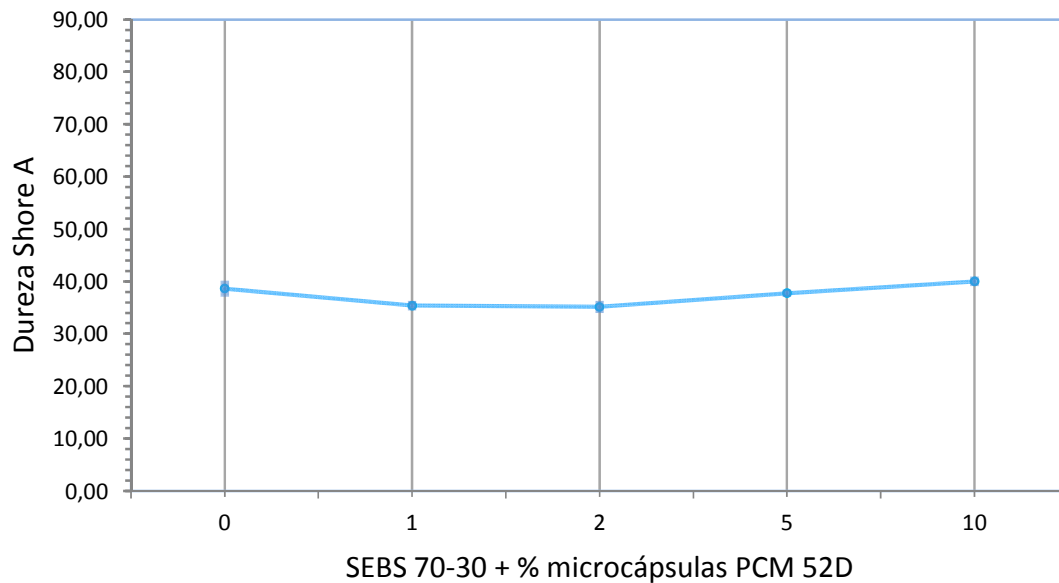
### MPCM52D

Como puede observarse en la Tabla IV-54 la dureza Shore A permanece en el rango de 35-40 para todas las mezclas aditivadas estudiadas, concluyendo con la no percepción de cambios significativos en la dureza por la adición de PCM52D.

**Tabla IV-54. Dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS con PCM52D en % en peso.**

% MPCM52D	Dureza Shore A Promedio	Dureza Shore A Moda	Desviación Típica	(%)
0	38,62	37	1,51	(± 4,07%)
1	35,37	35	0,92	(± 2,62%)
2	35,12	36	1,13	(± 3,13%)
5	37,37	38	0,71	(± 1,86%)
10	40,00	40	0,93	(± 2,31%)

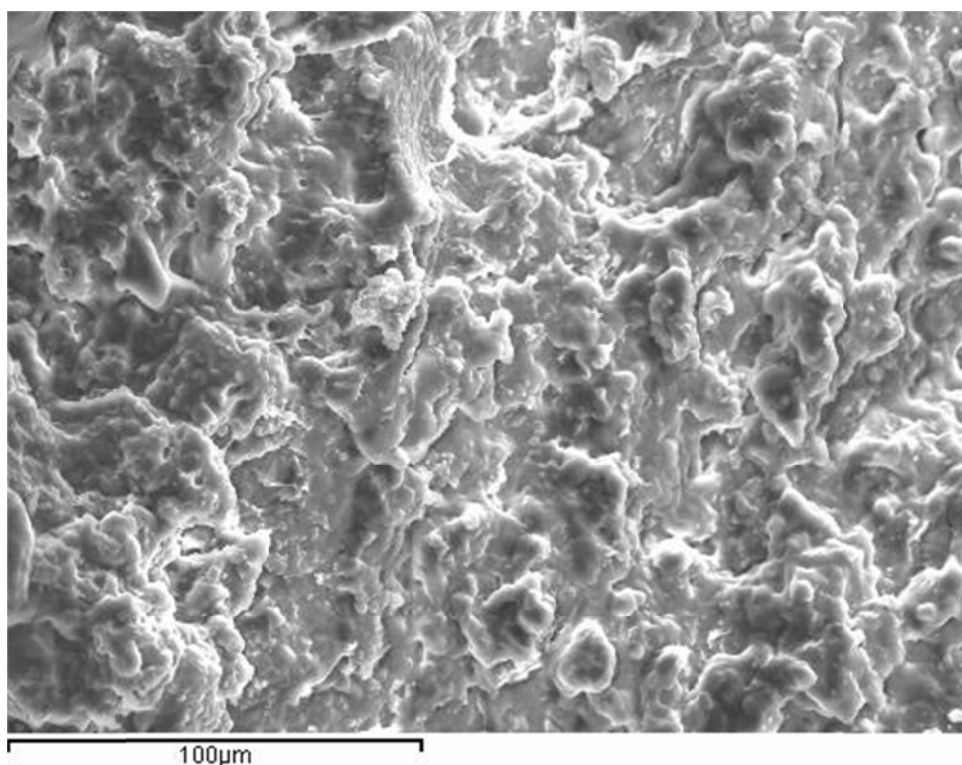
La Figura IV-67 muestra gráficamente la evolución de la dureza con la incorporación de porcentaje en peso de aditivo MPCM52D.



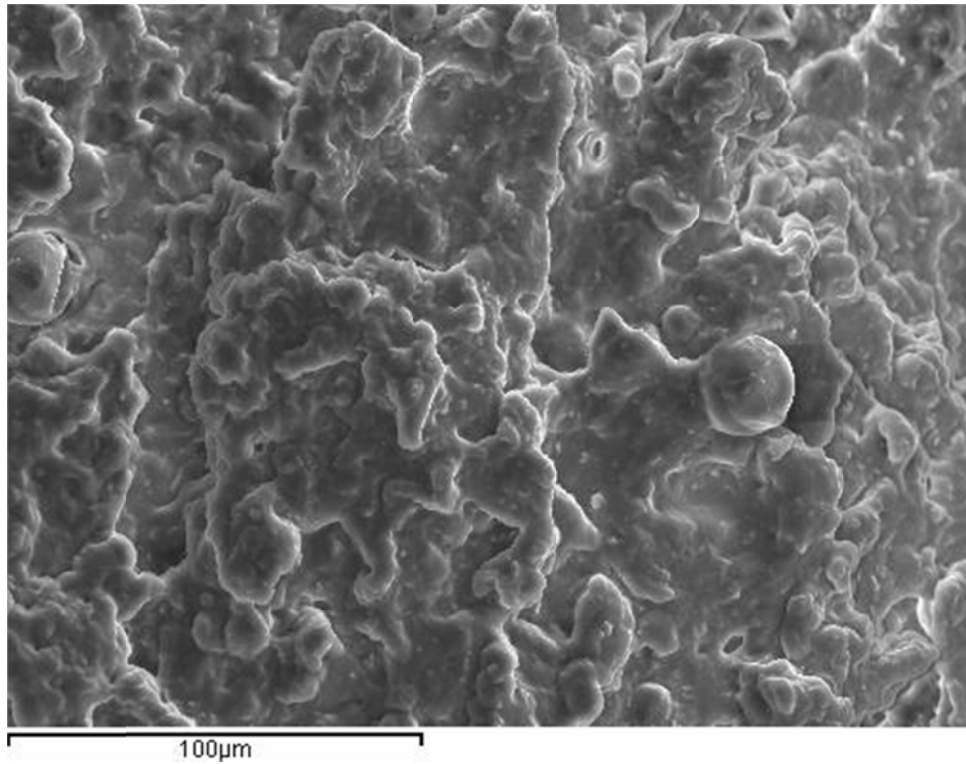
**Figura IV-67. Variación de la dureza Shore A de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes en peso de microcápsulas con materiales con cambio de fase con punto de fusión 52 °C (PCM52D).**

## 2.6. ANÁLISIS MICROSCÓPICO DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS MEZCLAS ADITIVADAS DE SEBS-M04 CON PCM.

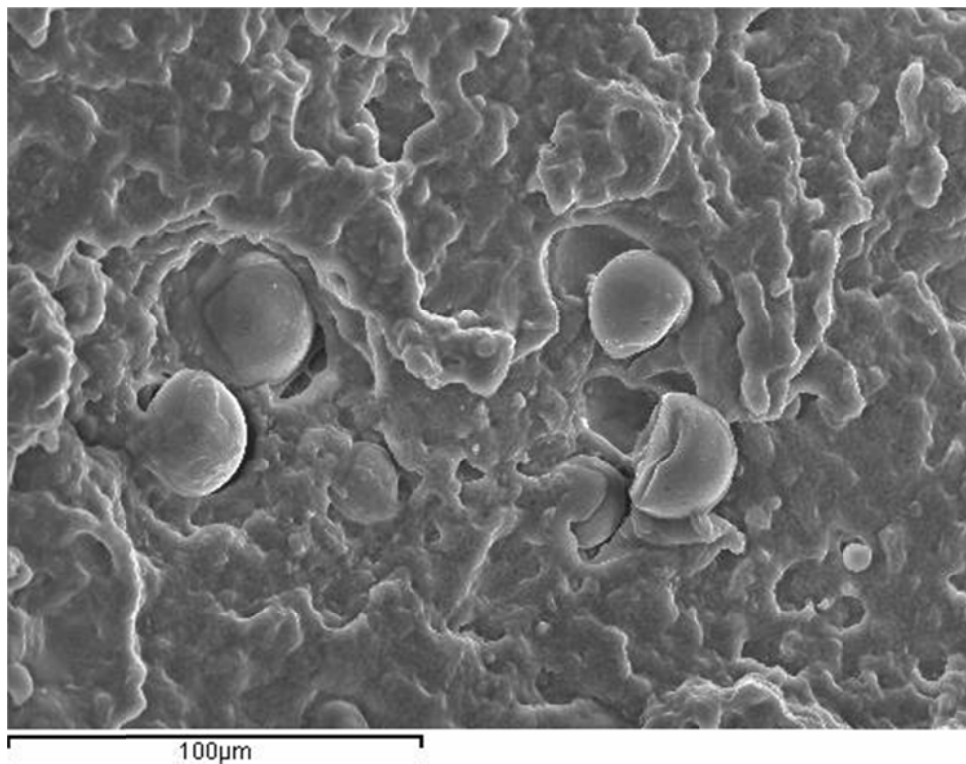
El análisis SEM de las superficies fracturadas a tracción (Figura IV-68, Figura IV-69, Figura IV-70 y Figura IV-71) muestra claramente la presencia de algunas microcápsulas de PCM en la región de la fractura. A medida que aumenta el contenido de PCM, se puede detectar la presencia de más microcápsulas en la zona de la fractura. Sin embargo, es importante señalar que incluso para altos porcentajes en peso de PCM, se pueden observar pocas microcápsulas. Esto podría estar relacionado con el hecho de que muchas microcápsulas de PCM están ocultas o incrustadas en la matriz de SEBS, no participando en el proceso de fractura de los concentradores de tensión.



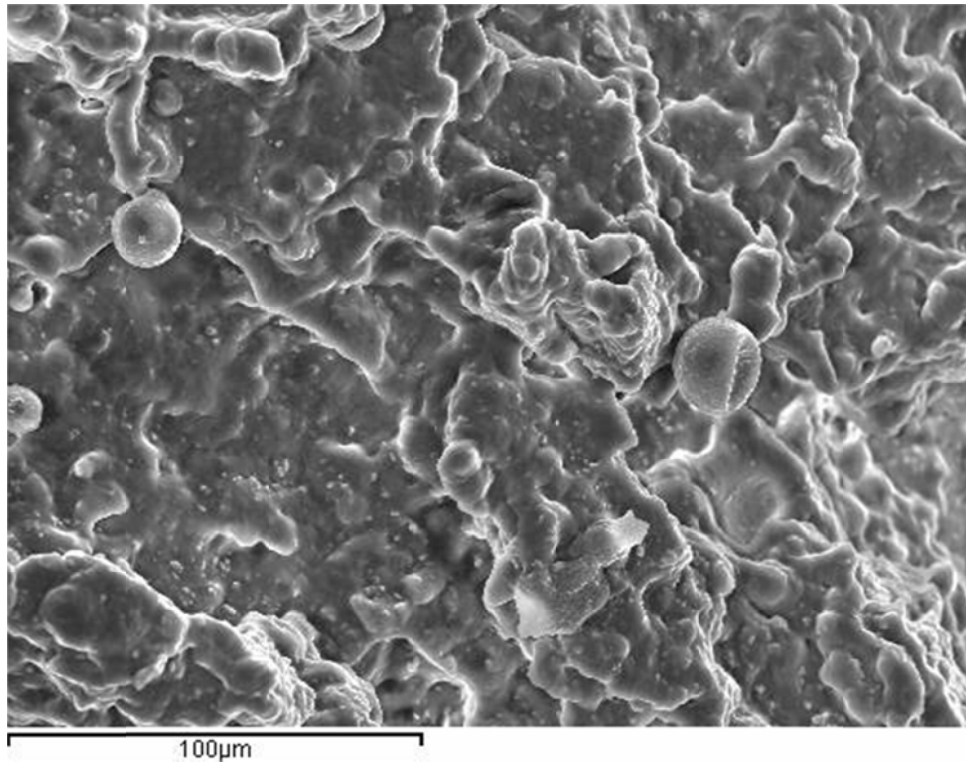
**Figura IV-68. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de la mezcla de SEBS M04:70-30 sin PCM.**



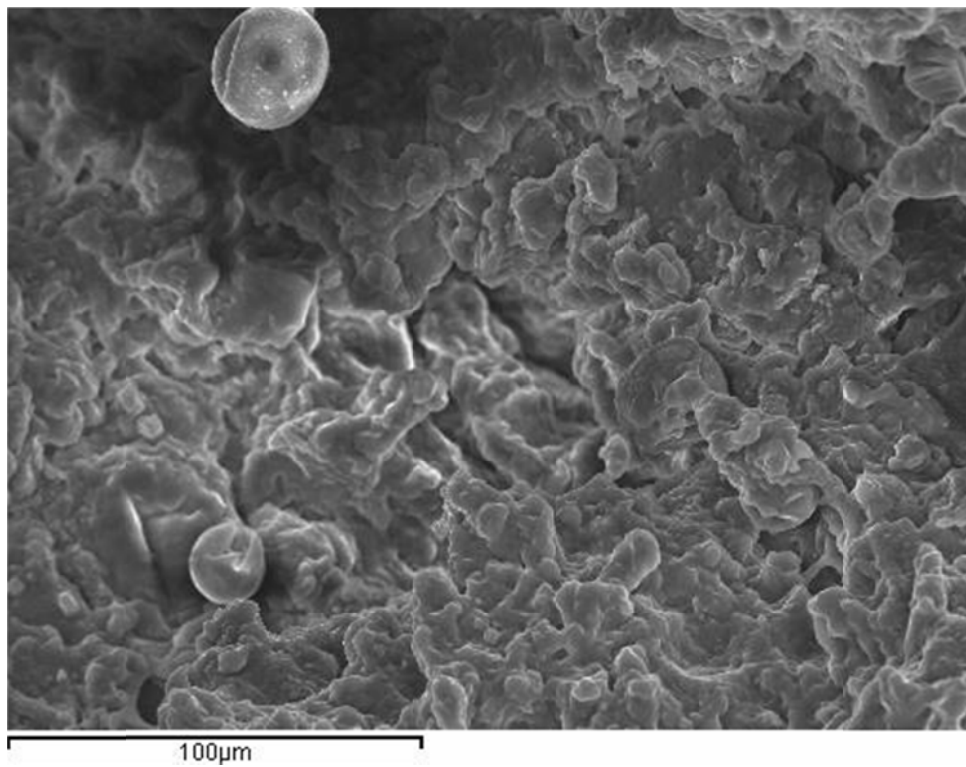
**Figura IV-69. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 1% en porcentaje en peso.**



**Figura IV-70. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 2% en porcentaje en peso.**

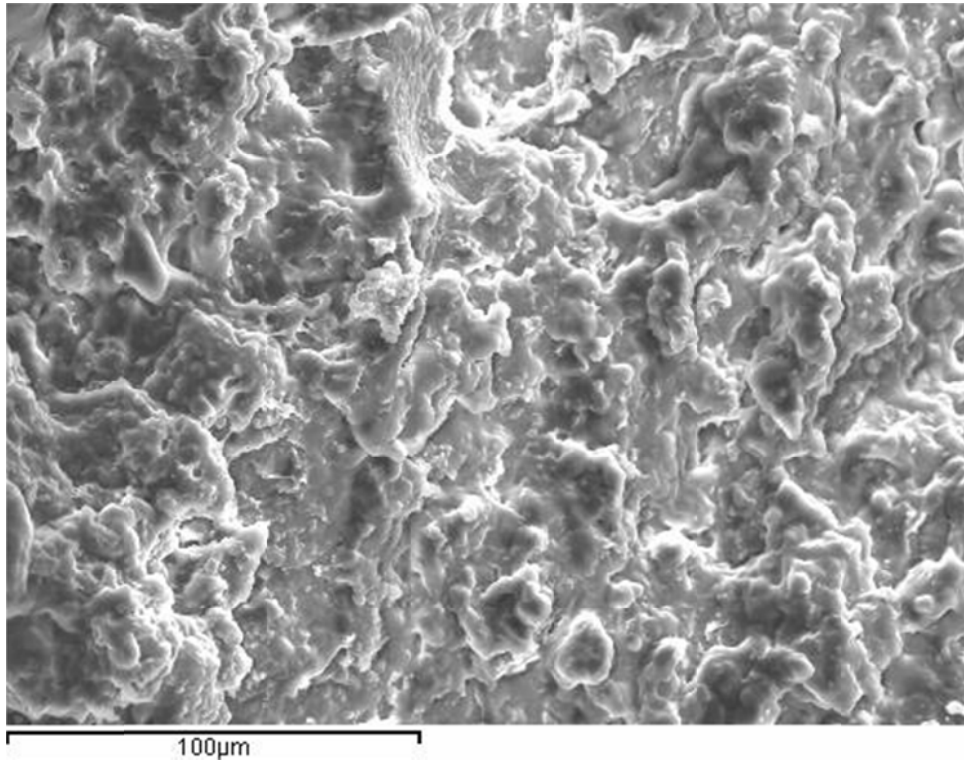


**Figura IV-71. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 5% en porcentaje en peso.**

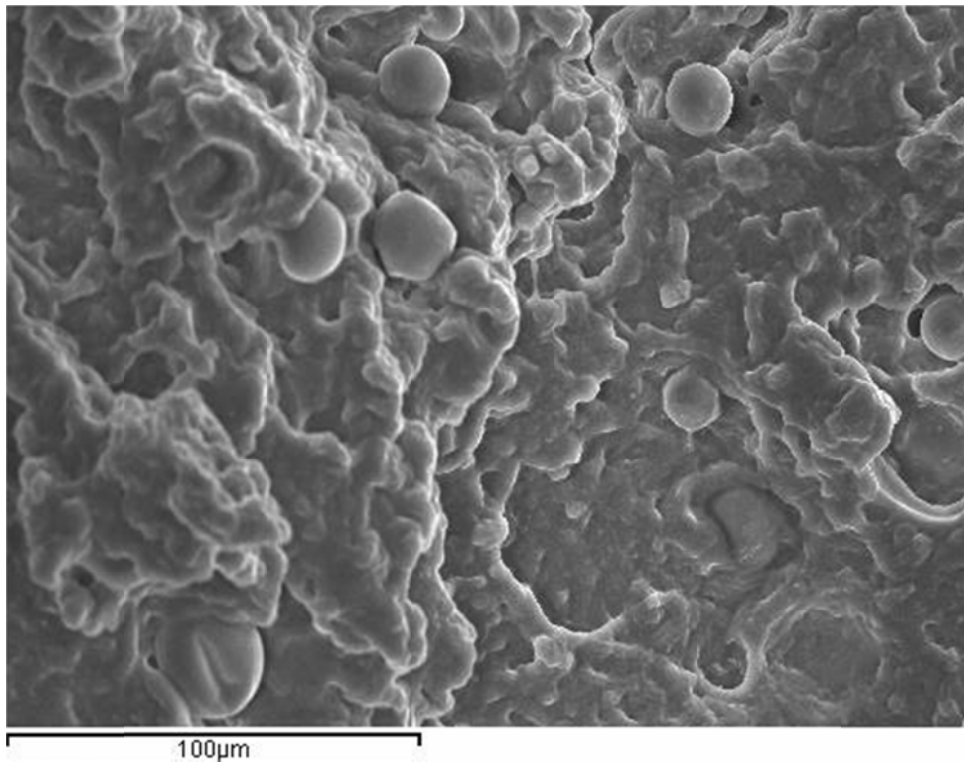


**Figura IV-72. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 10% en porcentaje en peso.**

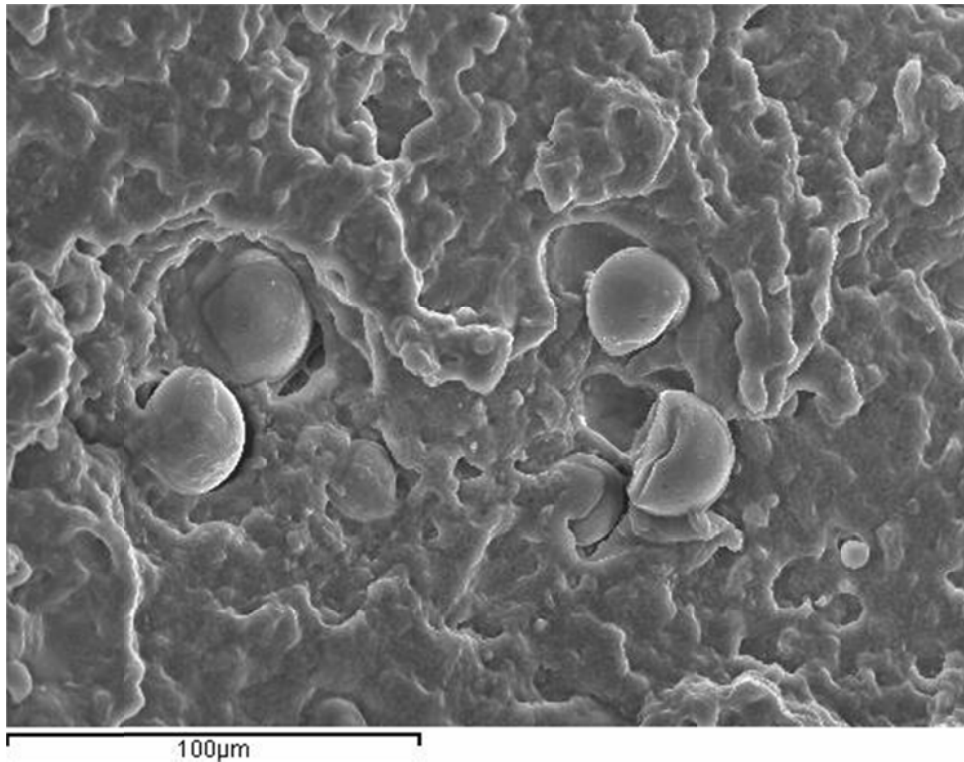
Resultados similares se aprecian para las superficies de fractura de probetas traccionadas de mezclas aditivadas de SEBS con PCM37D al 1%, 2%, 5% y 10% en peso (Figura IV-73, Figura IV-74, Figura IV-75 y Figura IV-76, respectivamente)



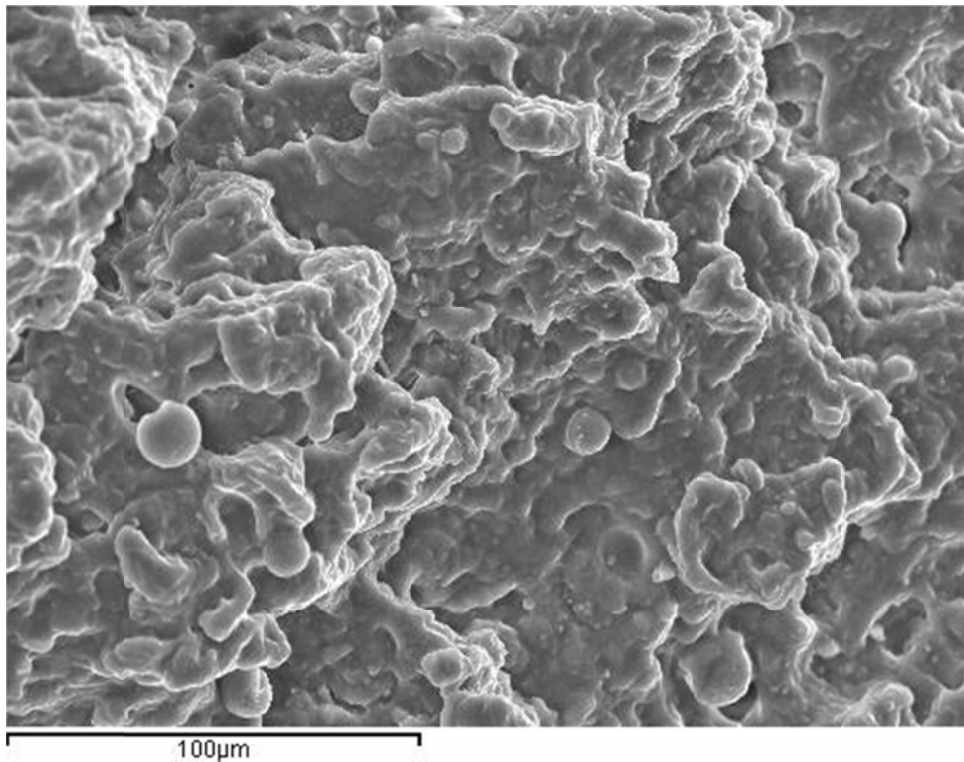
**Figura IV-73. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 1% en porcentaje en peso.**



**Figura IV-74. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 2% en porcentaje en peso.**

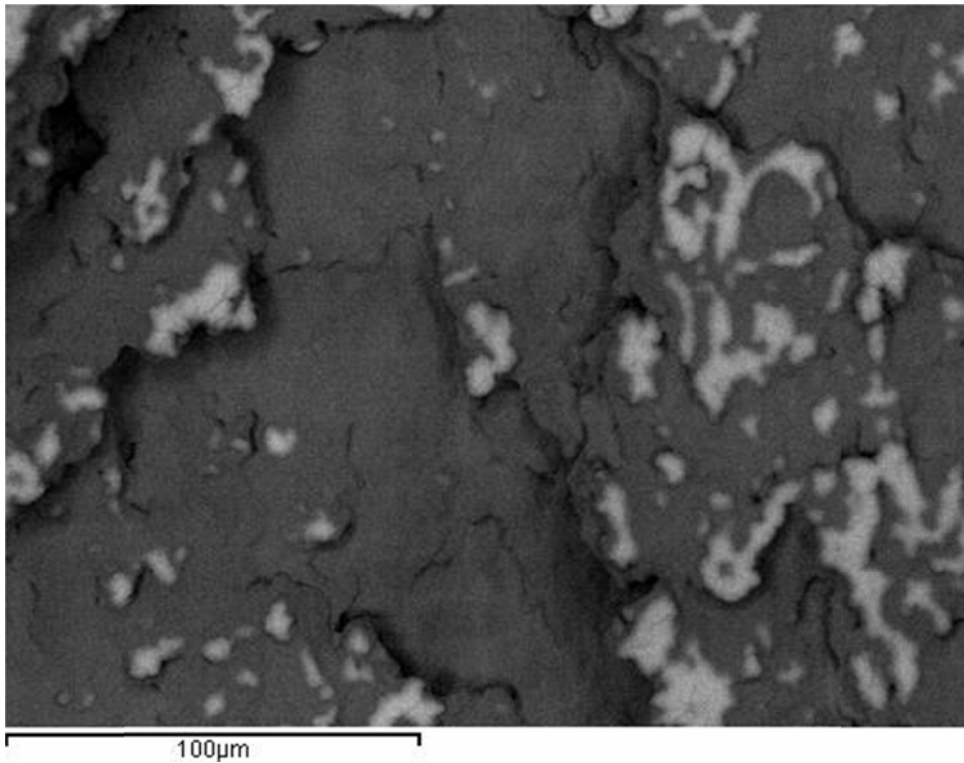


**Figura IV-75. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 5% en porcentaje en peso.**

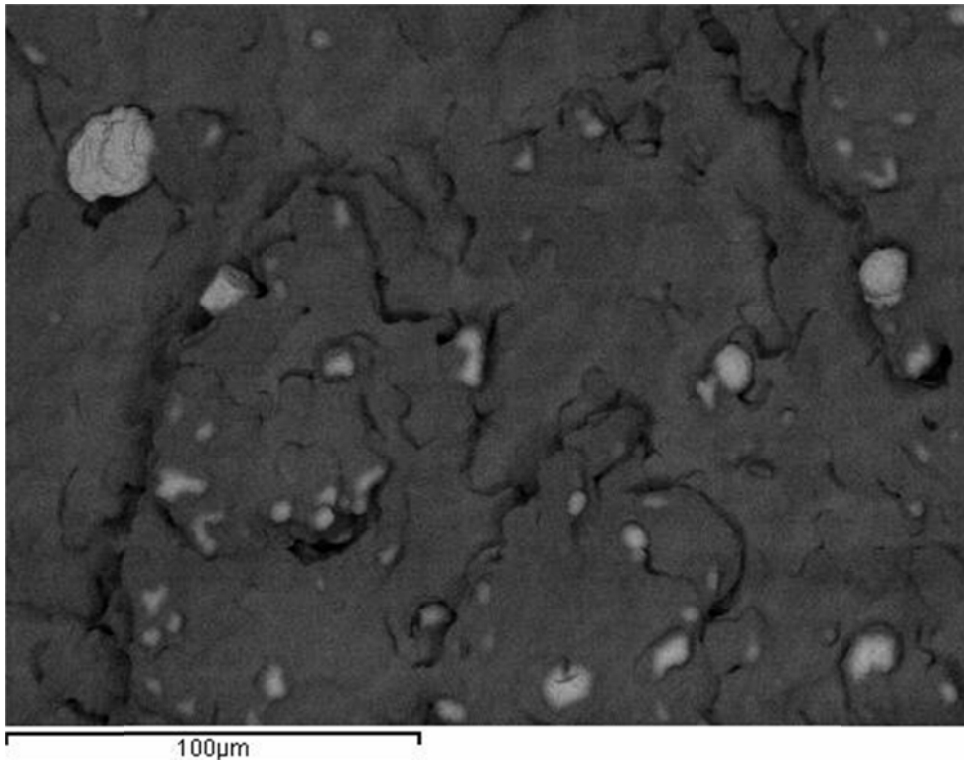


**Figura IV-76. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 10% en porcentaje en peso.**

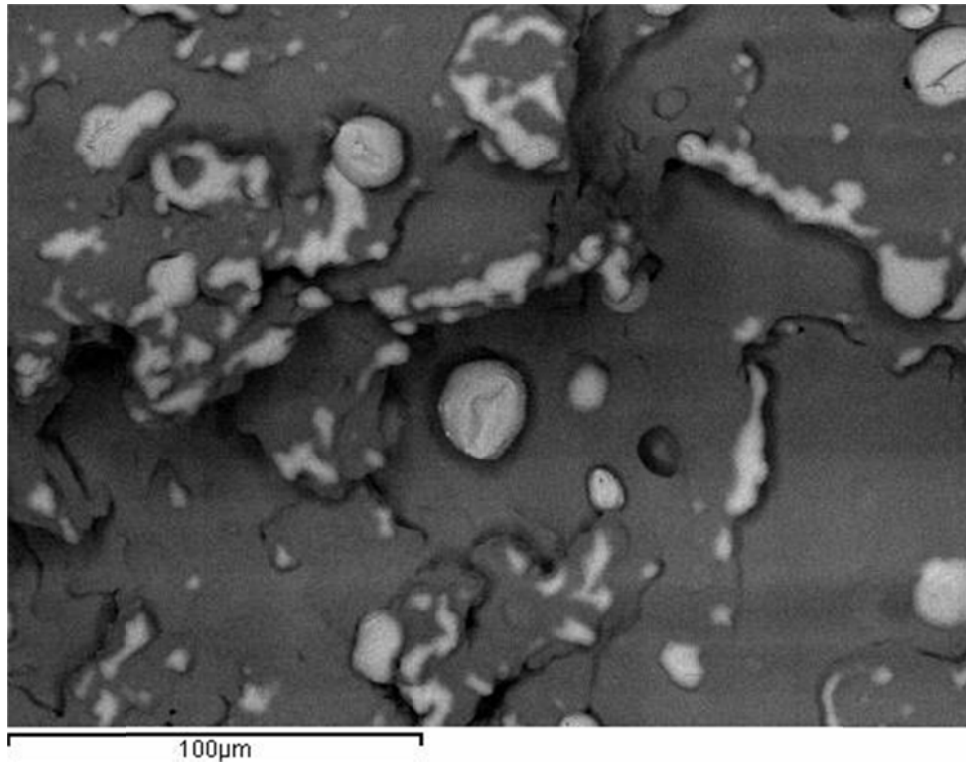
Finalmente, se muestran las superficies de fractura de probetas traccionadas de mezclas aditivadas de SEBS con PCM28D al 1%, 2%, 5% y 10% en peso (Figura IV-77, Figura IV-78, Figura IV-79 y Figura IV-80, respectivamente)



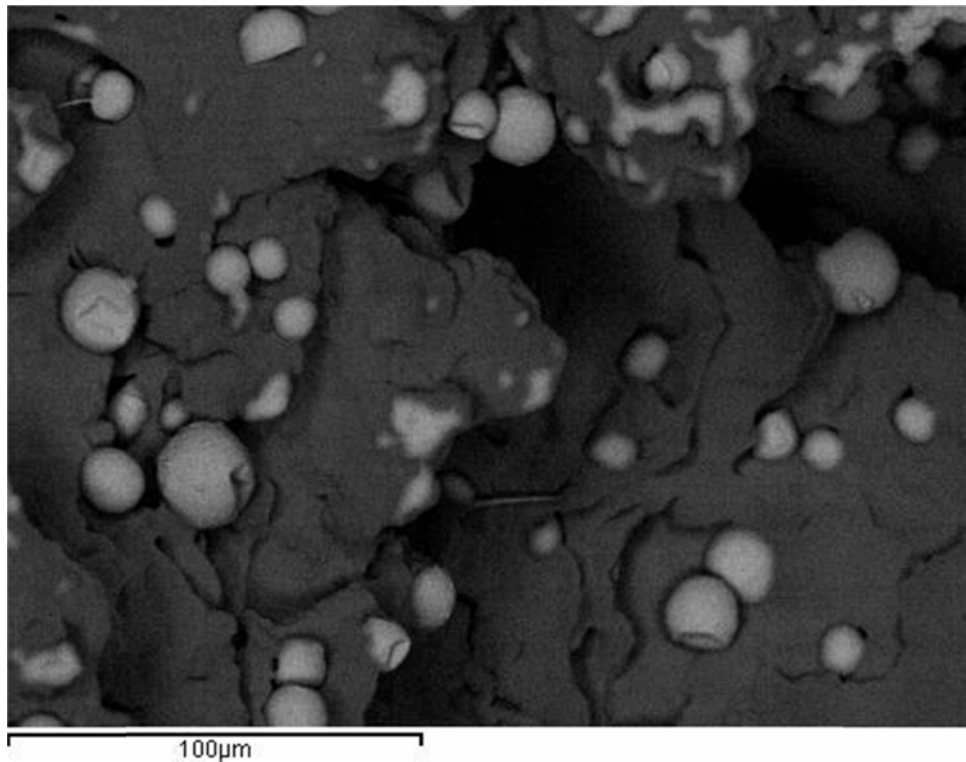
**Figura IV-77.** Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 1% en porcentaje en peso.



**Figura IV-78.** Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 2% en porcentaje en peso.



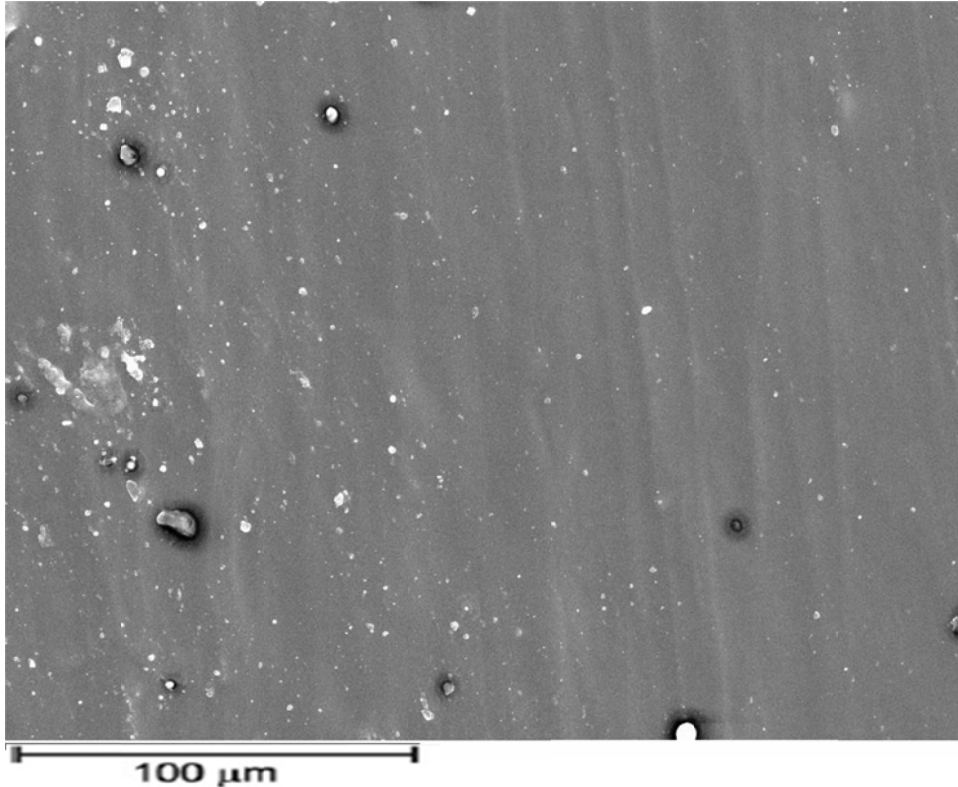
**Figura IV-79.** Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 5% en porcentaje en peso.



**Figura IV-80.** Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 10% en porcentaje en peso.



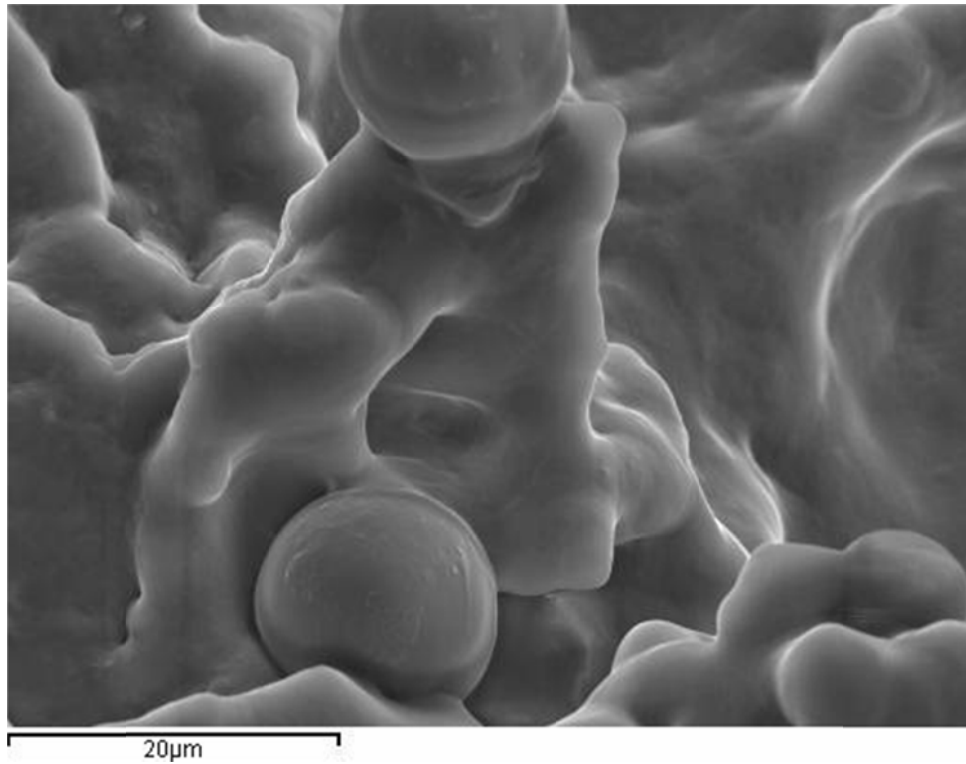
La caracterización mecánica llevada a cabo sugiere que es posible esperar una buena interacción entre micropartículas de PCM y la matriz de SEBS. Por otra parte, se obtiene una superficie muy lisa después del moldeo por inyección como se observa en la Figura IV-81.



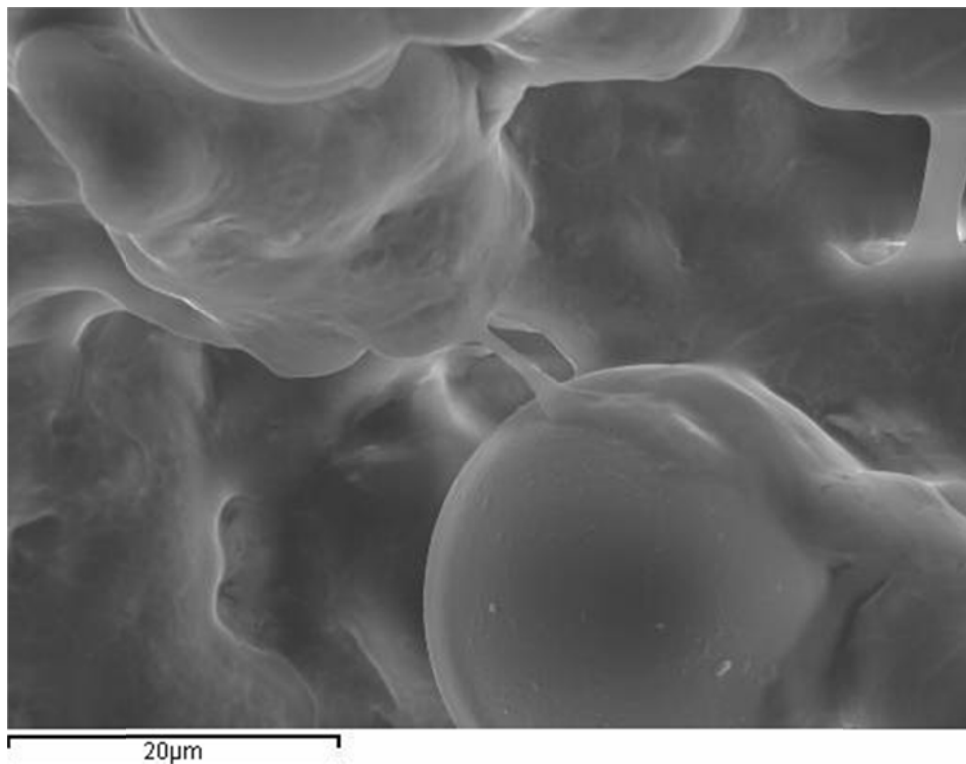
**Figura IV-81. Micrografía SEM (500x) de la superficie de una probeta inyectada por moldeo de SEBS aditivado con MPCM52D**

Esta interacción se puede apreciar claramente si observamos la imagen ampliada de la superficie de fractura de las muestras de tracción. Podría detectarse falta potencial de interacción entre el componente de dispersión (relleno o aditivo) y las cadenas de polímero, mediante el análisis SEM, a través de un pequeño hueco u holgura en la zona de la unión de las partículas y la matriz.

En la Figura IV-82 y Figura IV-83 puede observarse que este espacio no está presente. De hecho, se observa claramente la correcta incrustación de las microcápsulas de PMC en la matriz de SEBS. Todo esto es representativo para una buena adherencia de las microcápsulas de PCM en la mezcla de SEBS, ya que se distingue un buen mojado de las microcápsulas. Además, como se ha observado en las figuras anteriores, incluso con porcentajes altos de PCM, la superficie de fractura no muestra muchas partículas y ello es indicativo de que quedan ocluidas en el interior.



**Figura IV-82. Micrografía SEM (2000x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de la mezcla aditivada de SEBS con MPCM52D al 1%, mostrando buena interacción entre la matriz de SEBS y las microcápsulas de PCM.**



**Figura IV-83. Micrografía SEM (2000x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de la mezcla aditivada de SEBS con MPCM52D al 2%, mostrando buena interacción entre la matriz de SEBS y las microcápsulas de PCM.**

Esta buena interfaz de interacción/adherencia evita fenómenos de concentraciones de tensión, lo que conduce a la formación de puntos de bloqueo que restringen el movimiento de la cadena del polímero y esto tiene un efecto positivo tanto en resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, como se describió con anterioridad.

Globalmente, se puede concluir que la presencia de microcápsulas de PCM no afecta de forma significativa a las propiedades mecánicas de las mezclas de SEBS, en tanto en cuanto, se produce una buena interacción de las microcápsulas con la matriz de SEBS.

## 2.7. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEZCLAS DE SEBS-M04 +PCM.

### 2.7.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Como trabajo previo a la caracterización de las mezclas de M04:70-30 con el MPCM se ha procedido a caracterizar el propio PCM. El resultado de llevar a cabo la calorimetría diferencial de barrido (DSC) sobre los diferentes aditivos se muestra en la Tabla IV-55.

**Tabla IV-55. Valores calorimétricos obtenidos mediante DSC de los diferentes aditivos MPCM28D, MPCM37D y MPCM52D.**

	T <sup>a</sup> Pico (°C)	Integral normalizada (J·g <sup>-1</sup> )
PCM28D	30,9	-143,04
PCM37D	39,9	-170,41
PCM52D	54,4	-129,75

El desarrollo de la caracterización térmica de las mezclas mediante el DSC ha sido llevado a cabo con los tres PCM: MPCM28D, MPCM37D y MPCM52D. No obstante, las muestras seleccionadas a continuación para su análisis gráfico son las que incorporan MPCM37D, por sus inmediatas aplicaciones en la industria de la puericultura y la ortopedia, debido a la proximidad de su temperatura de fusión a la temperatura corporal.

A continuación se muestran las curvas generadas por el DSC para las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso (Figura IV-84, Figura IV-85, Figura IV-86, Figura IV-87 y Figura IV-88, respectivamente), donde se aprecia el pico de fusión/cristalización alrededor de 37 °C y creciente conforme aumenta el porcentaje en peso de MPCM37D.

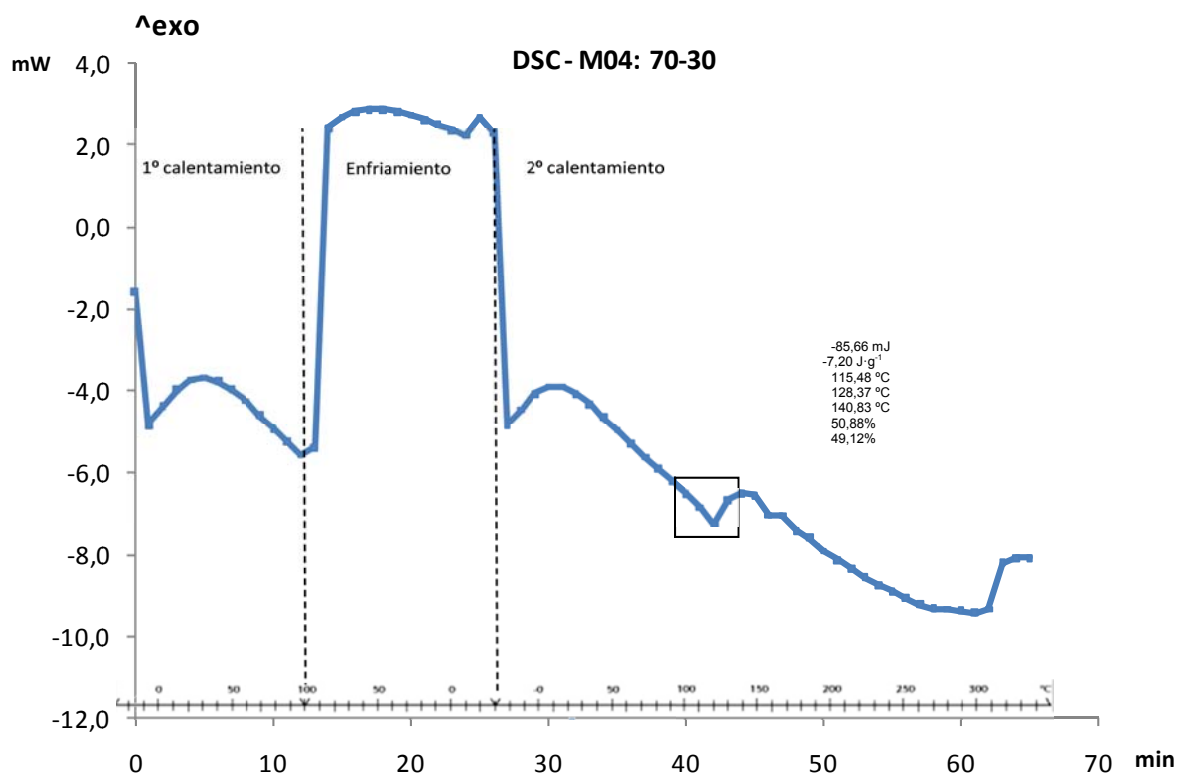


Figura IV-84. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M04:70-30, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

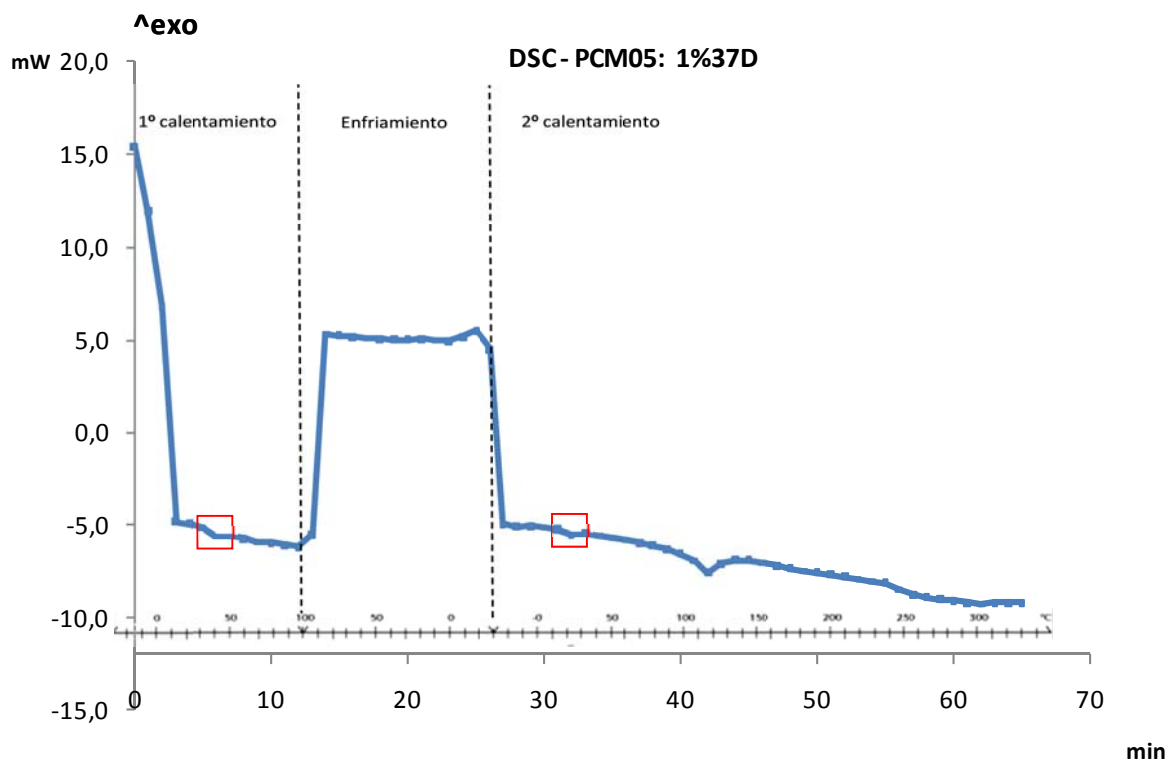


Figura IV-85. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 1% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

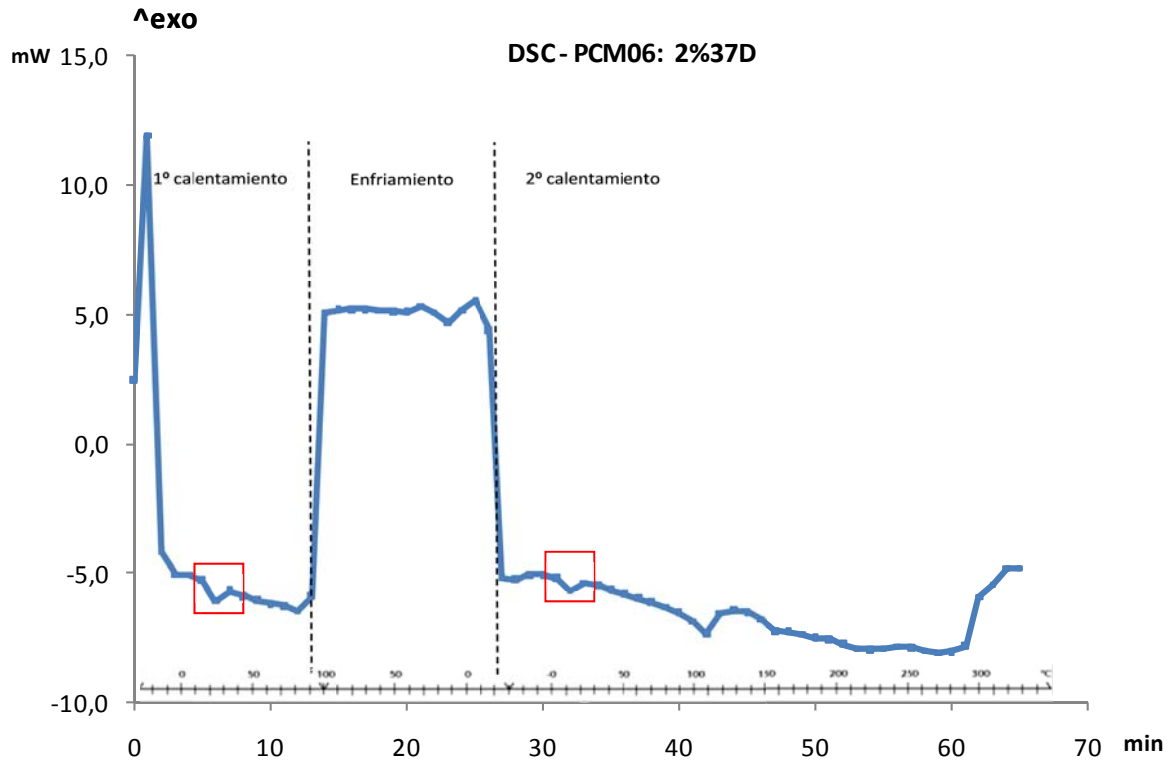


Figura IV-86. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 2% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

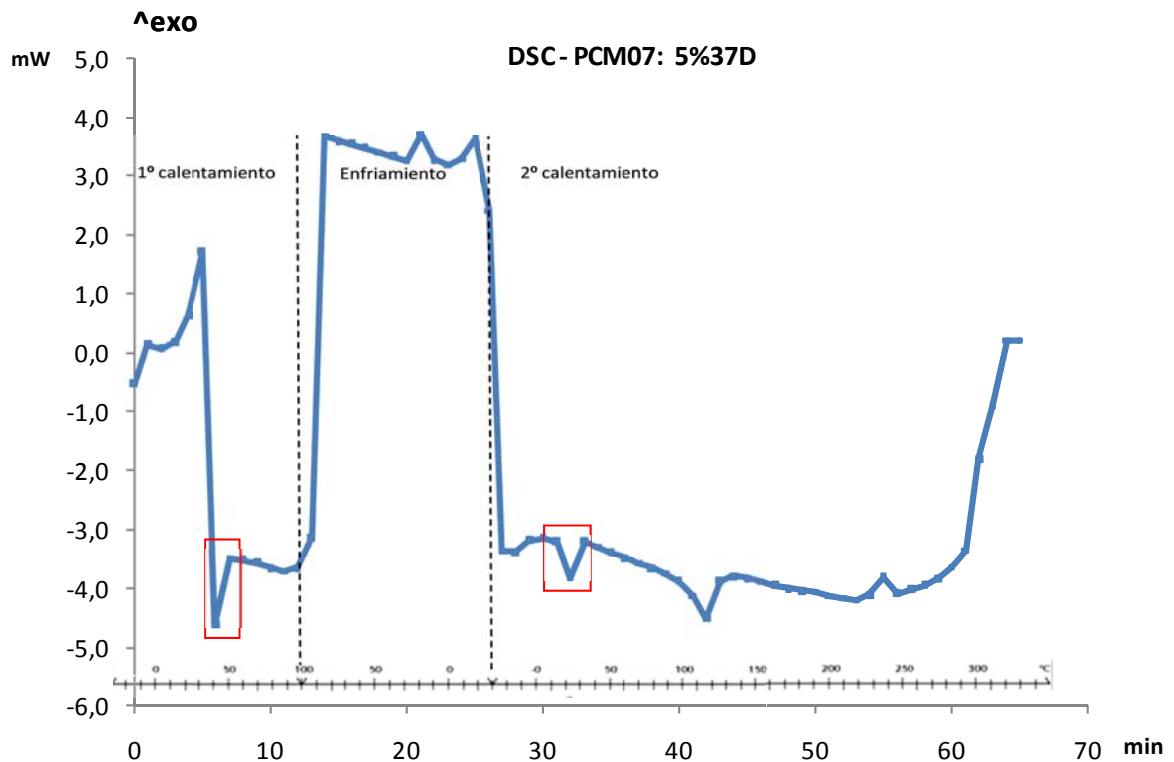


Figura IV-87. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 5% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

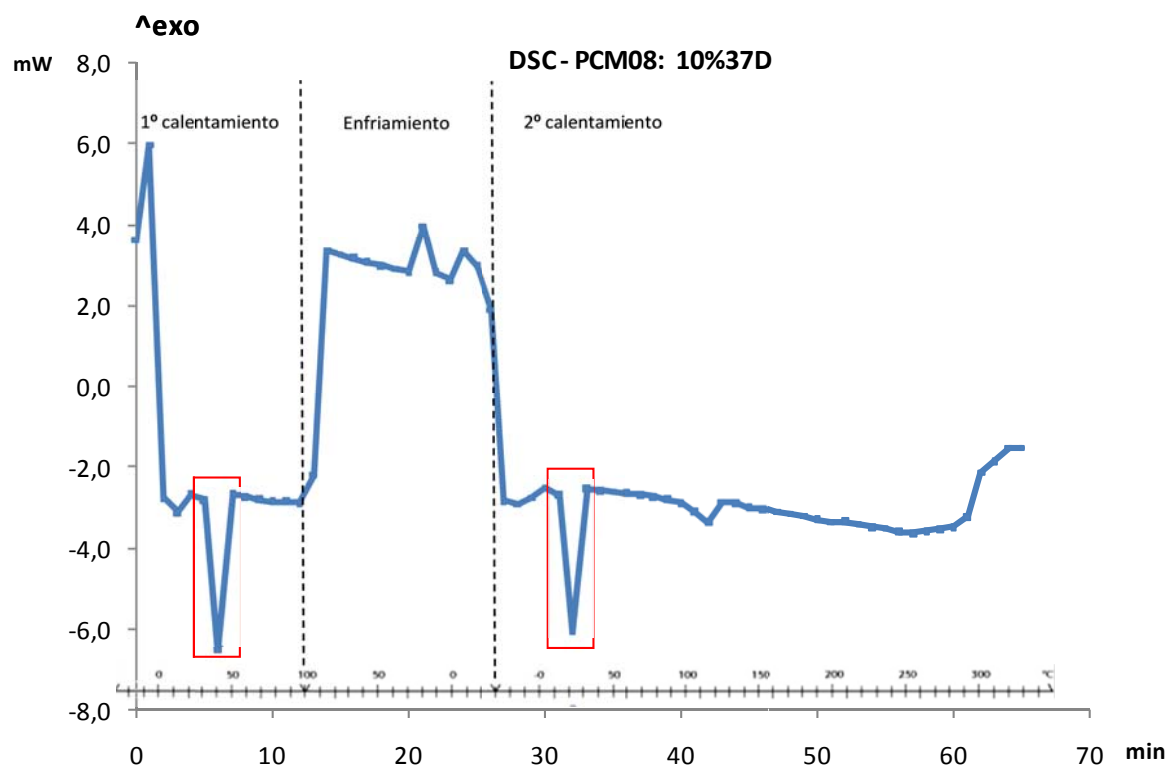


Figura IV-88. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 10% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.

Los resultados cuantitativos se muestran a continuación en la Tabla IV-56.

Tabla IV-56. Parámetros de calorimetría de las mezclas de M04:70-30 aditivadas con MPCM37D.

% PCM37D	1º Calentamiento		2º Calentamiento	
	T <sup>a</sup> Pico (°C)	Integral normalizada (J·g <sup>-1</sup> )	T <sup>a</sup> Pico (°C)	Integral normalizada (J·g <sup>-1</sup> )
0	-	-	-	-
1	38,2	-1,81	36,6	-1,41
2	38,5	-2,55	38,2	-2,64
5	37,8	-6,39	37,6	-6,92
10	37,7	-7,69	37,0	-7,34

El calor de fusión del MPCM37D es de 170,4 J g<sup>-1</sup>, conforme a lo calculado mediante el DSC (Tabla IV-55), que está en total en concordancia con la información técnica aportada por el proveedor. Como se puede observar en dicha figura, el principal pico de fusión/cristalización está ubicado en 37 °C.

La utilidad de los aditivos de PCM en matrices poliméricas se basa en los efectos de la regulación térmica que pueden proporcionar. Por lo tanto, en el proceso de calentamiento, las microcápsulas de PCM absorben el calor para fundir y esto tiene un efecto de retardo sobre la temperatura del material, estabilizando la temperatura en un rango próximo al punto de fusión del MPCM. Por otro lado, en el proceso de enfriamiento, las microcápsulas de PCM emitirán calor con el objetivo de cristalizar y con ello demorará el proceso de enfriamiento. Consecuentemente, los PCMs son útiles para regular la temperatura en procesos de calentamiento y enfriamiento en un rango próximo a la temperatura de fusión/cristalización del PCM (en este caso, alrededor de 37 °C).

La temperatura de pico se mantiene prácticamente invariable en los diferentes % y en los dos ciclos de calentamiento. En cuanto a la integral normalizada, aumenta con el % en peso de PCM ya que hay mayor cantidad de microcápsulas.

De igual manera se procedió con las mezclas aditivadas con MPCM28D y MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso, observándose un comportamiento similar, pero referido al punto de fusión/cristalización correspondiente (alrededor de 28 °C y 52 °C respectivamente - Tabla IV-57 y Tabla IV-58)

**Tabla IV-57. Parámetros de calorimetría de las mezclas de M04:70-30 aditivadas con MPCM28D.**

% PCM28D	1º Calentamiento		2º Calentamiento	
	Tª Pico (°C)	Integral normalizada (J·g <sup>-1</sup> )	Tª Pico (°C)	Integral normalizada (J·g <sup>-1</sup> )
0	-	-	-	-
1	28,5	-0,67	28,3	-0,56
2	28,5	-2,33	28,3	-2,10
5	29,0	-5,79	28,2	-5,27
10	29,1	-12,90	28,9	-13,19

Tabla IV-58. Parámetros de calorimetría de las mezclas de M04:70-30 aditivadas con MPCM52D.

% PCM52D	1º Calentamiento		2º Calentamiento	
	T <sup>a</sup> Pico (°C)	Integral normalizada (J·g <sup>-1</sup> )	T <sup>a</sup> Pico (°C)	Integral normalizada (J·g <sup>-1</sup> )
0	-	-	-	-
1	53,1	-1,06	52,9	-0,92
2	53,4	-1,32	53,6	-1,58
5	54,0	-3,65	53,9	-3,54
10	53,8	-5,27	53,5	-5,01

### 2.7.2. Termogravimetría (TGA)

Otra propiedad térmica de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM consiste en conocer el proceso de degradación de la mezcla y analizar si quedan residuos del aditivo.

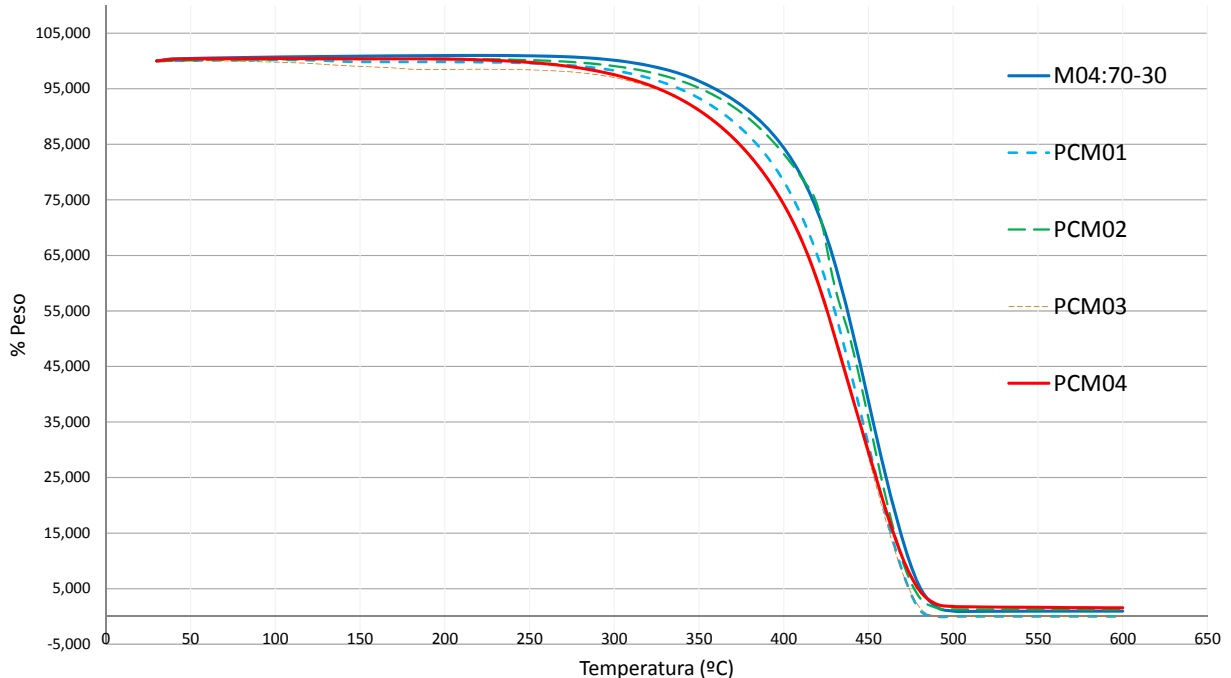
Los ensayos TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de análisis térmico integrables de la serie STAR e-2000.

De igual manera que en apartados anteriores, se ha procedido a analizar por separado las mezclas aditivadas M04 + PCM28D, M04 + PCM37D y M04 + PCM52D.



**M04:70-30 + MPCM28D**

Los resultados obtenidos para los TGA de las mezclas de M04:70-30 y MPCM28D en diferentes porcentajes en peso se muestran en la siguiente figura (FIGURA IV-89): % en peso de material frente a temperatura.



**Figura IV-89. Análisis termogravimétrico de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso (% peso vs temperatura).**

Los resultados obtenidos muestran que la incorporación del MPCM28D no modifica de forma sensible las propiedades de degradación de la mezcla aditivada, aunque se aprecia una ligera reducción de la estabilidad térmica a altas temperaturas. Ello puede deberse al hecho de la presencia de las microcápsulas de PCM que son estables hasta unos 250 °C debido a la naturaleza fenólica de la carcasa. En cuanto se degrada la carcasa, queda libre el contenido de las microcápsulas. Teniendo en cuenta que estas contienen compuestos de bajo punto de fusión, es fácil que la degradación de las microcápsulas provoque una pérdida de peso debido a la degradación del contenido. Por ello, se aprecia esta ligera reducción de la estabilidad a altas temperaturas, hecho observable por el desplazamiento de las curvas hacia valores inferiores de temperatura.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de termogravimetría de cada material (Tabla IV-59):

**Tabla IV-59. Parámetros de Termogravimetría para las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso.**

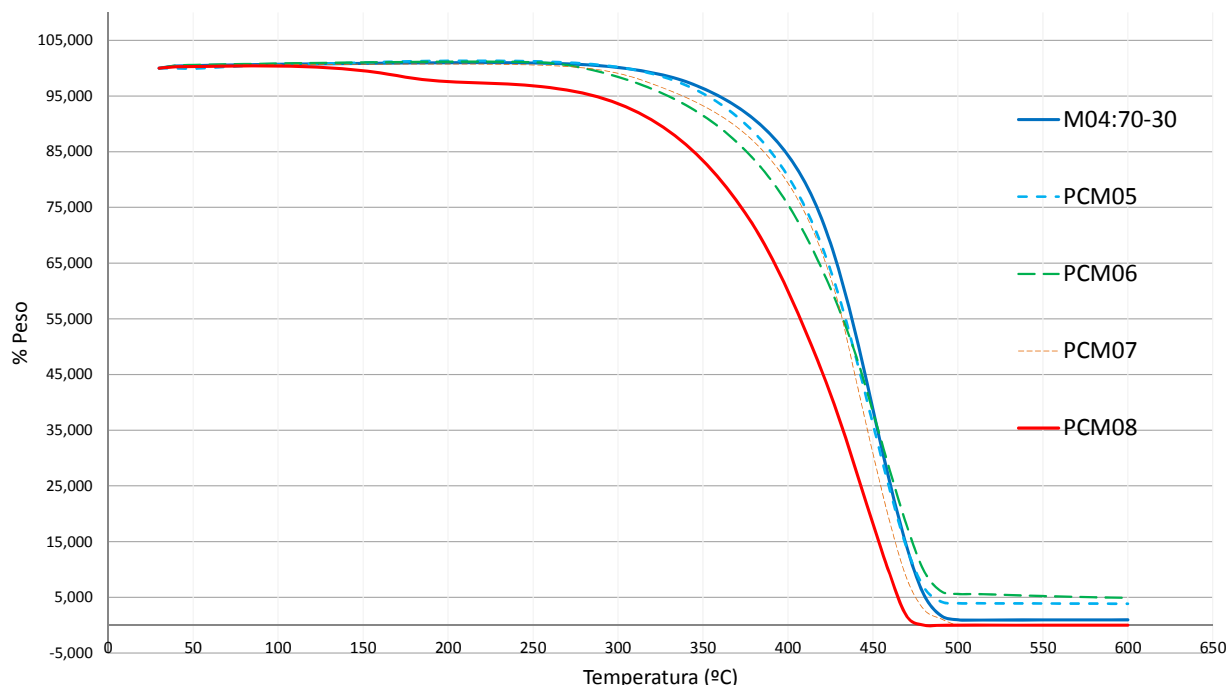
<b>Mezcla</b>	<b>Onset (°C)</b>	<b>Endset (°C)</b>	<b>Infect. Pt. (°C)</b>	<b>Step (%)</b>
M04:70-30	401,87	475,66	447,04	-100,05
PCM01	396,30	475,06	448,76	-100,09
PCM02	415,33	444,87	425,30	-98,97
PCM03	389,49	475,73	444,65	-99,30
PCM04	384,47	476,38	435,94	-98,41

Como se ha descrito previamente de forma cualitativa, los resultados que se muestran en la tabla anterior muestran de forma cuantitativa la ligera reducción de la estabilidad a altas temperaturas. Si se considera el punto de inicio de la degradación (*Onset*), éste pasa de valores en torno a 402 °C para la mezcla de SEBS sin PCM hasta valores unos 20 °C inferiores, para composiciones con un 5 y 10% de PCM aditivado.

De la misma manera, si se toma como punto de referencia el punto de inflexión, este muestra un ligero desplazamiento hacia valores inferiores. No obstante, la buena estabilidad de las microcápsulas evita que la degradación se aprecie significativamente a temperaturas más bajas. De tal manera, que el empleo de PCMs no condiciona el empleo de estos materiales en el rango definido por las microcápsulas, en torno a 250 °C.

### M04:70-30 + MPCM37D

Los resultados obtenidos para el análisis termogravimétrico de las mezclas de M04:70-30 y MPCM37D en diferentes porcentajes en peso se muestran en la siguiente figura (Figura IV-90): % en peso de material frente a temperatura.



**Figura IV-90. Análisis termogravimétrico de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM37D en diferentes porcentajes en peso (% peso vs temperatura).**

Al igual que en caso anterior, los resultados obtenidos muestran que la incorporación del MPCM37D no modifica de forma sensible las propiedades de degradación de la mezcla aditivada, apreciando una reducción de la estabilidad térmica a altas temperaturas, ligeramente superior a lo detectado para el caso de las mezclas con MPCM28D. Estos cambios no comprometen el uso de estos materiales en rangos de temperatura moderados.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de termogravimetría de cada material (Tabla IV-60):

**Tabla IV-60. Parámetros de termogravimetría para las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso.**

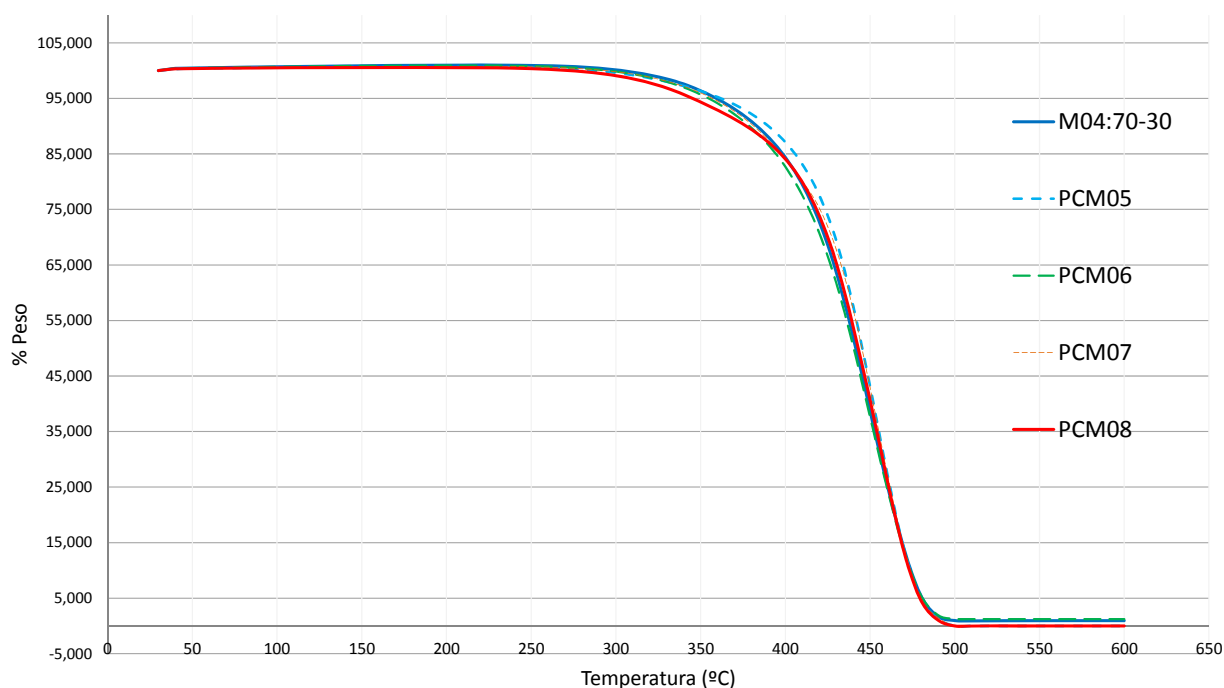
Mezcla	Onset (°C)	Endset (°C)	Inflect. Pt. (°C)	Step (%)
M04:70-30	401,87	475,66	447,04	-100,05
PCM05	396,77	476,64	448,44	-97,3
PCM06	393,07	481,33	454,34	-95,58
PCM07	399,40	470,75	435,32	-99,68
PCM08	372,97	471,43	433,56	-102,74

Los resultados que se muestran en la tabla anterior muestran de forma cuantitativa la ligera reducción de la estabilidad a altas temperaturas. En este caso es posible observar que el punto de inicio de la degradación (*Onset*) pasa de valores en torno a 402 °C para la mezcla de SEBS sin PCM hasta valores unos 30 °C inferiores, para composiciones con un 5 y 10% de PCM aditivado.

Esto confirma nuevamente que el empleo de PCMs no condiciona el empleo de estos materiales en el rango definido por las microcápsulas, en torno a 250 °C.

#### M04:70-30 + MPCM52D

Los resultados del análisis termogravimétrico de las mezclas de M04:70-30 y MPCM52D en diferentes porcentajes en peso se muestran en la siguiente figura (Figura IV-91): % en peso de material frente a temperatura.



**Figura IV-91. Análisis termogravimétrico de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM52D en diferentes porcentajes en peso (% peso vs temperatura).**

En este caso, la incorporación del MPCM52D apenas modifica sensiblemente las propiedades de degradación de la mezcla aditivada, apreciando una ligera reducción de la estabilidad térmica a altas temperaturas.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de termogravimetría de cada material (Tabla IV-61):

**Tabla IV-61. Parámetros de termogravimetría para las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso.**

<b>Mezcla</b>	<b>Onset (°C)</b>	<b>Endset (°C)</b>	<b>Inflect. Pt. (°C)</b>	<b>Step (%)</b>
M04:70-30	401,87	475,66	447,04	-100,05
PCM09	411,04	474,77	450,61	-99,85
PCM10	399,71	475,83	446,47	-99,58
PCM11	411,03	475,01	451,36	-99,66
PCM12	407	476,67	453,06	-100,11

Para las muestras aditivadas con MPCM52D, los resultados de la tabla anterior muestran de forma cuantitativa una reducción mínima de la estabilidad a altas temperaturas. Si se considera el punto de inicio de la degradación (*Onset*), éste pasa de valores en torno a 402 °C para la mezcla de SEBS sin PCM hasta valores unos 10 °C superiores, para composiciones con un 5 y 10% de PCM aditivado.

## **2.8. ANÁLISIS TERMOGRÁFICO POR INFRARROJOS DE LAS MEZCLAS DE SEBS M04 +PCM**

Se ha estudiado la inercia térmica de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM mediante termografía infrarroja (TIR), empleando la técnica TIR activa *step heating* o termografía de pulso largo, monitorizando en este caso el enfriamiento o decrecimiento de la temperatura de la superficie. Las muestras se sometieron previamente a un proceso de calentamiento de temperatura ambiente a la temperatura objetivo (función del MPCM aditivado), hasta que la temperatura permaneció constante para todas las muestras. A continuación fueron ubicadas sobre un papel a temperatura ambiente para medir la evolución de la temperatura en cada muestra durante el proceso de enfriamiento. La emisividad de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM fue configurada a 0,98, como para otros cauchos, y la captura de imágenes térmicas se llevó a cabo de manera automática a intervalos de 10 segundos.

Las técnicas de termografía infrarroja (IRT) pueden ser útiles para evaluar la mejora del fenómeno de inercia térmica logrado por la adición de MPCM a la matriz de SEBS.

De igual manera que en apartados anteriores, se ha procedido a analizar por separado las mezclas aditivadas M04+PCM28D, M04+PCM37D y M04+PCM52D.

**MPCM28D**

Debido a la temperatura a la que se produce el cambio de fase del MPCM28D (28 °C), ha sido necesario enfriar por debajo de 10 °C la temperatura ambiente a la que se ha desarrollado el ensayo, ya que facilita la observación de los resultados, pues conforme se acerca el punto de fusión del MPCM a la temperatura ambiente, más lentas se producen las variaciones de temperatura y debido al rango de temperatura de trabajo de la cámara, resultados menos óptimos se obtienen.

Las siguientes figuras (Figura IV-92, Figura IV-93, Figura IV-94 y Figura IV-95) muestran las imágenes IRT tomadas en diferentes momentos del proceso de enfriamiento de 38 °C hasta la temperatura ambiente de muestras con diferentes porcentajes en peso de MPCM28D (28 °C). A elevadas temperaturas, alejado del cambio de fase del PCM (28 °C), la temperatura de la superficie de todas las muestras es prácticamente idéntica (misma coloración – Figura IV-92). El perfil de temperaturas que acompaña a la imagen IRT permite observar con mayor facilidad la temperatura de la superficie de una línea que atraviesa las cinco muestras. Como puede verse, la temperatura de la superficie es prácticamente idéntica e independiente del porcentaje en peso de MPCM.

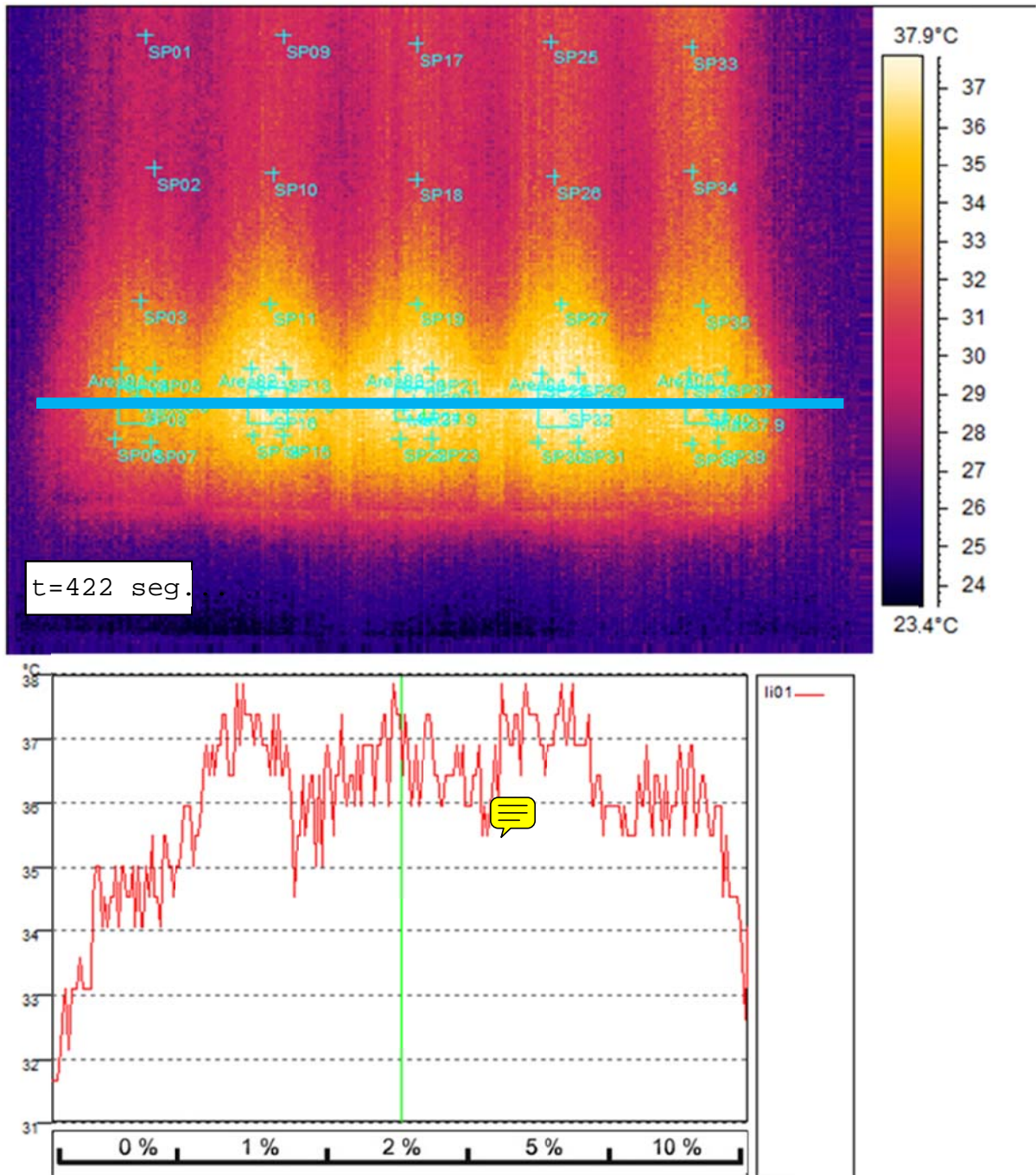


Figura IV-92. Imagen IRT a 37,9 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM28D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

Una vez que el punto de cambio de fase (28 °C) ha sido alcanzado, se observa una diferencia en la temperatura superficial para las diferentes muestras SEBS-PCM. Conforme aumenta el porcentaje en peso de PCM, el efecto de retardo es más evidente. La Figura IV-93 muestra la imagen IRT y el perfil térmico de un punto intermedio en el proceso de enfriamiento y denota diferencias graduales en la temperatura de la superficie conforme aumenta el porcentaje en peso de MPCM.

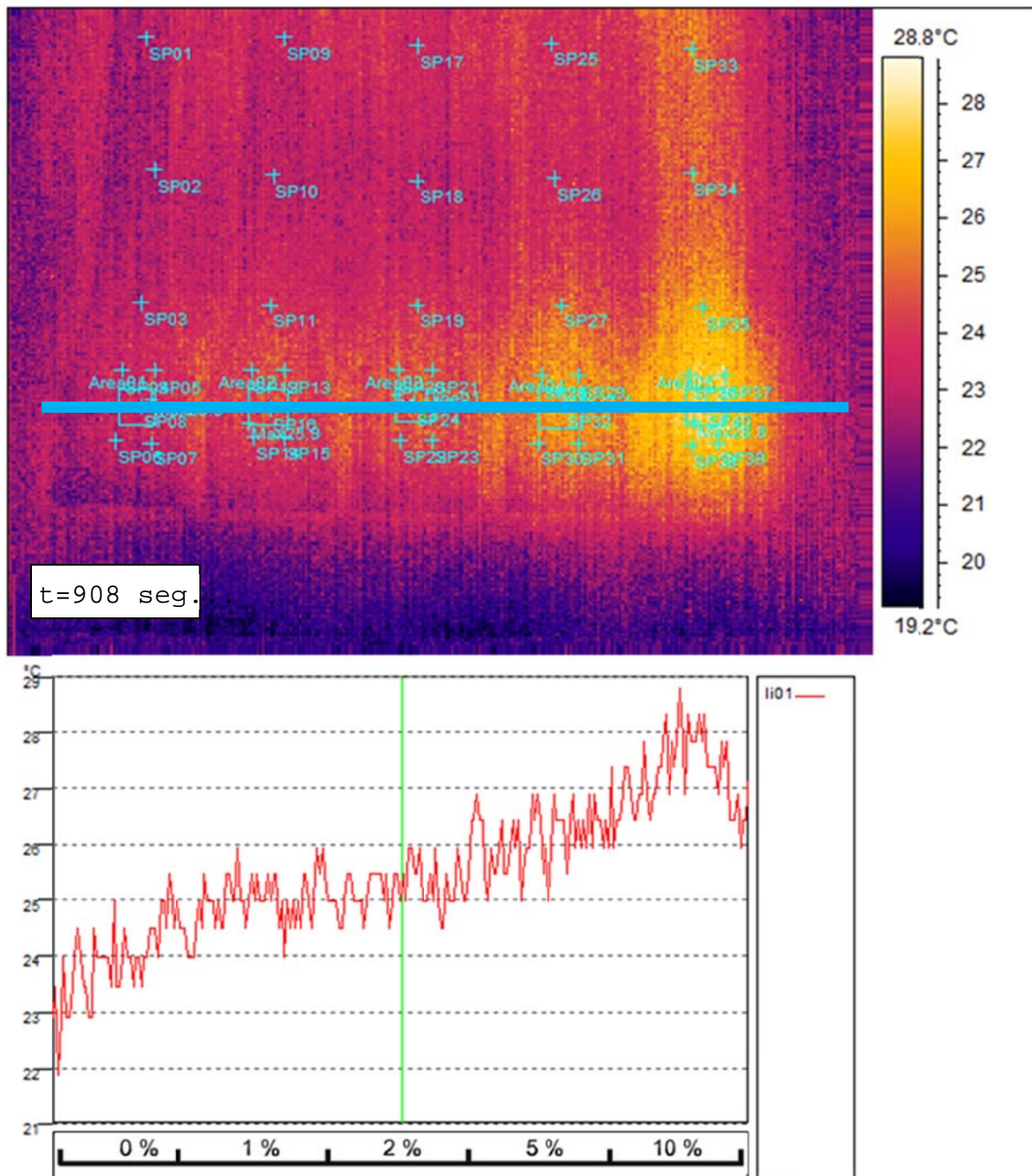


Figura IV-93. Imagen IRT a 28,8 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM28D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.



En este caso, se observa una diferencia de temperatura de alrededor de 3,8 °C entre la muestra de SEBS M04:70-30 sin aditivar (con una temperatura máxima de 25 °C) y la mezcla de SEBS aditivado con MPCM52D con un 10% en peso (con una temperatura máxima de 28,8 °C). En este caso, la diferencia de temperatura es máxima (después de un tiempo de enfriamiento de 600 segundos) y es posible ver de forma cualitativa (Figura IV-93) que la diferencia de temperatura ha aumentado considerablemente (remarcada diferencia de color).

En esta región se observa claramente el efecto de la regulación térmica del MPCM, ya que permite un proceso de enfriamiento suave y por lo tanto, un mantenimiento de la temperatura conforme el MPCM desprende calor en el cambio de fase. Como el MPCM se encuentra disperso en la matriz polimérica, que se caracteriza por la baja conductividad térmica, el fenómeno de inercia térmica es más pronunciado.

A medida que el proceso de enfriamiento continúa, la diferencia de temperatura tiende a disminuir conforme la temperatura alcanza valores muy alejados del punto de cambio de fase, situado a 28 °C. Para un tiempo de enfriamiento de 2516 segundos, la diferencia de temperaturas es de nuevo inferior a 2,2 °C, lo que indica que a medida que se aleja del punto de cambio de fase, los efectos del MPCM son menos pronunciados (Figura IV-94).

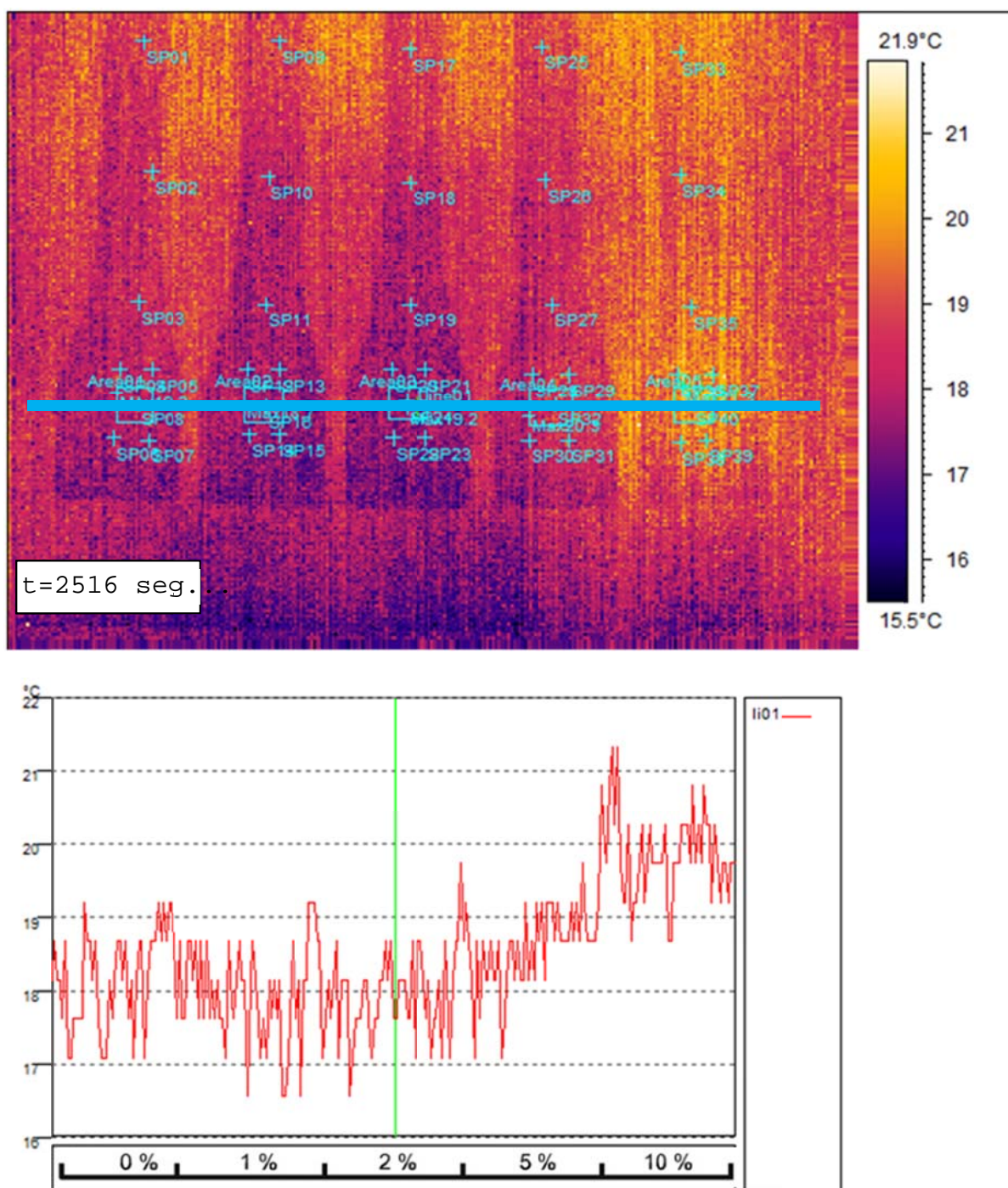
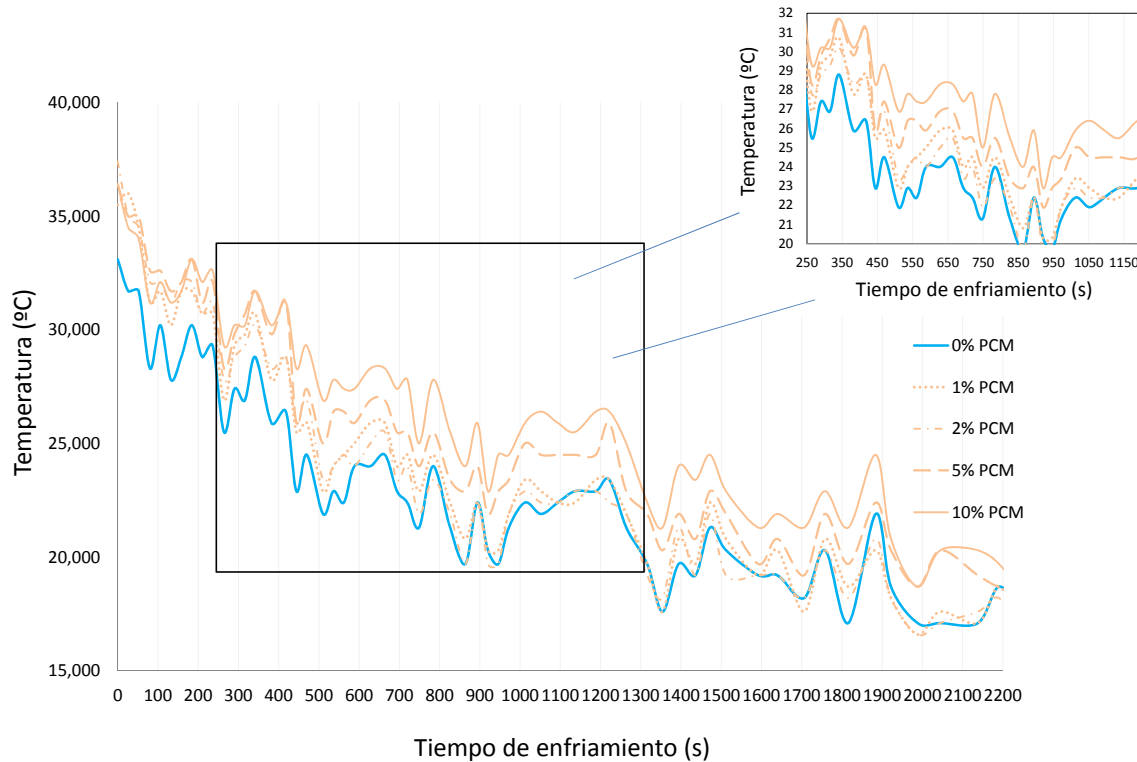


Figura IV-94. Imagen IRT a  $21,9^{\circ}\text{C}$  de muestras de SEBS aditivadas con MPCM28D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

Junto con las imágenes de IRT, es posible observar el efecto de regulación térmica (inercia térmica), representando la curva de enfriamiento para un punto de la superficie en términos de tiempo de enfriamiento tiempo. La Figura IV-95 muestra la curva de enfriamiento que corresponde al punto central ubicado en la base de la muestra.



**Figura IV-95. Curva de enfriamiento de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso, en términos de tiempo de enfriamiento.**

En esta curva puede observarse una clara tendencia decreciente, donde las muestras aditivadas con MPCM reflejan una temperatura superior a la muestra de partida. Conforme el porcentaje en peso de aditivo aumenta, menos pronunciada es la disminución de la temperatura superficial.

No obstante, debido a la proximidad del cambio de fase del PCM (28 °C) a la temperatura ambiente, los cambios son más lentos, presentando unas variaciones menos pronunciadas que en los PCMs con punto de cambio de fase 37 °C y 52 °C.

**MPCM37D**

Al igual que en el caso anterior, las muestras fueron sometidas a un proceso de calentamiento hasta 48 °C, procediendo al enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Las siguientes figuras (Figura IV-96, Figura IV-97, Figura IV-98 y Figura IV-99) muestran las imágenes IRT tomadas en diferentes momentos del proceso de enfriamiento de muestras con diferentes porcentajes en peso de MPCM37D (37 °C). El punto de partida para todas las muestras, alejado del cambio de fase del PCM (37 °C), muestra una temperatura prácticamente idéntica de la superficie de todas las muestras (misma coloración – Figura IV-96), observando que la temperatura de la superficie es prácticamente idéntica e independiente del porcentaje en peso de MPCM.

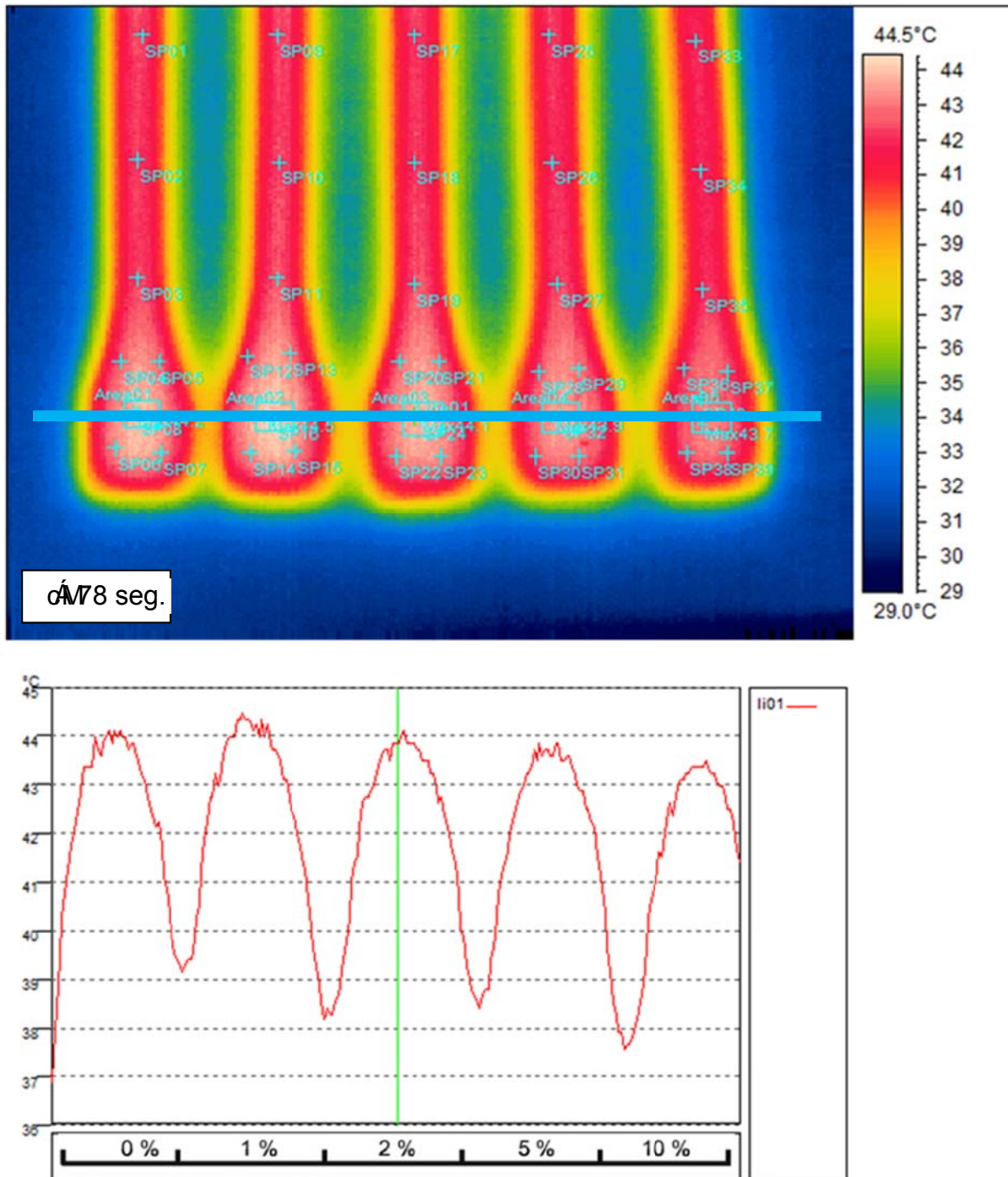


Figura IV-96. Imagen IRT a 44,5 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

Al alcanzar el punto de cambio de fase (37 °C) se observa una ligera diferencia en la temperatura superficial para las diferentes muestras SEBS-PCM. Nuevamente, el porcentaje en peso de PCM influye en un efecto de retardo. La Figura IV-97 muestra la imagen IRT y el perfil térmico de un punto intermedio en el proceso de enfriamiento y denota diferencias graduales en la temperatura de la superficie conforme aumenta el porcentaje en peso de MPCM.

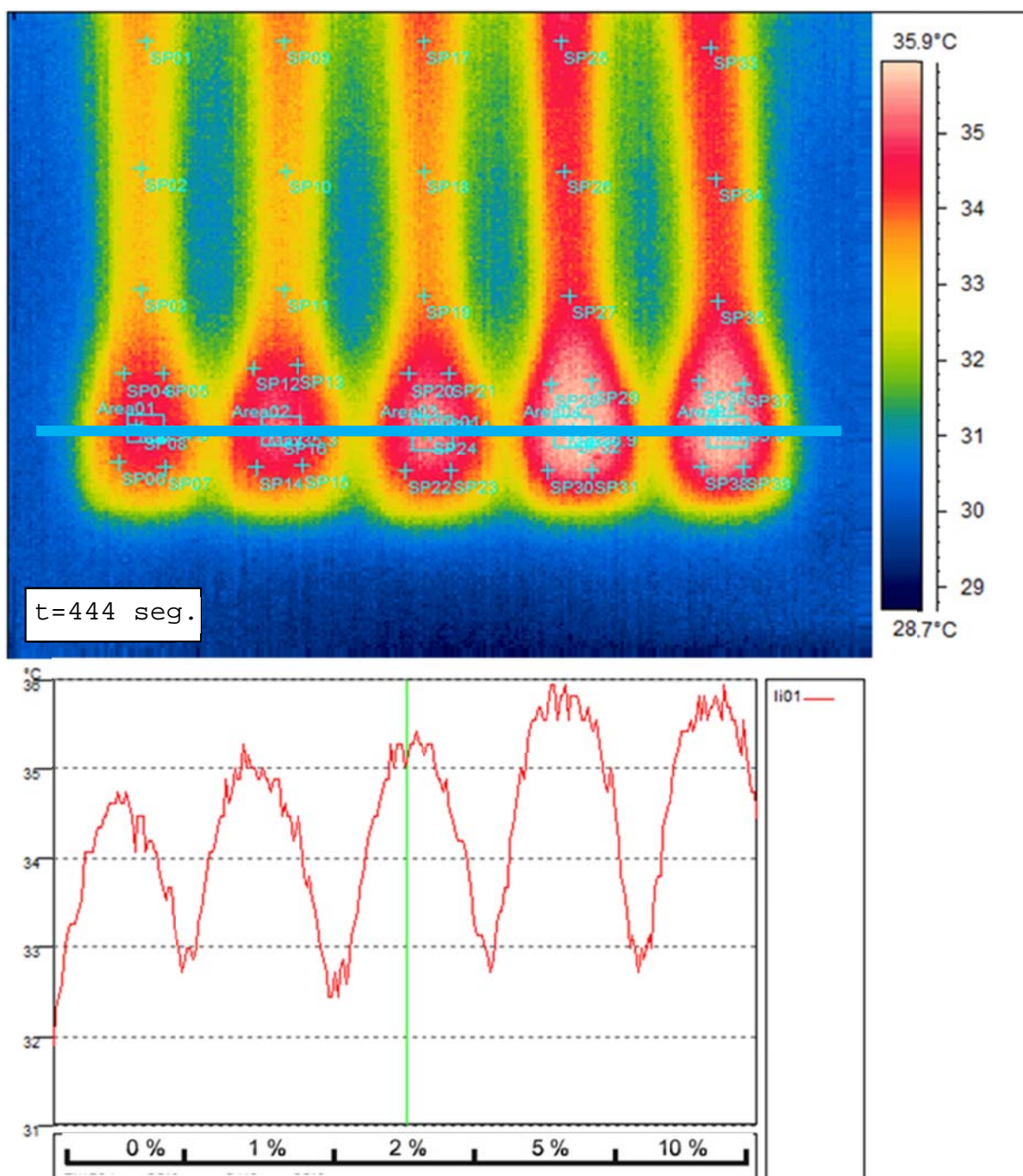


Figura IV-97. Imagen IRT a 35,9 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

En este caso, se observa una diferencia de temperatura de alrededor de 1,2 °C entre la muestra de SEBS M04:70-30 sin aditivar (con una temperatura máxima de 34,7 °C) y la mezcla de SEBS aditivado con MPCM52D con un 10% en peso (con una temperatura máxima de 35,9 °C).

Si se considera un punto por debajo de la temperatura de cambio de fase, en el que la diferencia de temperatura es máxima (después de un tiempo de enfriamiento de 600 segundos) es posible ver de forma cualitativa (Figura IV-98) que la diferencia de temperatura ha aumentado considerablemente

(remarcada diferencia de color). Si observamos el perfil de temperaturas correspondiente a la línea que cruza todas las muestras, la diferencia de temperatura es de unos 1,8 °C.

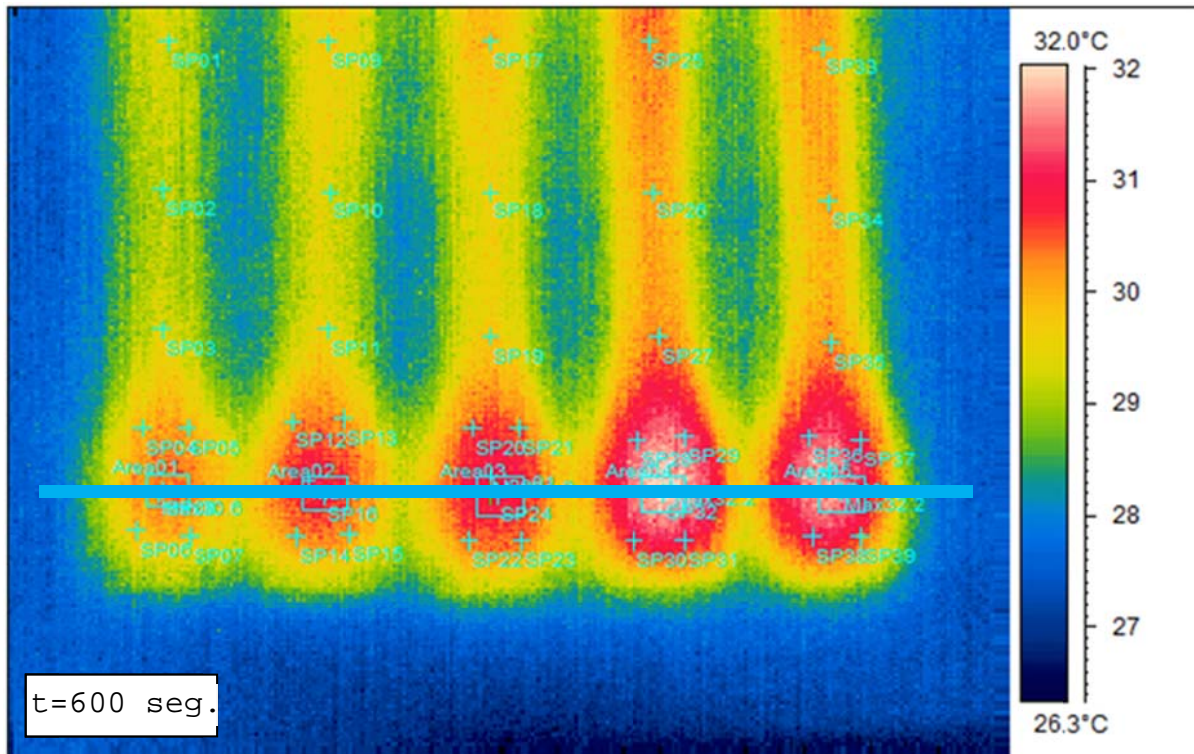


Figura IV-98. Imagen IRT a 32 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

En esta región se observa claramente el efecto de la regulación térmica del MPCM, ya que permite un proceso de enfriamiento suave y por lo tanto, un mantenimiento de la temperatura conforme el MPCM desprende calor en el cambio de fase.

Como el MPCM se encuentra disperso en la matriz polimérica, que se caracteriza por la baja conductividad térmica, el fenómeno de inercia térmica es más pronunciado. A medida que el proceso de enfriamiento continúa, la diferencia de temperatura tiende a disminuir conforme la temperatura alcanza valores muy alejados del punto de cambio de fase, situado a 37 °C. Para un tiempo de enfriamiento de 782 segundos, la diferencia de temperaturas es de nuevo inferior a 1 °C, lo que indica que a medida que se aleja del punto de cambio de fase, los efectos del MPCM son menos pronunciados (Figura IV-99).



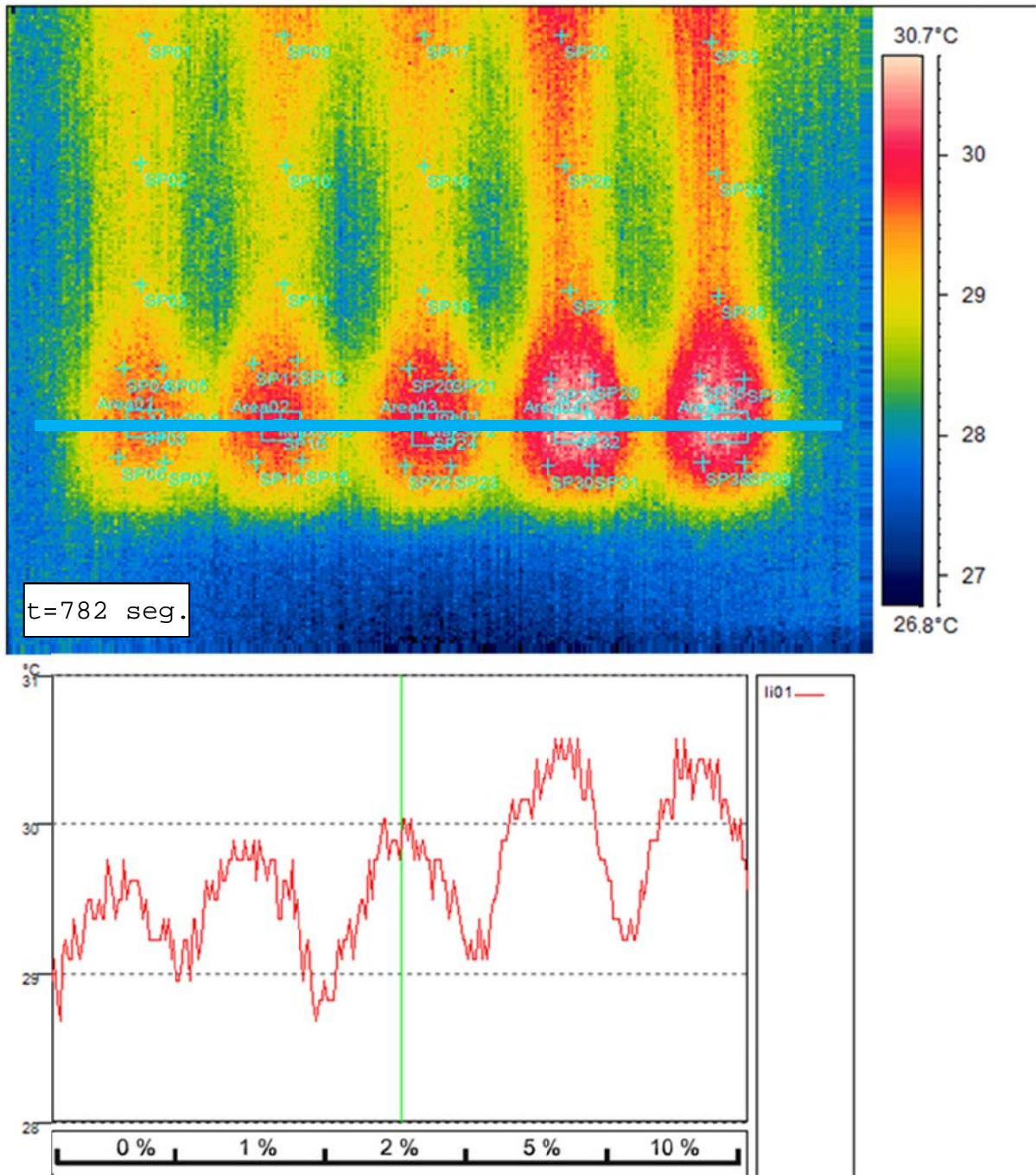
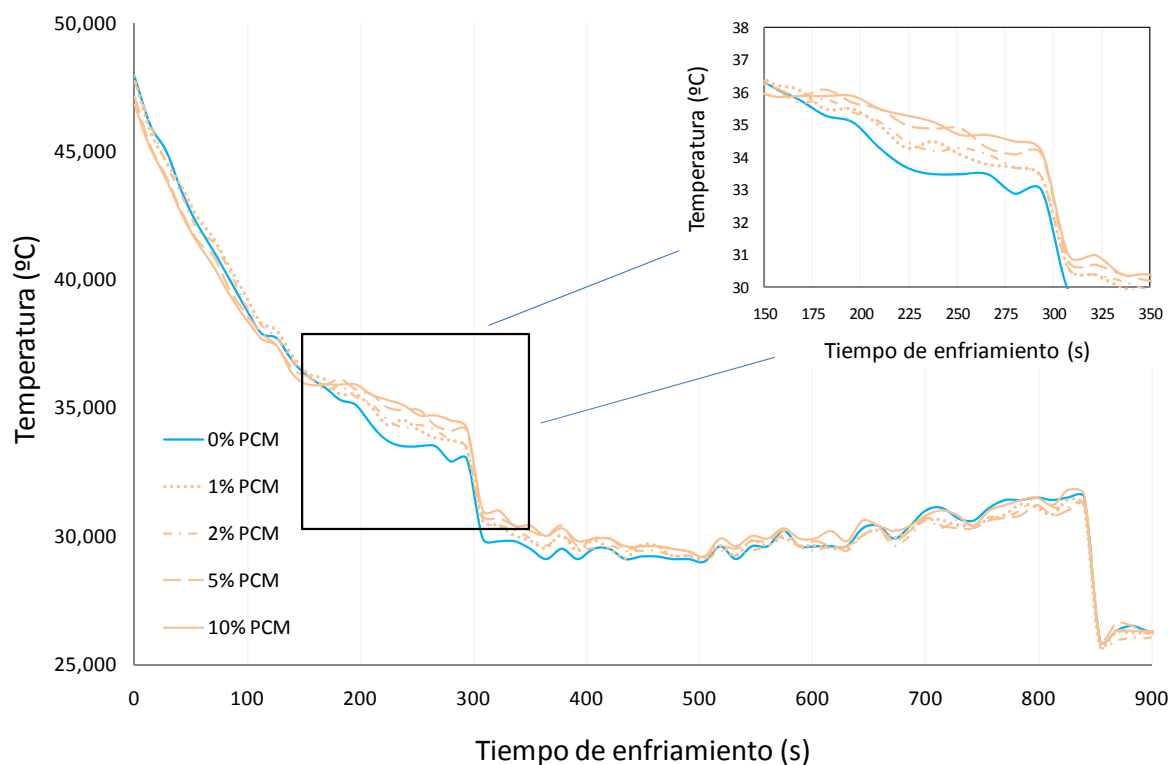


Figura IV-99. Imagen IRT a 30.7°C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

Al igual que en caso del MPCM28D, se ha representado la curva de enfriamiento para un punto de la superficie en términos de tiempo de enfriamiento tiempo. La Figura IV-100 muestra la curva de enfriamiento que corresponde al punto central ubicado en la base de la muestra.



**Figura IV-100. Curva de enfriamiento de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 con MPCM37D en diferentes porcentajes en peso, en términos de tiempo de enfriamiento.**

En el inicio del proceso de enfriamiento, alrededor de 50 °C, se puede observar que las temperaturas obtenidas son similares para todas las muestras, independientemente de la cantidad de MPCM. Cuando la temperatura de la superficie disminuye por debajo de 37 °C, se produce el cambio de fase del MPCM37D y las microcápsulas liberan calor que es mantenido en la matriz polimérica, produciendo un efecto de regulación térmica (tendencia a mantener invariable la temperatura), por lo que la disminución de la temperatura superficial es menos pronunciada a medida que aumenta la cantidad MPCM.

Además, como la matriz SEBS se caracteriza por su baja conductividad térmica, también contribuye a mantener la temperatura a niveles elevados, de modo que el efecto de regulación térmica se puede observar en un amplio rango de temperaturas por debajo del cambio de fase, situado a 37 °C. Conforme nos movemos lejos del punto de cambio de fase (temperaturas más bajas), el efecto de regulación térmica es menos pronunciado como se observa en la disminución de la diferencia de temperatura entre el SEBS sin aditivar y las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM (para todos los porcentajes en peso de MPCM). En la región ampliada de la de la Figura IV-100 podemos ver que las curvas de enfriamiento se desplazan a altas temperaturas conforme el contenido de MPCM en las mezclas aditivadas de SEBS aumenta.

### MPCM52D

Para el aditivo MPCM52D se ha procedido de forma similar a los anteriores, obteniendo las siguientes figuras (Figura IV-101, Figura IV-102, Figura IV-103 y Figura IV-104), que muestran las imágenes IRT tomadas en diferentes momentos del proceso de enfriamiento de 62 °C hasta la temperatura ambiente.

La evolución es similar a los casos anteriores, desarrollando una actividad de retardo de evolución de temperaturas a partir de la temperatura del cambio de fase del PCM (52 °C).

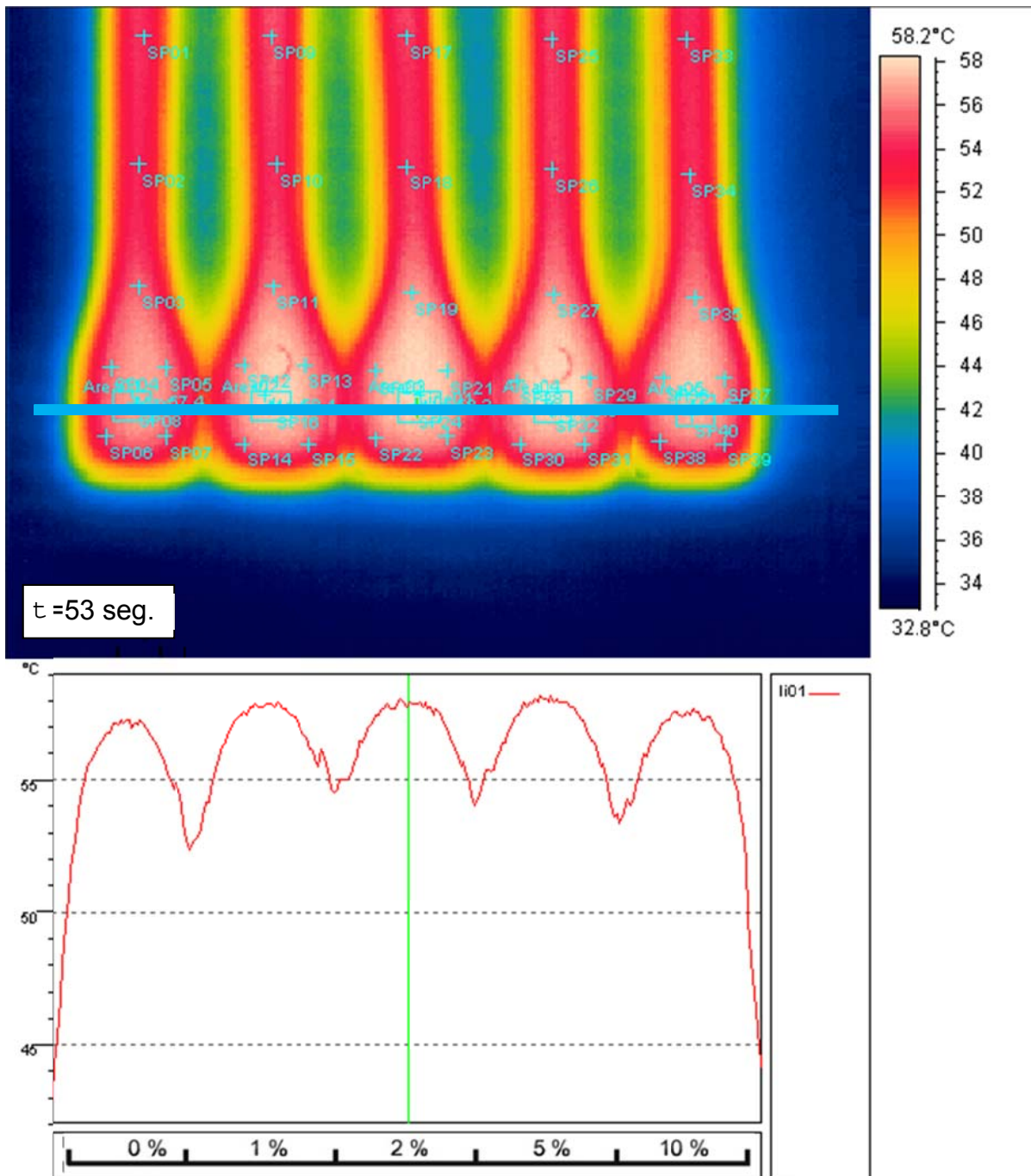


Figura IV-101. Imagen IRT a  $58,2^{\circ}\text{C}$  de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

Una vez que el punto de cambio de fase (52 °C) ha sido alcanzado, se observa tanto una ligera diferencia en la temperatura superficial para las diferentes muestras SEBS-PCM como un retardo evidente relacionado con el porcentaje de aditivo, al igual que ocurría en los casos anteriores. La Figura IV-102 muestra la imagen IRT y el perfil térmico de un punto intermedio en el proceso de enfriamiento y denota diferencias graduales en la temperatura de la superficie conforme aumenta el porcentaje en peso de MPCM.

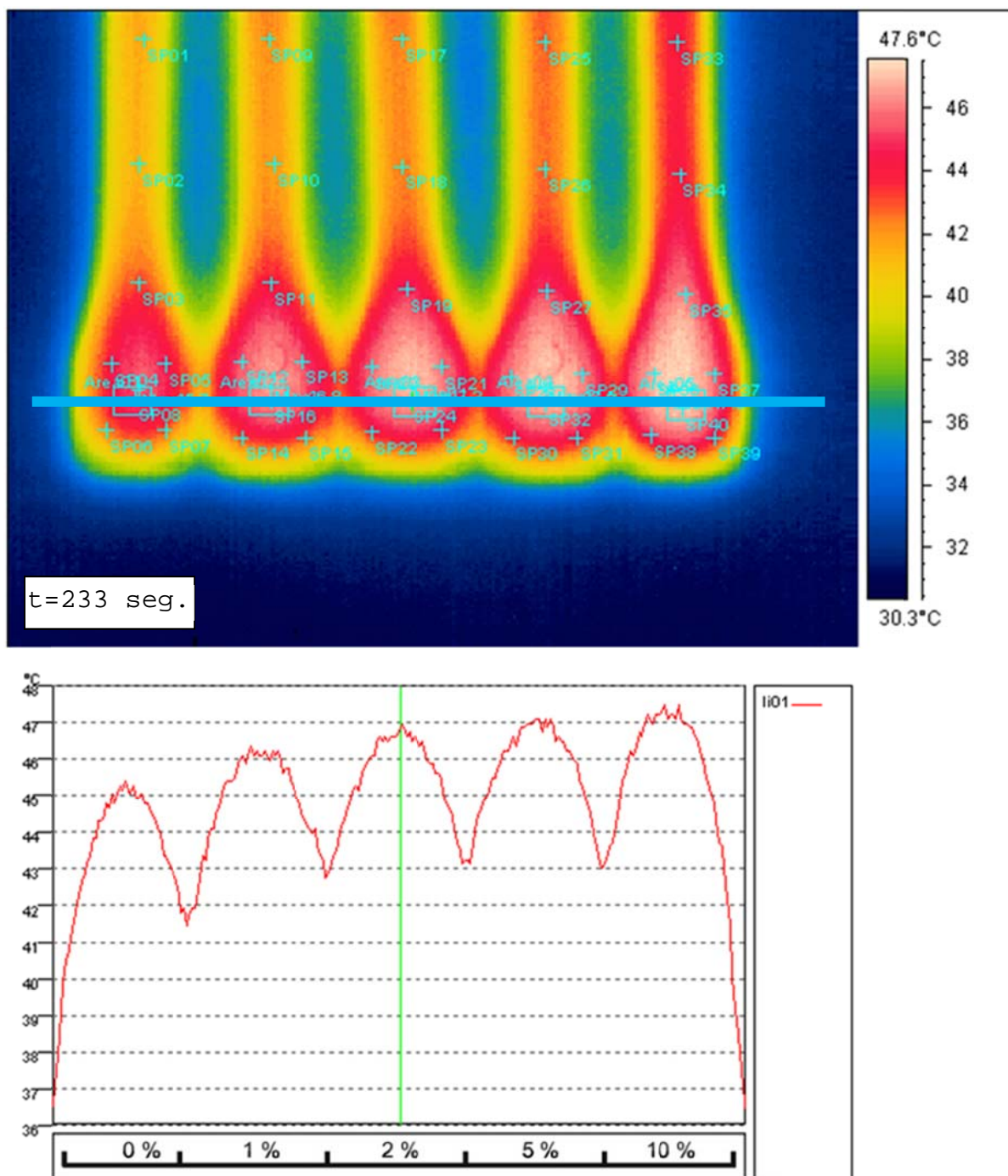


Figura IV-102. Imagen IRT a 47,6 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

La diferencia de temperaturas entre la muestra de SEBS M04:70-30 sin aditivar (con una temperatura máxima de 45,9 °C) y la mezcla de SEBS aditivado con MPCM52D con un 10% en peso (con una temperatura máxima de 47,3 °C) es de alrededor de 1,5 °C

En el punto en el que la diferencia de temperatura es máxima (por debajo de la temperatura de cambio de fase y después de un tiempo de enfriamiento de 325 segundos) es posible apreciar de forma cualitativa (Figura IV-103) un perfil de temperaturas con diferencias de color y diferencia de temperatura de 3,5 °C.

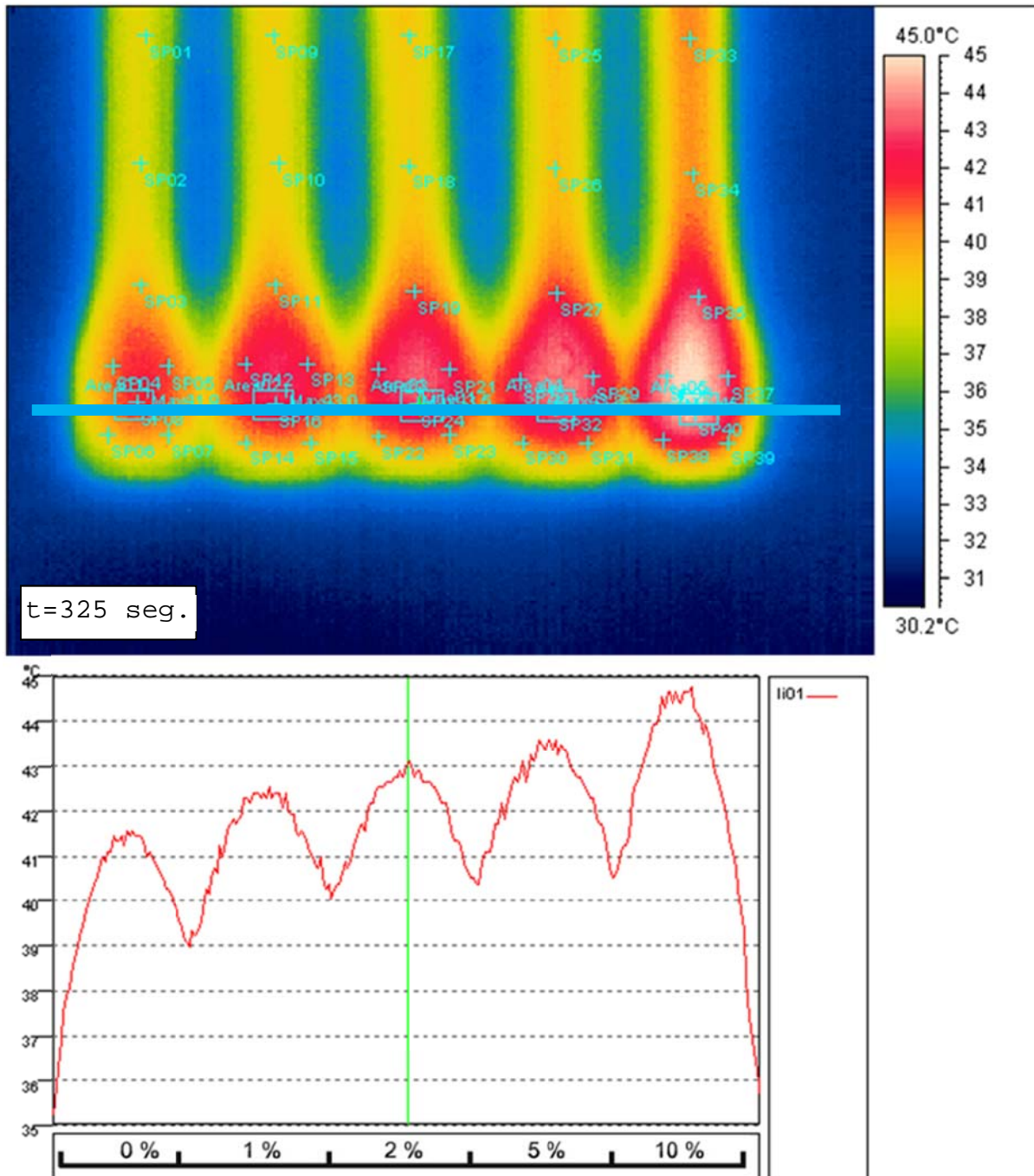


Figura IV-103. Imagen IRT a 45 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

El comportamiento de estas mezclas es similar a las anteriores, pues la diferencia de temperatura tiende a disminuir conforme la temperatura alcanza valores muy alejados del punto de cambio de fase, situado a 52 °C. Para un tiempo de enfriamiento de 573 segundos, la diferencia de temperaturas es de nuevo inferior a 2 °C, lo que indica que a medida que se aleja del punto de cambio de fase, los efectos del MPCM son menos pronunciados (Figura IV-104).

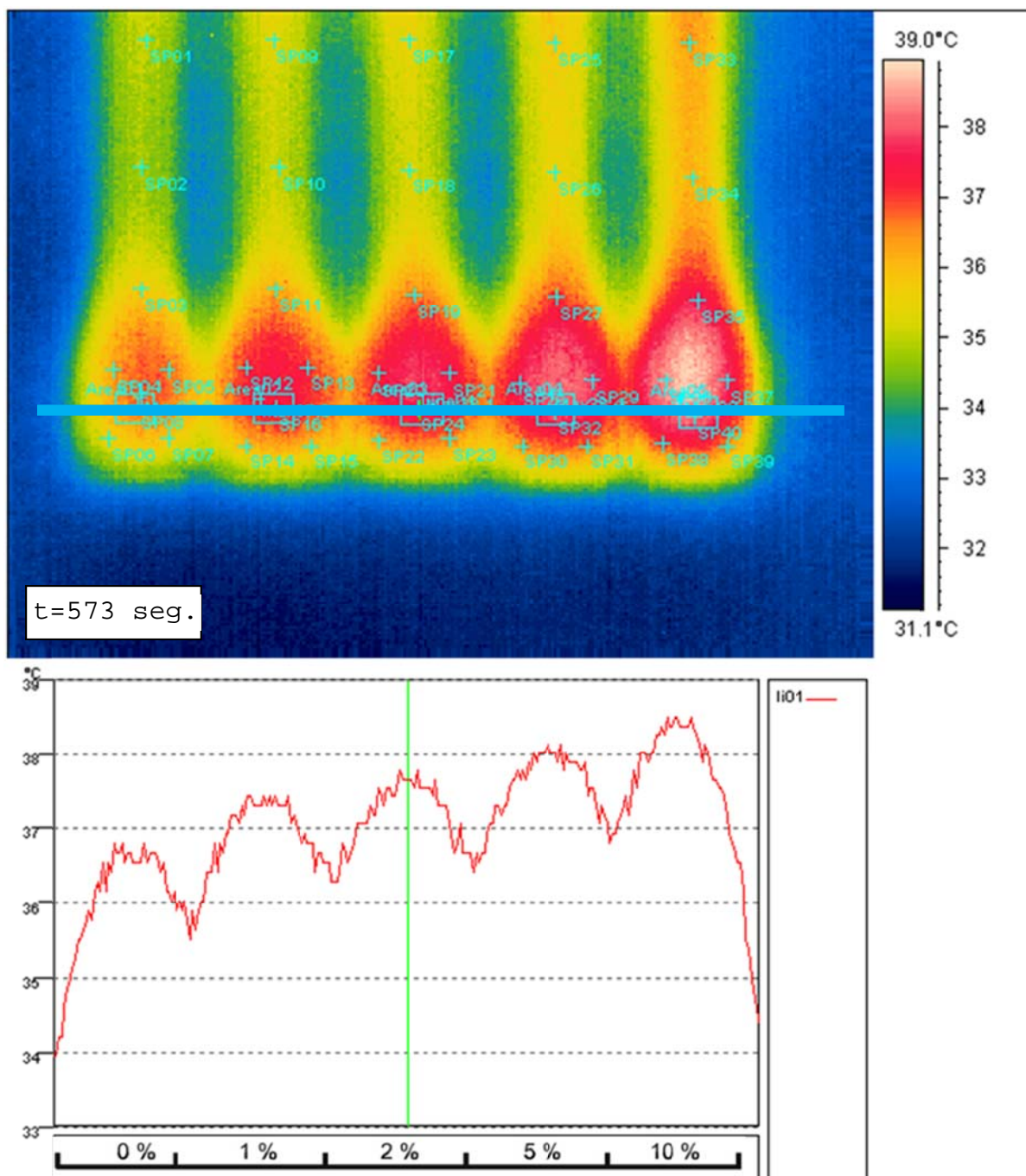
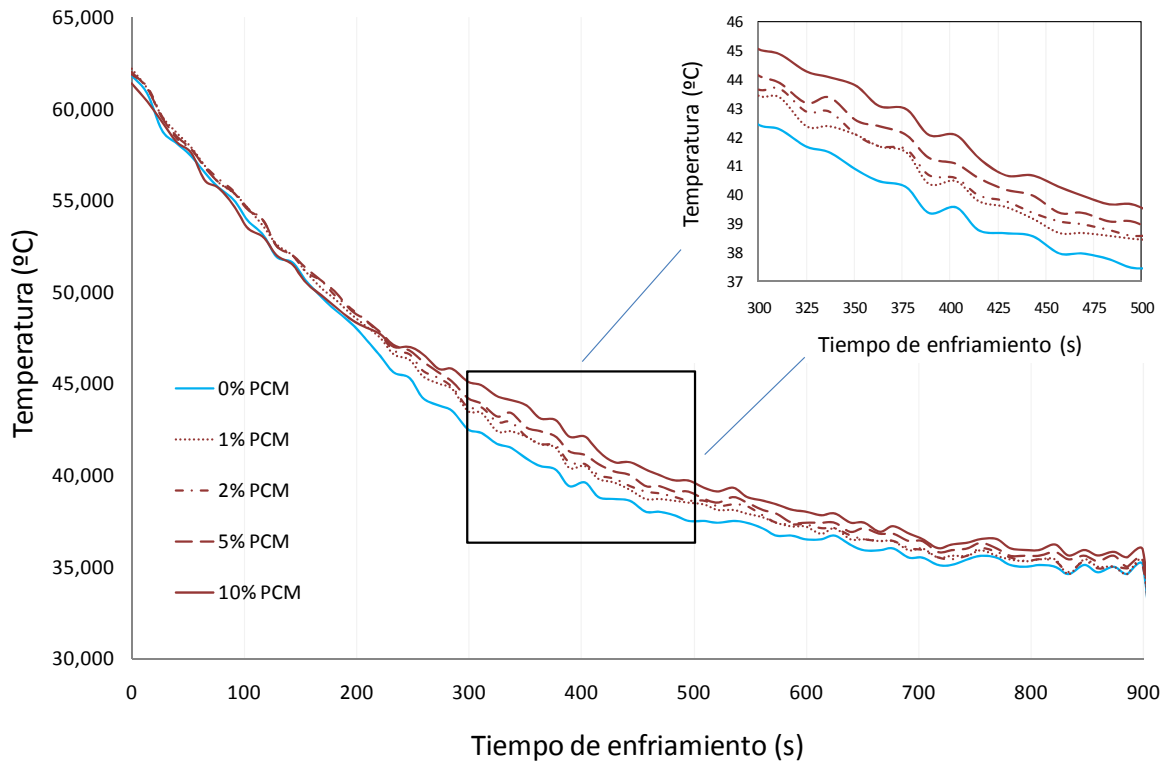


Figura IV-104. Imagen IRT a 39 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies.

Al igual que en los dos casos anteriores, se ha representado la curva de enfriamiento para un punto de la superficie en función del tiempo (Figura IV-105).



**Figura IV-105. Curva de enfriamiento de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 con MPCM52D en diferentes porcentajes en peso, en términos de tiempo de enfriamiento.**

En este caso, el inicio del proceso de enfriamiento es alrededor de 65 °C e independientemente de la cantidad de MPCM. A partir del cambio de fase (52 °C) comienza el efecto de regulación térmica y la disminución de la temperatura superficial es menos pronunciada a medida que aumenta la cantidad MPCM52D.

Destacar que los comportamientos son similares para las mezclas con los tres aditivos, observando que conforme mayor diferencia exista entre el punto de cambio de fase y la temperatura ambiente, mejor se aprecian las diferencias de porcentaje de aditivo, pues el efecto del retardo es más prolongado.

## V. CONCLUSIONES



En esta fase final del trabajo cabe efectuar un resumen con el conjunto de aportaciones que el presente estudio pone de manifiesto.

De acuerdo con los objetivos planteados y a la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Desde un punto de vista general y de acuerdo con el objetivo principal de la investigación, el trabajo ha permitido determinar la posibilidad de uso del SEBS como material base para aplicaciones en el sector ortopédico – puericultura, procesable mediante técnicas de inyección convencionales y capaz de aportar una buena inercia térmica para confort, mediante el empleo de materiales microencapsulados con cambio de fase (PCMs).

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales:

#### **RESPECTO A LA CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS MEZCLAS DE SEBS.**

- El comportamiento frente a viscosidad de las mezclas del sistema formado por grados de durezas extremas (5 y 90 Shore A) muestra una evolución clara en tanto en cuanto el grado más blando es más fluido que el grado de mayor dureza. En este sentido, las mezclas muestran un comportamiento intermedio en función del porcentaje en peso de cada componente.
- Los parámetros de Cross-WLF de los materiales de partida y de las mezclas planteadas, han permitido llevar a cabo un modelo reológico de su comportamiento, sobre todo a altas velocidades de cizalla, que son las que se encuentran en el llenado del molde del proceso de inyección y conociendo la influencia de las condiciones de proceso sobre el modelo, para lograr un mayor control.
- Se ha logrado un sistema de propiedades variables partiendo de solo dos grados de dureza extrema y basado en el porcentaje en peso de cada material, aspecto de gran importancia desde el punto de vista industrial, en tanto en cuanto, con solo dos materiales en “*stock*” es posible conseguir un amplio rango de propiedades mecánicas con posibilidades en diversos sectores industriales.
- Desde el punto de vista del procesado, la transformación de estos materiales mediante procesos de inyección convencionales, es factible y notablemente sencilla en comparación con la silicona líquida. El hecho de

poder modificar la dureza a través de las mezclas, ofrece interesantes posibilidades para adaptar las formulaciones de las mezclas a las características deseadas, mediante procesos de inyección que se desarrollan de forma normal.

### **RESPECTO A LA CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS MEZCLAS DE SEBS.**

- Los materiales con grados de dureza extrema presentan valores de tensión de rotura y alargamiento a la rotura que engloban al conjunto de mezclas intermedias, cuyo comportamiento lógico es intermedio.
- Se ha podido observar una clara disminución de la tensión de rotura (propiedad resistente) a medida que aumenta el contenido del grado de SEBS blando. Sin embargo, las mezclas presentan valores inferiores de alargamiento a la rotura que los materiales individuales, presentando un comportamiento bañera típico de sistemas de mezclas, mostrando una ligera falta de miscibilidad debido a la diferencia de viscosidades de los dos grados empleados.
- El modelo matemático de comportamiento mecánico mediante el modelo de cajas equivalente (EBM), permite obtener un modelo de previsión de la tensión de rotura de cualquier mezcla a partir de los porcentajes de los materiales de partida. Respecto al módulo de elasticidad, la validez del modelo es buena, puesto que los valores experimentales para mezclas con un porcentaje equivalente se aproximan a los valores del módulo de elasticidad planteados, debido a la interacción entre las fases que componen la mezcla.
- Se ha seleccionado la mezcla cuya composición es 70% SEBS TA-5 y 30% SEBS TA-90, como posible sustituto de la silicona líquida inyectada, pues posee especificaciones equivalentes (dentro de los rangos de trabajo de la silicona líquida inyectada), superando en prestaciones a ésta (salvo la tensión de rotura) y presentando mejor procesabilidad, economía, reciclabilidad y reprocesabilidad.

### **RESPECTO A LA CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE SEBS CON PCMs.**

- Se ha procedido a la caracterización reológica de la mezcla 70% SEBS TA-5 + 30% SEBS TA-90, tras ser aditivada con microcápsulas de material con cambio de fase, para una mejora de la inercia térmica del material y así potenciar su confort en posibles aplicaciones de puericultura-ortopedia. Las mezclas aditivadas presentan similar comportamiento al de la mezcla no aditivada.

- La determinación de los parámetros de Cross-WLF de las mezclas aditivadas, ha permitido desarrollar un modelo reológico de su comportamiento. Las viscosidades de las mezclas aditivadas se ven reducidas ligeramente respecto a la mezcla sin aditivar.
- El comportamiento mecánico de las mezclas aditivadas con PCM muestra una buena interacción entre las microcápsulas y la matriz de SEBS y no provocando la presencia de cantidades apreciables de microcápsulas de PCM una reducción de las propiedades dúctiles, permitiendo una buena transmisión de esfuerzos, por lo que este aditivo es compatible con las aplicaciones futuras de las mezclas.
- El análisis a nivel microscópico de la superficie de fractura de las mezclas aditivadas de SEBS con PCM, muestra una correcta incrustación de las microcápsulas en la matriz de SEBS, reflejo de la buena adherencia y quedando ocluidas en el interior. Esto indica que la presencia de microcápsulas de PCM no afecta de forma significativa a las propiedades mecánicas de las mezclas de SEBS y como se ha corroborado con el estudio de las propiedades mecánicas.
- En relación al comportamiento térmico de las mezclas aditivadas, se ha observado en la determinación experimental de las propiedades térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) que los picos de temperatura se mantienen prácticamente invariables en los diferentes porcentajes de un mismo PCM, aumentando la integral normalizada conforme aumenta la concentración de microcápsulas. Respecto al análisis termogravimétrico (TGA), la incorporación de MPCM no modifica de forma sensible las propiedades de degradación de la mezcla, apreciando una ligera reducción de la estabilidad térmica a altas temperaturas, no condicionando el empleo de estos materiales en el rango definido por las microcápsulas (en torno a 250 °C).

#### **RESPECTO AL MODELO Y VALIDACIÓN DEL PROCESO DE TRANSFORMACIÓN POR INYECCIÓN.**

- Se ha desarrollado y validado experimentalmente un modelo de predicción de parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para una mezcla de materiales procesada a partir de las condiciones de temperatura y velocidad de cizalla aplicadas, estudiando el comportamiento previsible de la mezcla mediante un software de simulación.
- Se observa una buena concordancia entre la probeta experimental (procesada mediante inyección) y la probeta teórica (obtenida a través de simulación con Moldflow® con los parámetros determinados en la investigación), obteniendo porcentajes similares de llenado y concluyendo

en un buen comportamiento del modelo matemático. Similar comportamiento se ha observado en la validación del modelo para las mezclas de SEBS aditivadas con PCMs, lo cual demuestra, de nuevo, la utilidad de la determinación de los parámetros del modelo de Cross-WLF para su posterior simulación mediante software.

- Destacar la pérdida de transparencia del material al incorporar el aditivo (efecto que ocurriría al aditivar con estos MPCM cualquier otro termoplástico transparente) y la mejora en la extracción de las probetas, lo cual reduce los tiempos de ciclo de inyección.

### **RESPECTO A LA AMORTIGUACIÓN TÉRMICA DE MEZCLAS DE SEBS CON PCM.**

- Se ha observado en las imágenes obtenidas por termografía infrarroja (TIR) que por encima de la temperatura del cambio de fase del PCM todas las muestras se comportan de manera similar, independientemente del porcentaje en peso de PCM, pero una vez alcanzada esta temperatura aparece una diferencia de temperatura relacionada con el porcentaje en peso de PCM y un efecto de retardo evidente, que incide en una buena amortiguación térmica.
- El efecto de regulación térmica de las microcápsulas de PCM se aprecia claramente, permitiendo un enfriamiento suave y un mantenimiento de la temperatura conforme las microcápsulas desprenden calor en el cambio de fase. La inercia térmica es más pronunciada debido a la baja conductividad térmica de la matriz polimérica de la mezcla.
- Las curvas de enfriamiento muestran gráficamente las diferencias de regulación térmica al alcanzar la temperatura de cambio de fase, basadas en el porcentaje de PCM de las mezclas, llegando incluso a provocar un retardo de 4-5 °C.
- Las microcápsulas empleadas (28D, 37D y 52D) aportan comportamientos similares a las mezclas de SEBS de partida, desplazando la aportación de calor a la temperatura de cambio de fase correspondiente. Se ha observado que para el aditivo MPCM28D es más complejo obtener información térmica por su proximidad a la temperatura ambiente del lugar de ensayo. Las curvas de los aditivos MPCM37D y MPCM52D son más clarificadoras y plasman las diferencias entre porcentajes en peso de aditivo, obteniendo un mayor conjunto de datos en la mezcla aditivada con MPCM52D por su diferencia más pronunciada respecto a la temperatura ambiente.

- El hecho de utilizar microcápsulas con cambios de fase a diferentes temperaturas ofrece una gama de posibilidades interesantes en el sector de ortopedia y puericultura ligera en función del rango de temperaturas en que se pretende ofrecer el efecto de termorregulación.

## **VI. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS**

La investigación realizada en este trabajo ha permitido obtener conclusiones satisfactorias, derivadas de la consecución un conjunto de mezclas de SEBS de comportamiento previsible a partir de dos únicas referencias de durezas extremas. Además, se ha seleccionado una mezcla cuyas propiedades son comparables a las de la silicona líquida inyectada, con mejoras de procesabilidad y reciclabilidad, y se ha aditivado con microcápsulas con cambio de fase para mejorar su inercia térmica y confort en uso para determinadas aplicaciones industriales. Sin embargo, de los diferentes resultados obtenidos se desprenden algunas líneas de trabajo futuro interesantes, con el fin de analizar y desarrollar aspectos no tratados en esta investigación pero que pueden aportar información importante. Los aspectos más interesantes se muestran a continuación:

- **Aplicabilidad real en ortopedia y puericultura.**

Una vez seleccionada la mezcla cuyas propiedades son muy similares a las de la silicona líquida inyectada, y aditivada con MPCM37D (equivalente a la temperatura corporal) es posible plantear el diseño de piezas y sus correspondientes moldes para determinados elementos empleados en ortopedia del pie (plantillas, etc.), actualmente fabricados mediante silicona líquida inyectada.

Los métodos empleados serían los convencionales para termoplásticos y la inyección se llevaría a cabo en máquina convencional, previa simulación en Moldflow<sup>®</sup> gracias a la caracterización y modelización realizada.

En una fase posterior podría plantearse el diseño y fabricación de piezas de puericultura ligera, actualmente realizadas en silicona, tales como tetinas de biberones o chupetes. Existe una normativa muy exigente respecto a productos de puericultura (controles de calidad exhaustivos) y ello requiere de instalaciones adecuadas.

- **Análisis equivalente para otros termoplásticos.**

El completo estudio realizado es extrapolable a otros termoplásticos como puede ser el poliuretano, en tanto en cuanto este material también se emplea ampliamente en los sectores industriales de ortopedia y puericultura ligera.

La prioridad del análisis puede ser establecida en base a las necesidades industriales y la disponibilidad de aplicaciones en los subsectores del plástico.

El éxito de este estudio radica en la minimización de stocks en almacén y la posibilidad de obtener reducción de costes y flexibilidad en producción gracias a la visión que aporta el trabajo realizado en este estudio.

- **Empleo de otros PCMs como aditivos de las mezclas propuestas.**

Finalmente, cabe plantearse el empleo de otros PCMs que aporten propiedades específicas requeridas para aplicaciones industriales puntuales. El procedimiento a seguir sería similar, pues habría que caracterizar reológica, mecánica y térmicamente las muestras y así concluir con el logro de los objetivos planteados. Además, con el desarrollo de las nanotecnologías, ya se están llevando a cabo desarrollos interesantes en el campo de la nanoencapsulación de materiales con cambio de fase, que, potencialmente, también podrían emplearse con mayor rendimiento energético en las aplicaciones que se han descrito a lo largo de este trabajo.

- **Estudio del mantenimiento de propiedades térmicas a lo largo de ciclos extensos.**

Otra de las líneas interesantes que derivan de este trabajo de investigación se centra en el estudio de la durabilidad de las propiedades de amortiguamiento térmico que aportan las microcápsulas. En este sentido, sería interesante llevar a cabo un estudio sobre la reversibilidad y durabilidad de los ciclos térmicos así como cuantificar los cambios en términos de energía. El análisis termográfico, como herramienta cuantitativa y cualitativa nos aporta gran cantidad de información en términos de variaciones térmicas. En este sentido, también sería interesante la cuantificación en términos de flujo de calor con el fin de optimizar las dimensiones de las piezas fabricadas con estos materiales.



## VII. REFERENCIAS

Abdelaziz, M. M., Youssef, H. A., Yoshii, F., Makuuchi, K. and Elmiligy, A. A., "STABILIZATION OF RADIATION-VULCANIZED SBR AGAINST THERMAL-OXIDATION", *Polymer Degradation and Stability*, 46:(2), 143-150 (1994).

Abreu, F., Forte, M. M. C. and Liberman, S. A., "SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, 95:(2), 254-263 (2005).

Adhikari, R., Godehardt, R., Huy, T. A. and Michler, G. H., "Low temperature tensile deformation behaviour of styrene/butadiene based thermoplastic elastomer", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 56:(11), 573-577 (2003).

ADVANCED CAE TECHNOLOGY, I., "C-MOLD REFERENCE MANUAL", ADVANCED CAE TECHNOLOGY, INC., (1997).

AENOR, "UNE-EN 31092:1996 Textiles. Determinación de las propiedades fisiológicas. Medida de la resistencia térmica y de la resistencia al vapor de agua en condiciones estacionarias.", (1996).

AENOR, "UNE-EN ISO 7730/2006 - Ergonomía del ambiente térmico. Determinación analítica e interpretación del bienestar térmico mediante el cálculo de los índices PMV y PPD y los criterios de bienestar térmico local.", (2006).

Akovali, G. and Karababa, E., "Compatibility study of waste poly(ethylene terephthalate) with poly(vinyl chloride). II", *Journal of Applied Polymer Science*, 68:(5), 765-774 (1998).

Alkan, C., Sari, A., Karaipekli, A. and Uzun, O., "Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93:(1), 143-147 (2009).

Alvarado, J. L., Marsh, C., Sohn, C., Vilceus, M., Hock, V., Phetteplace, G. and Newell, T., "Characterization of supercooling suppression of microencapsulated phase change material by using DSC", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86:(2), 505-509 (2006).

Allen, N. S., Barcelona, A., Edge, M., Wilkinson, A., Merchan, C. G. and Quiteria, V. R. S., "Aspects of the thermal and photo stabilisation of high styrene-butadiene copolymer (SBC)", *Polymer Degradation and Stability*, 91:(6), 1395-1416 (2006).

Allen, N. S., Barcelona, A., Edge, M., Wilkinson, A., Merchan, C. G. and Quiteria, V. R. S., "Thermal and photooxidation of high styrene-butadiene copolymer (SBC)", *Polymer Degradation and Stability*, 86:(1), 11-23 (2004).

Allen, N. S., Edge, M., Mourelatou, D., Wilkinson, A., Liauw, C. M., Parellada, M. D., Barrio, J. A. and Quiteria, V. R. S., "Influence of ozone on styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) copolymer", *Polymer Degradation and Stability*, 79:(2), 297-307 (2003).

Allen, N. S., Edge, M., Wilkinson, A., Liauw, C. M., Mourelatou, D., Barrio, J. and Martinez-Zaporta, M. A., "Degradation and stabilisation of styrene-ethylene-butadiene-

styrene (SEBS) block copolymer", *Polymer Degradation and Stability*, 71:(1), 113-122 (2001).

Allen, N. S., Luengo, C., Edge, M., Wilkinson, A., Parellada, M. D., Barrio, J. A. and Santa Quiteria, V. R., "*Photooxidation of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer*", *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 162:(1), 41-51 (2004).

Arevalillo, A., Munoz, M. E., Santamaria, A., Fraga, L. and Barrio, J. A., "*Novel rheological features of molten SEBS copolymers: Mechanical relaxation at low frequencies and flow split*", *European Polymer Journal*, 44:(10), 3213-3221 (2008).

Arnold, K. R. and Meier, D. J., "*A RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF SBS BLOCK COPOLYMERS*", *Journal of Applied Polymer Science*, 14:(2), 427-& (1970).

Asami, T. and Nitta, K., "*Morphology and mechanical properties of polyolefinic thermoplastic elastomer I. Characterization of deformation process*", *Polymer*, 45:(15), 5301-5306 (2004).

Bagley, E. B., "*END CORRECTIONS IN THE CAPILLARY FLOW OF POLYETHYLENE*", *Journal of Applied Physics*, 28:(5), 624-627 (1957).

Balageas, D. and Ory, D., "*GENERALIZED EQUATION OF TOUCHAU-TYPE EFFUSIMETER - IMPROVEMENT OF THE MEASURING METHOD FOR THERMAL EFFUSIVITY (THERMAL INERTIA)*", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 23:(3), 339-347 (1980).

Balart, R., López, J., García, D. and Parres, F., "*Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros*", Ed. U.P.V., (2003).

Banerjee, P. and Mandal, B. M., "*Blends of HCl-doped polyaniline nanoparticles and poly(vinyl chloride) with extremely low percolation threshold - A morphology study*", *Synthetic Metals*, 74:(3), 257 (1995).

Barbaroux, M., Stalet, G., Regnier, G. and Trotignon, J. P., "*Determination of the interrelationships between processing conditions and properties of an injection molded silicone ring using an experimental design*", *International Polymer Processing*, 12:(2), 174-181 (1997).

Basan, S. and Guven, O., "*A COMPARISON OF VARIOUS ISOTHERMAL THERMOGRAVIMETRIC METHODS APPLIED TO THE DEGRADATION OF PVC*", *Thermochimica Acta*, 106:(169-178 (1986).

BASF, T. C. C.-. "*Aditives' catalogue*", (2011).

Batch, G. L., Macosko, C. W. and Kemp, D. N., "*REACTION-KINETICS AND INJECTION-MOLDING OF LIQUID SILICONE-RUBBER*", *Rubber Chemistry and Technology*, 64:(2), 218-233 (1991).

Beaman, R. G. and Cramer, F. B., "POLYMER CHARACTERIZATION - A TYPICAL COPOLYAMIDE SYSTEM", *Journal of Polymer Science*, 21:(98), 223-235 (1956).

Benitez-Rangel, J. P., Trejo-Hernandez, M., Morales-Hernandez, L. A. and Dominguez-Gonzalez, A., "Improvement of the Injection Mold Process by Using Vibration Through a Mold Accessory", *Materials and Manufacturing Processes*, 25:(7), 577-580 (2010).

Berger, G. and Beitzel, M., "Weather-resistant TPE - Specially-stabilized TPW based on SBC", *Kunststoffe-Plast Europe*, 90:(8), A106+ (2000).

Berglund, C. A. and McKay, K. W., "VISCOELASTIC PROPERTIES OF A STYRENE-ISOPRENE-STYRENE TRIBLOCK COPOLYMER AND ITS BLENDS WITH POLYISOPRENE HOMOPOLYMER AND STYRENE-ISOPRENE DIBLOCK COPOLYMER", *Polymer Engineering and Science*, 33:(18), 1195-1203 (1993).

Bianchi, U., Pedemont.E and Turturro, A., "MORPHOLOGY OF STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMERS", *Polymer*, 11:(5), 268-& (1970).

Bigerelle, M., Van Gorp, A. and Iost, A., "Multiscale roughness analysis in injection-molding process", *Polymer Engineering and Science*, 48:(9), 1725-1736 (2008).

Boubakri, A., Guerhazi, N., Elleuch, K. and Ayedi, H. F., "Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material", *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 527:(7-8), 1649-1654 (2010).

Boubakri, A., Haddar, N., Elleuch, K. and Bienvenu, Y., "Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane", *Materials & Design*, 31:(9), 4194-4201 (2010).

Brezinova, J. and Guzanova, A., "Friction Conditions during the Wear of Injection Mold Functional Parts in Contact with Polymer Composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29:(11), 1712-1726 (2010).

Buckley, C. P., Prisacariu, C. and Martin, C., "Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure", *Polymer*, 51:(14), 3213-3224 (2010).

Bukovec, N., Bukovec, P. and Arbanas, V., "TG AND DSC INVESTIGATION OF CA<sub>CL</sub>2.6H<sub>2</sub>O, A PHASE-CHANGE MATERIAL FOR ENERGY-STORAGE", *Thermochimica Acta*, 148:(281-288) (1989).

Bushko, W. C. and Stokes, V. K., "SOLIDIFICATION OF THERMOVISCOELASTIC MELTS .2. EFFECTS OF PROCESSING CONDITIONS ON SHRINKAGE AND RESIDUAL-STRESSES", *Polymer Engineering and Science*, 35:(4), 365-383 (1995).

C.E.P., C. E. P. C. E. d. P.-. "El sector de los plásticos 2009", *Centro Español de Plásticos*, 88 (2010).

Canevarolo, S. V., Birley, A. W. and Hemsley, D. A., "EFFECT OF PROCESSING CONDITIONS ON STYRENE BUTADIENE STYRENE THERMOPLASTIC RUBBER", *British Polymer Journal*, 18:(1), 60-64 (1986).

Carrasco, F., "THE EVALUATION OF KINETIC-PARAMETERS FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA - COMPARISON BETWEEN ESTABLISHED METHODS AND THE GENERAL ANALYTICAL EQUATION", *Thermochimica Acta*, 213:(115-134 (1993).

Coats, A. W. and Redfern, J. P., "KINETIC PARAMETERS FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA", *Nature*, 201:(491), 68-& (1964).

Cortizo, M. S., Larsen, D. O., Bianchetto, H. and Alessandrini, J. L., "Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts", *Polymer Degradation and Stability*, 86:(2), 275-282 (2004).

Cox, H. W. and Mentzer, C. C., "INJECTION-MOLDING - THE EFFECT OF FILL TIME ON PROPERTIES", *Polymer Engineering and Science*, 26:(7), 488-498 (1986).

Crawford, R. J., "*Plastics Engineering*", Ed. Butterworth & Heinemann, (1998).

Cross, M. M., "RHEOLOGY OF NON-NEWTONIAN FLUIDS - A NEW FLOW EQUATION FOR PSEUDOPLASTIC SYSTEMS", *Journal of Colloid Science*, 20:(5), 417-437 (1965).

Chan-Park, M. B., Katsoulis, D. E. and Baney, R. H., "Characterization of a rigid silicone resin", *Polymer Composites*, 24:(1), 13-23 (2003).

Charsley, E. L. a. W., S. B., "*Thermal analysis, techniques and applications*", Royal Society of Chemistry, (1992).

Cheng, J., Feng, Y. X., Tan, J. R. and Wei, W., "Optimization of injection mold based on fuzzy moldability evaluation", *Journal of Materials Processing Technology*, 208:(1-3), 222-228 (2008).

Chiang, H. H., Hieber, C. A. and Wang, K. K., "A UNIFIED SIMULATION OF THE FILLING AND POSTFILLING STAGES IN INJECTION-MOLDING .1. FORMULATION", *Polymer Engineering and Science*, 31:(2), 116-124 (1991).

Chiang, H. H., Hieber, C. A. and Wang, K. K., "A UNIFIED SIMULATION OF THE FILLING AND POSTFILLING STAGES IN INJECTION-MOLDING .2. EXPERIMENTAL-VERIFICATION", *Polymer Engineering and Science*, 31:(2), 125-139 (1991).

Chiang, H. H., Himasekhar, K., Santhanam, N. and Wang, K. K., "INTEGRATED SIMULATION OF FLUID-FLOW AND HEAT-TRANSFER IN INJECTION-MOLDING FOR THE PREDICTION OF SHRINKAGE AND WARPAGE", *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme*, 115:(1), 37-47 (1993).

Choi, K., Chung, H. J., Lee, B., Chung, K. H., Cho, G. S., Park, M., Kim, Y. and Watanuki, S., "*Clothing temperature changes of phase change material-treated warm-up in cold and warm environments*", *Fibers and Polymers*, 6:(4), 343-347 (2005).

Chun, D. H., "*Cavity filling analyses of injection molding simulation: bubble and weld line formation*", *Journal of Materials Processing Technology*, 90:(177-181 (1999).

Chung, C. I. and Gale, J. C., "*NEWTONIAN BEHAVIOR OF A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 14:(6), 1149-1156 (1976).

Chung, C. I., Griesbach, H. L. and Young, L., "*HIGH-TEMPERATURE MORPHOLOGICAL TRANSITION IN A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK CO-POLYMER*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 18:(6), 1237-1242 (1980).

Chung, C. I. and Lin, M. I., "*NATURE OF MELT RHEOLOGICAL TRANSITION IN A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER*", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 16:(3), 545-553 (1978).

De Sarkar, M., Mukunda, P. G., De, P. P. and Bhowmick, A. K., "*Degradation of hydrogenated styrene-butadiene rubber at high temperature*", *Rubber Chemistry and Technology*, 70:(5), 855-870 (1997).

Del Vecchio, R. J., "*Understanding design experiments*", Ed. Hanser, (1997).

Dietrich, W., Heinrich, L. and Neumann, R., "*MANUFACTURING PROCESS AND APPLICATION OF SILICONE RESIN SOLUTIONS*", *Chemische Technik*, 41:(3), 127-129 (1989).

DIN-24450, "*DIN 24450: Machines for the processing of plastics and rubber; definitions*", (1987).

Dubay, R., Diduch, C. and Li, W. G., "*Temperature control in injection molding. Part II: Controller design, simulation, and implementation*", *Polymer Engineering and Science*, 44:(12), 2318-2326 (2004).

DUPONT, "*PRODUCTS AND SERVICES*", (2011).

Eisenschitz, R., Rabinowitsch, B. and Weissenberg, K., "*Zur Analyse des Formveränderung Widerstandes.*" *Mit Deutsch Materialprüf Sonderh*", (1929).

Fakirov, S., Denchev, Z., Apostolov, A. A., Stamm, M. and Fakirov, C., "*MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION DURING DEFORMATION OF A POLY(ETHER ESTER) THERMOPLASTIC ELASTOMER BY SMALL-ANGLE X-RAY-SCATTERING*", *Colloid and Polymer Science*, 272:(11), 1363-1372 (1994).

Fallahi, E., Barmar, M. and Kish, M. H., "*Preparation of Phase-change Material Microcapsules with Paraffin or Camel Fat Cores: Application to Fabrics*", *Iranian Polymer Journal*, 19:(4), 277-286 (2010).

- Fang, G. Y., Li, H., Liu, X. and Wu, S. M., "*Experimental Investigation of Performances of Microcapsule Phase Change Material for Thermal Energy Storage*", Chemical Engineering & Technology, 33:(2), 227-230 (2010).
- Fang, Y. T., Kuang, S. Y., Gao, X. N. and Zhang, Z. G., "*Preparation of nanoencapsulated phase change material as latent functionally thermal fluid*", Journal of Physics D-Applied Physics, 42:(3), (2009).
- Fanger, P. O., "*Thermal comfort: analysis and applications in environmental engineering*", McGraw-Hill - New York, 224 (1972).
- Flynn, J. H. and Wall, L. A., "*A QUICK DIRECT METHOD FOR DETERMINATION OF ACTIVATION ENERGY FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA*", Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters, 4:(5PB), 323-& (1966).
- Franta, I., "*Elastomers and Rubber Compounding Materials*", Elsevier, 607 (1989).
- Frick, A. and Rochman, A., "*Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC)*", Polymer Testing, 23:(4), 413-417 (2004).
- Frick, A., Rochmann, A. and Stern, C., "*Material characterization and quality control of TPU elastomers*", Kautschuk Gummi Kunststoffe, 56:(6), 330-+ (2003).
- Ganter, M., Brandsch, R., Thomann, Y., Malner, T. and Bar, G., "*Recent progress in atomic force microscopy of elastomers, TPE blockcopolymers and blends*", Kautschuk Gummi Kunststoffe, 52:(11), 717-+ (1999).
- Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D., "*THE EFFECT OF THE REACTION HEAT ON KINETIC-ANALYSIS BY TG UNDER A RISING TEMPERATURE PROGRAM .1*", Thermochimica Acta, 215:(83-95) (1993).
- Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D., "*THE EFFECT OF THE REACTION HEAT ON KINETIC-ANALYSIS BY TG UNDER A RISING TEMPERATURE PROGRAM .3*", Thermochimica Acta, 221:(1), 1-12 (1993).
- Garcia, D., Balart, R., Parres, F. and Lopez, J., "*Compatibility study of recycled poly(vinyl chloride)/styrene-acrylonitrile blends*", Journal of Applied Polymer Science, 106:(1), 20-27 (2007).
- Garcia, D., Balart, R., Sanchez, L. and Lopez, J., "*Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation*", Polymer Engineering and Science, 47:(6), 789-796 (2007).
- George, S. C., Ninan, K. N., Groeninickx, G. and Thomas, S., "*Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties*", Journal of Applied Polymer Science, 78:(6), 1280-1303 (2000).

Ghahremanzadeh, F., Khoddami, A. and Carr, C. M., "*Improvement in Fastness Properties of Phase-Change Material Applied on Surface Modified Wool Fabrics*", *Fibers and Polymers*, 11:(8), 1170-1180 (2010).

Ghosh, S., Khastgir, D. and Bhowmick, A. K., "*Phase modification of SEBS block copolymer by different additives and its effect on morphology, mechanical and dynamic mechanical properties*", *Journal of Applied Polymer Science*, 67:(12), 2015-2025 (1998).

Gill, J. S., Marwah, U. R. and Misra, B. M., "*PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILICONE MEMBRANES FOR SUPPORTED LIQUID MEMBRANE APPLICATIONS*", *Journal of Membrane Science*, 76:(2-3), 157-163 (1993).

Glauert, A. M., "*Practical methods in electron microscopy*", E. North-Holland, (1982).

Goyanes, S., Lopez, C. C., Rubiolo, G. H., Quasso, F. and Marzocca, A. J., "*Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends*", *European Polymer Journal*, 44:(5), 1525-1534 (2008).

Habermann, R., "*PROCESSING METHODS OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON SEBS-BLOCK-COPOLYMERS (DESCRIBED USING THE EXAMPLE OF THERMOLAST-K)*", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 43:(2), 150-152 (1990).

Haberstroh, E., Michaeli, W. and Henze, E., "*Simulation of the filling and curing phase in injection molding of liquid silicone rubber (LSR)*", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21:(5), 461-471 (2002).

Hachiya, H., Takayama, S. and Takeda, K., "*Properties of immiscible polymer alloys without compatibilizer*", *Journal of Applied Polymer Science*, 70:(12), 2515-2520 (1998).

Hafner, O. T. and Goritz, D., "*MORPHOLOGICAL INVESTIGATIONS ON SBS AND SIS TRIBLOCK ELASTOMERS*", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 48:(11), 778-& (1995).

Hamdan, M. A. and Al-Hinti, I., "*Analysis of heat transfer during the melting of a phase-change material*", *Applied Thermal Engineering*, 24:(13), 1935-1944 (2004).

Han, L., Zhu, G. X., Zhang, W. and Chen, W., "*Composition, Thermal Properties, and Biodegradability of a New Biodegradable Aliphatic/Aromatic Copolyester*", *Journal of Applied Polymer Science*, 113:(2), 1298-1306 (2009).

Harrison, D. J. P., Johnson, J. F. and Yates, W. R., "*AGING OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES .1. STABILITY OF STYRENE-ISOPRENE-STYRENE BLOCK CO-POLYMER FILMS AT 95-DEGREES-C*", *Polymer Engineering and Science*, 22:(14), 865-869 (1982).



Hasse, C., Grenet, M., Bontemps, A., Dendievel, R. and Sallee, H., "*Realization, test and modelling of honeycomb wallboards containing a Phase Change Material*", Energy and Buildings, 43:(1), 232-238 (2011).

He, Y., Daniels, E. S., Klein, A. and ElAasser, M. S., "*Hydrogenation of styrene-butadiene rubber (SBR) latexes*", Journal of Applied Polymer Science, 64:(10), 2047-2056 (1997).

Hieber, C. A. and Shen, S. F., "*A FINITE-ELEMENT-FINITE-DIFFERENCE SIMULATION OF THE INJECTION-MOLDING FILLING PROCESS*", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 7:(1), 1-32 (1980).

Hieber, C. A., Socha, L. S., Shen, S. F., Wang, K. K. and Isayev, A. I., "*FILLING THIN CAVITIES OF VARIABLE GAP THICKNESS - A NUMERICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION*", Polymer Engineering and Science, 23:(1), 20-26 (1983).

Himasekhar, K., Lottey, J. and Wang, K. K., "*CAE OF MOLD COOLING IN INJECTION-MOLDING USING A 3-DIMENSIONAL NUMERICAL-SIMULATION*", Journal of Engineering for Industry-Transactions of the Asme, 114:(2), 213-221 (1992).

Hobbs, S. y. a. W., C.H., "*Morphology characterization by microscopy techniques.*", E. Willey-Interscience, 1:(1990).

Hodolic, J., Matin, I., Stevic, M. and Vukelic, D., "*Development of Integrated CAD/CAE System of Mold Design for Plastic Injection Molding*", Materiale Plastice, 46:(3), 236-242 (2009).

Hollande, S. and Laurent, J. L., "*Degradation process of an industrial thermoplastic elastomer polyurethane-coated fabric in artificial weathering conditions*", Journal of Applied Polymer Science, 73:(12), 2525-2534 (1999).

Horowitz, H. H. and Metzger, G., "*A NEW ANALYSIS OF THERMOGRAVIMETRIC TRACES*", Analytical Chemistry, 35:(10), 1464-& (1963).

Huang, M. J., Eames, P. C. and Norton, B., "*Comparison of predictions made using a new 3D phase change material thermal control model with experimental measurements and predictions made using a validated 2D model*", Heat Transfer Engineering, 28:(1), 31-37 (2007).

Idurre Sáez de Ocáriz, F. A. y. B. G., "*Termografía infrarroja como ensayo no destructivo: detección de defectos en componentes aeroespaciales*", Centro de Tecnologías Aeronáuticas (CTA), (2005).

IISRP, I. I. o. S. R. P.-. "*SBR clasification*", Ishikawa, T., Takasa, K., Yamashita, T., Mizuno, K. and Takeda, K., "*Thermal behaviors and flame-retardancy of styrene-ethylene-butadiene-styrene-block copolymer containing various additives*", Journal of Applied Polymer Science, 104:(1), 156-161 (2007).

ISO-868, I. O. f. S.-. "*ISO 868:2003 Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*", (2003).

ISO-11357-4, I. O. f. S.-. "ISO 11357-4:Plastics -- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 4: Determination of specific heat capacity", (2005).

ISO-11443, I. O. F. S.-. "ISO11443:2005 Plastics -- Determination of the fluidity of plastics using capillary and slit-die rheometers", INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, (2005).

Iza, M., Bousmina, M. and Jerome, R., "Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends", *Rheologica Acta*, 40:(1), 10-22 (2001).

Jansson, J. F., "POLYMER ORTHOPEDIC IMPLANT MATERIALS", *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 59:(2), 204-205 (1988).

Jia, Y. X., Sun, S., Liu, L. and Ji, Z., "Finite element simulation of mechanical property evolvement of silicone rubber in the hot vulcanizing process", *Polymer International*, 53:(1), 41-47 (2004).

Jia, Y. X., Sun, S., Xue, S. X., Liu, L. L. and Zhao, G. Q., "Numerical simulation of moldable silicone rubber vulcanization process based on thermal coupling analysis", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42:(5), 883-898 (2003).

Johnston, S. P., Kazmer, D. O. and Gao, R. X., "Online Simulation-Based Process Control for Injection Molding", *Polymer Engineering and Science*, 49:(12), 2482-2491 (2009).

Kalay, G. and Bevis, M. J., "Processing and physical property relationships in injection molded isotactic polypropylene .1. Mechanical properties", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35:(2), 241-263 (1997).

Kamal, M. R. and Kenig, S., "INJECTION MOLDING OF THERMOPLASTICS .1. THEORETICAL MODEL", *Polymer Engineering and Science*, 12:(4), 294-& (1972).

Kamal, M. R., Varela, A. E. and Patterson, W. I., "Control of part weight in injection molding of amorphous thermoplastics", *Polymer Engineering and Science*, 39:(5), 940-952 (1999).

Kennedy, P. P. K., "Flow analysis of injection molds", Hanser/Gardner Publications, (1995).

Kim, K. B., Choi, K. W., Kim, Y. J., Lee, K. H. and Lee, K. S., "Feasibility study on a novel cooling technique using a phase change material in an automotive engine", *Energy*, 35:(1), 478-484 (2010).

Knowles, J. C., "DEVELOPMENT OF A NATURAL DEGRADABLE POLYMER FOR ORTHOPEDIC USE", *Journal of Medical Engineering & Technology*, 17:(4), 129-137 (1993).

Kolarik, J., "Evaluation of the extent of interfacial debonding in polymer blends", *Polymer*, 37:(6), 887-891 (1996).

Kolarik, J., "A MODEL FOR THE YIELD STRENGTH OF BINARY BLENDS OF THERMOPLASTICS", *Polymer*, 35:(17), 3631-3637 (1994).

Kolarik, J., "Prediction of the gas permeability of heterogeneous polymer blends", *Polymer Engineering and Science*, 40:(1), 127 (2000).

Kolarik, J., "Prediction of the Yield Strength of Polymer Blends", *Polymer Networks & Blends*, 5:(2), 87 (1995).

Kolarik, J., "Simultaneous prediction of the modulus and yield strength of binary polymer blends", *Polymer Engineering and Science*, 36:(20), 2518-2524 (1996).

Kolarik, J., "Simultaneous prediction of the modulus and yield strength of binary polymer blends", *Polymer Engineering and Science*, 36:(20), 2518 (1996).

Kolarik, J., Fambri, L., Pegoretti, A., Penati, A. and Goberti, P., "Prediction of the creep of heterogeneous polymer blends: Rubber-toughened polypropylene/poly(styrene-co-acrylonitrile)", *Polymer Engineering and Science*, 42:(1), 161-169 (2002).

Kosfeld, R. and Hess, M., "PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SILICONE RUBBERS", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 36:(9), 750-754 (1983).

Kumar, G., Ramani, K. and Xu, C. C., "Development and characterization of an all-olefin thermoplastic sandwich composite system", *Polymer Composites*, 23:(4), 647-657 (2002).

Kuno, K. U. and Stellbrink, "Micromechanism of composites: composite properties of fibre and matrix constituents", Ed. Hanser, (1996).

Kurt, M., Kamber, O. S., Kaynak, Y., Atakok, G. and Girit, O., "Experimental investigation of plastic injection molding: Assessment of the effects of cavity pressure and mold temperature on the quality of the final products", *Materials & Design*, 30:(8), 3217-3224 (2009).

Lawandy, S. N. and Hepburn, C., "INJECTION-MOLDING TEMPERATURE EFFECTS ON THE FATIGUE FAILURE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE", *Elastomerics*, 112:(6), 45-49 (1980).

Lawandy, S. N. and Hepburn, C., "MOLD TEMPERATURE EFFECTS ON THE FATIGUE FAILURE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE", *Elastomerics*, 112:(8), 24-26 (1980).

Lawandy, S. N. and Hepburn, C., "USING STRAIN DEFORMATION TO DETERMINE OPTIMUM INJECTION AND MOLDING TEMPERATURES OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS", *Elastomerics*, 112:(10), 43-& (1980).

Lefebvre, G., "CHARACTERIZATION OF THE THERMAL INERTIA OF BUILDINGS BY MODAL-ANALYSIS", *Revue Generale De Thermique*, 28:(332-33), 501-512 (1989).

Li, Y. T., Li, L. F., Zhang, Y., Zhao, S. F., Xie, L. D. and Yao, S. D., "*Improving the Aging Resistance of Styrene-Butadiene-Styrene Tri-Block Copolymer and Application in Polymer-Modified Asphalt*", Journal of Applied Polymer Science, 116:(2), 754-761 (2010).

Liu, P. B., Qiu, J., Fan, P., Zou, H. W. and Xu, W., "*Structure and properties of styrenic thermoplastic elastomer functionalised through ozone treatment*", Plastics Rubber and Composites, 37:(8), 341-345 (2008).

Lo, L. Y., Thornton, W. L. and Soc Plast Engineers, I. N. C., "*Thermoplastic vulcanizates (TPV) for soft touch applications*", 42:(3347-3352 (1996).

Luengo, C., Allen, N. S., Edge, M., Wilkinson, A., Parellada, M. D., Barrio, J. A. and Santa, V. R., "*Photo-oxidative degradation mechanisms in styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) triblock copolymer*", Polymer Degradation and Stability, 91:(4), 947-956 (2006).

Lukasheva, N. V., Volokhina, A. V. and Papkov, S. P., "*PHASE-TRANSFORMATIONS AND VISCOUS PROPERTIES OF AROMATIC COPOLYAMIDE SOLUTIONS*", Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B, 20:(2), 151-154 (1978).

Macosko, C. W., "*Rheology: principles, measurements and applications*", John Wiley & Sons (1994).

Mapleston, P., "*New grades and processes expand TPE capabilities*", Modern Plastics, 73:(5), 64-& (1996).

MarciakKozłowska, J. and Kozłowski, M., "*The thermal inertia of materials heated with a laser pulse faster than relaxation time*", International Journal of Thermophysics, 17:(5), 1099-1111 (1996).

Marín, M. L., López, J., Vilaplana, J. and Jiménez, A., "*Study of the influence of heating rate in degradation parameters of common polymers*", Recent Research Developments in Macromolecules Research, 3:(159-170 (1998).

Maspoch, M. L., Santana, O. O., Grandó, J., Ferrer, D. and Martínez, A. B., "*The essential work of fracture of a thermoplastic elastomer*", Polymer Bulletin, 39:(2), 249-255 (1997).

Mathew, I., George, K. E. and Francis, D. J., "*VISCOUS AND ELASTIC BEHAVIOR OF SEBS TRIBLOCK COPOLYMER*", Angewandte Makromolekulare Chemie, 217:(51-59 (1994).

Mathot, V., "*Calorimetry and thermal analysis of polymers*", Ed. Hanser, (1994).

Matuana, L. M., Woodhams, R. T., Balatinez, J. J. and Park, C. B., "*Influence of interfacial interactions on the properties of PVC cellulosic fiber composites*", Polymer Composites, 19:(4), 446-455 (1998).

Matzen, D. and Straube, E., "*MECHANICAL-PROPERTIES OF SBR-NETWORKS .1. DETERMINATION OF CROSS-LINK DENSITIES BY STRESS-STRAIN-MEASUREMENTS*", Colloid and Polymer Science, 270:(1), 1-8 (1992).

Merendino, J., Sertl, G. and Skondia, V., "*USE OF BIOCOMPATIBLE ORTHOPEDIC POLYMER FOR FRACTURE TREATMENT AND RECONSTRUCTIVE ORTHOPEDIC PROCEDURES*", Journal of International Medical Research, 12:(6), 351-355 (1984).

Mergler, R. and Wendorff, J. H., "*STUDIES ON THE FAILURE OF SBS ELASTOMERS UNDER OZONE ATTACK*", Colloid and Polymer Science, 259:(9), 894-902 (1981).

Microtek Laboratories, I., "*Phase Change Materials*", Microtek Laboratories, Inc., (2010).

Miller, B., "*Directly paintable TPO looks good in tests*", Plastics World, 54:(2), 15-15 (1996).

Miravete, A., "*Materiales Compuestos*", Vol.1:((2000).

Nakamura, T. and Yoshino, M., "*CROSS-LINKING PROCESS OF SILICONE-RUBBER AT INJECTION-MOLDING*", Kobunshi Ronbunshu, 48:(11), 699-702 (1991).

Nakason, C., Jamjinno, S., Kaesaman, A. and Kiatkalmjornwong, S., "*Thermoplastic elastomer based on high-density polyethylene/natural rubber blends: rheological, thermal, and morphological properties*", Polymers for Advanced Technologies, 19:(2), 85-98 (2008).

Nardo, N. R., "*END USE APPLICATIONS FOR THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS*", Journal of Elastomers and Plastics, 19:(1), 59-76 (1987).

Ni, S. J., Wang, K. K. and Soc Plast, E., "*AN ANALYTICAL AND EXPERIMENTAL-STUDY OF WARPAGE AND SHRINKAGE OF AN INJECTION-MOLDED PART*", 39:(1612-1617 (1993).

Nicaud, J., "*THERMOPLASTIC ELASTOMERS (TPE) - STRUCTURE, PROPERTIES, PROCESSING, APPLICATIONS - BIBLIOGRAPHIC SYNTHESIS .1*", Revue De L Institut Francais Du Petrole, 44:(2), 245-261 (1989).

Nicaud, J., "*THERMOPLASTIC ELASTOMERS (TPE) - STRUCTURE, PROPERTIES, PROCESSING, APPLICATIONS - BIBLIOGRAPHIC SYNTHESIS .2*", Revue De L Institut Francais Du Petrole, 44:(3), 355-370 (1989).

Niessner, N., Bender, D., Skupin, G. and Wagenknecht, A., "*SBS BLOCK-COPOLYMERS - STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS*", Kunststoffe-Plast Europe, 85:(1), 86-88 (1995).

Niessner, N., Knoll, K., Skupin, G., Naegele, P. and Beumelburg, C., "*SBS copolymers for film extrusion*", Kunststoffe-Plast Europe, 87:(1), A66-& (1997).

NTP, N. N. t. d. P.-I. N. d. S. e. H. e. e. T.-. "NTP nº 74. Confort térmico. Método Fanger para su evaluación. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo", (1983).

NTP, N. N. t. d. P.-I. N. d. S. e. H. e. e. T.-. "NTP nº 501. Ambiente térmico e inconfort térmico local", (1998).

NTP, N. N. t. d. P.-I. N. d. S. e. H. e. e. T.-. "NTP nº 779: Bienestar térmico: criterios de diseño para ambientes térmicos confortables", (2008).

Ouyang, C., Wang, S. F., Zhang, Y. and Zhang, Y. X., "Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants", *Polymer Degradation and Stability*, 91:(4), 795-804 (2006).

Park, K., Kim, B. and Yao, D. G., "Numerical simulation for injection molding with a rapidly heated mold, Part I: Flow simulation for thin wall parts", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45:(8), 897-902 (2006).

Paul, D. R. and Barlow, J. W., "POLYMER BLENDS (OR ALLOYS)", *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C18:(1), 109-168 (1980).

Peinado, C., Corrales, T., Catalina, F., Pedron, S., Quiteria, V. R. S., Parellada, M. D., Barrio, J. A., Olmos, D. and Gonzalez-Benito, J., "Effects of ozone in surface modification and thermal stability of SEBS block copolymers", *Polymer Degradation and Stability*, 95:(6), 975-986 (2010).

Pérez, Á. d. P., "Situación y Futuro de los PCM (Phase Change Material)", Centro de Desarrollo Tecnológico - Fundación LEIA, (2010).

Polacco, G., Muscente, A., Biondi, D. and Santini, S., "Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts", *European Polymer Journal*, 42:(5), 1113-1121 (2006).

Potente, H., Schulte, H. and Effen, N., "SIMULATION OF INJECTION-MOLDING AND COMPARISON WITH EXPERIMENTAL VALUES", *International Polymer Processing*, 8:(3), 224-235 (1993).

Potsch, G. a. M., W., "INJECTION MOLDING: AN INTRODUCTION", Hanser, Munich., (1995).

Prolongo, M. G., Salom, C. and Masegosa, R. M., "Glass transitions and interactions in polymer blends containing poly(4-hydroxystyrene) brominated", *Polymer*, 43:(1), 93-102 (2002).

PROTEOR, H. T.-. "Proteor Handbook", 72 (2010).

Quintanilla, J., "Microstructure and properties of random heterogeneous materials: A review of theoretical results", *Polymer Engineering and Science*, 39:(3), 559-585 (1999).

- Rao, N. S., "*Design formulas for plastics engineering*", Ed. Hanser, (1991).
- Reig, M. J., Segui, V. J., Zamanillo, J. D., "*Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process*", *Journal of Polymer Engineering*, 25:(5), 435-457 (2005).
- Reincke, K., Grellmann, W., Lach, R. and Heinrich, G., "*Toughness optimization of SBR elastomers - Use of fracture mechanics methods for characterization*", *Macromolecular Materials and Engineering*, 288:(2), 181-189 (2003).
- Robeson, L. M., "*APPLICATIONS OF POLYMER BLENDS - EMPHASIS ON RECENT ADVANCES*", *Polymer Engineering and Science*, 24:(8), 587-597 (1984).
- Roucoul, J. M., Douzane, O. and Langlet, T., "*SIMPLIFIED CHARACTERIZATION OF THE BUILDING MONOZONE THERMAL INERTIA*", *Revue Generale De Thermique*, 33:(390-91), 406-413 (1994).
- Sahimi, M., "*Applications of percolation theory*", Ed. Taylor & Francis, (1994).
- Sanchez-Adsuar, M. S., Papon, E. and Villenave, J. J., "*Influence of the synthesis conditions on the properties of thermoplastic polyurethane elastomers*", *Journal of Applied Polymer Science*, 76:(10), 1590-1595 (2000).
- Sanchez-Adsuar, M. S., Papon, E. and Villenave, J. J., "*Rheological characterization of thermoplastic polyurethane elastomers*", *Polymer International*, 49:(6), 591-598 (2000).
- Santoni, A., Guo, M. C., Heuzey, M. C. and Carreau, P. J., "*Surface defects of TPO injected foam parts for automotive applications*", *International Polymer Processing*, 22:(2), 204-212 (2007).
- Sarkhel, G., Aswini, B. and Banerjee, A., "*High-Density Polyethylene-Ethylene Propylene Rubber-Based Thermoplastic Elastomer: A Mechanical Modeling, Thermal and Rheological Study*", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49:(10), 1049-1054 (2010).
- Schaaf, S. and Luthi, H., "*COPOLYAMIDE THERMOPLASTIC ADHESIVES FOR SPECIAL TEXTILE FIXATION*", *Textilveredlung*, 11:(8), 348-351 (1976).
- Schmittfournier, J. A., Sertl, G. O. and Skondia, V., "*THE USE OF A BIOCOMPATIBLE ORTHOPEDIC POLYMER IN THE TREATMENT OF LOOSE TOTAL HIP PROSTHESES*", *Journal of International Medical Research*, 17:(3), 254-261 (1989).
- Seo, Y., Kim, H. J., Kim, Y. J. and Rhee, H. W., "*Effect of a compatibilizer on the structural development of a thermotropic liquid crystalline polymer/polystyrene blend*", *Polymer Engineering and Science*, 42:(5), 951-960 (2002).
- Sertl, G. O., "*BIOCOMPATIBLE ORTHOPEDIC POLYMER*", *Biomaterials*, 12:(6), 614-615 (1991).

Setoh, G., Tan, F. L. and Fok, S. C., "*Experimental studies on the use of a phase change material for cooling mobile phones*", International Communications in Heat and Mass Transfer, 37:(9), 1403-1410 (2010).

Shah, A. C. and Poledna, D. J., "*Review of PVC dispersion and blending resin products*", Journal of Vinyl & Additive Technology, 9:(3), 146-154 (2003).

Shen, M. and Kaelble, D. H., "*ON VISCOELASTIC BEHAVIOR OF A STYRENE-BUTADIENE-STYRENE (S-B-S) BLOCK COPOLYMER*", Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters, 8:(3), 149-& (1970).

Shen, S. F., "*SIMULATION OF POLYMERIC FLOWS IN THE INJECTION-MOLDING PROCESS*", International Journal for Numerical Methods in Fluids, 4:(2), 171-183 (1984).

Smock, D., "*New formulations, process technology propel silicone molding*", Modern Plastics, 75:(4), 64-65 (1998).

Stephenson, M. J. and Dargush, G. F., "*Development of a curvilinear viscoelastic constitutive relationship for time dependent materials. Part A: Theoretical discussion*", Polymer Engineering and Science, 42:(3), 519 (2002).

Stephenson, M. J. and Dargush, G. F., "*Development of a curvilinear viscoelastic constitutive relationship for time dependent materials. Part B: Example problems*", Polymer Engineering and Science, 42:(3), 529 (2002).

Stevenson, J. F., "*SIMPLIFIED METHOD FOR ANALYZING MOLD FILLING DYNAMICS .1. THEORY*", Polymer Engineering and Science, 18:(7), 577-582 (1978).

Strebel, J. J., Mirabella, F., Blythe, C. and Pham, T., "*Injection molded automotive TPO - A multilayer composite structure of varied orientations*", Polymer Engineering and Science, 44:(8), 1588-1593 (2004).

Sugimoto, M., Sakai, K., Aoki, Y., Taniguchi, T., Koyama, K. and Ueda, T., "*Rheology and Morphology Change with Temperature of SEBS/Hydrocarbon Oil Blends*", Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 47:(10), 955-965 (2009).

Szymczyk, A. and Roslaniec, Z., "*Degradation and stabilization of thermoplastic ether-ester elastomers (TPE-E)*", Polimery, 51:(9), 627-642 (2006).

Termeulen, B. H., "*INDUSTRIAL TPU APPLICATIONS IN EUROPE*", Journal of Coated Fabrics, 12:(3), 148-159 (1983).

Thavamani, P. and Bhowmick, A. K., "*WEAR OF NATURAL-RUBBER AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER VULCANIZATES AT ELEVATED-TEMPERATURES*", Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 20:(4), 239-247 (1993).



Titomanlio, G., Speranza, V. and Brucato, V., "ON THE SIMULATION OF THERMOPLASTIC INJECTION-MOLDING PROCESS", *International Polymer Processing*, 10:(1), 55-61 (1995).

Tjong, S. C., Xu, S. A., Li, R. K. Y. and Mai, Y. W., "Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites", *Composites Science and Technology*, 62:(6), 831-840 (2002).

Tsai, Y., Wu, J. H., Li, C. H., Wu, Y. T. and Leu, M. T., "Optical Transparency, Thermal Resistance, Intermolecular Interaction, and Mechanical Properties of Poly(styrene-butadiene-styrene) Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers", *Journal of Applied Polymer Science*, 116:(1), 172-178 (2010).

UE, C. E.-. "Directiva 2011/8/UE", 9 (2011).

UNE-EN-ISO-527-3, A., "UNE-EN ISO 527-3 Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas.", AENOR, (1996).

Vennemann, N., Leifheit, S. and Schulz, P., "TPE test for automotive engineering - Comparison of TPE with elastomers", *Kunststoffe-Plast Europe*, 90:(8), A116-+ (2000).

Vielsack, F. and Molter, W., "An alternative? Keyboards made of TPE can replace silicone", *Kunststoffe-Plast Europe*, 92:(8), 74-+ (2002).

Wang, C. and Chang, C. I., "Fracture energies of styrene-butadiene-styrene block copolymers .1. Effects of rate, temperature, and casting solvent", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35:(13), 2003-2015 (1997).

Wang, C. and Chang, C. I., "Fracture energies of styrene-butadiene-styrene block copolymers .2. Strength at high temperatures", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35:(13), 2017-2027 (1997).

Wang, J. A., Xie, P. C., Yang, W. M. and Ding, Y. M., "Online Pressure-Volume-Temperature Measurements of Polypropylene Using a Testing Mold to Simulate the Injection-Molding Process", *Journal of Applied Polymer Science*, 118:(1), 200-208 (2010).

Wang, V. W., Hieber, C. A. and Wang, K. K., "DYNAMIC SIMULATION AND GRAPHICS FOR THE INJECTION-MOLDING OF 3-DIMENSIONAL THIN PARTS", *Journal of Polymer Engineering*, 7:(1), 21-45 (1986).

Wang, V. W. and Soc Plast, E., "SIMULATION OF INJECTION-MOLDING PROCESS", O1-O13 (1988).

Weber, T., Oliveira, M. G., Zeni, M., Crespo, J. S. and Nunes, R. C. R., "Processability of revulcanizable SBR compositions", *Polymer Bulletin*, 61:(2), 217-224 (2008).

Werner, T. and Fehlings, M., "*Thermoplastic Elastomers (TPE)*", *Kunststoffe-Plast Europe*, 92:(10), 106+ (2002).

Wilkinson, A., Clemens, M. L. and Harding, V. M., "*The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends*", *Polymer*, 45:(15), 5239-5249 (2004).

Williams, G. and Lord, H. A., "*MOLD-FILLING STUDIES FOR INJECTION MOLDING OF THERMOPLASTIC MATERIALS .1. FLOW OF PLASTIC MATERIALS IN HOT-WALLED AND COLD-WALLED CIRCULAR CHANNELS*", *Polymer Engineering and Science*, 15:(8), 553-568 (1975).

Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D., "*Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids*", *Physical Review*, 98:(5), 1 (1995).

Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D., "*TEMPERATURE DEPENDENCE OF RELAXATION MECHANISMS IN AMORPHOUS POLYMERS AND OTHER GLASS-FORMING LIQUIDS*", *Physical Review*, 98:(5), 1549-1549 (1955).

Wlochowi.A and Jeziorny, A., "*EVALUATION OF CRYSTALLINITY OF COPOLYAMIDE FIBERS*", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 11:(11), 2719-2725 (1973).

Wolf, H. J., "*PC PROGRAMS FOR THE MOLD FILLING SIMULATION IN INJECTION-MOLDING - TESTING APPLICATIONS IN THE CASE OF MOLDFLOW*", *Kunststoffe-Plast Europe*, 84:(4), 399-402 (1994).

Wong, S., Lee, J. W. S., Naguib, H. E. and Park, C. B., "*Effect of processing parameters on the mechanical properties of injection molded thermoplastic polyolefin (TPO) cellular foams*", *Macromolecular Materials and Engineering*, 293:(7), 605-613 (2008).

Wright, T., Jones, A. S. and Harwood, H. J., "*Enhancement of the high-temperature properties of an SEBS thermoplastic elastomer by chemical modification*", *Journal of Applied Polymer Science*, 86:(5), 1203-1210 (2002).

Wu, P. C., Huang, C. F. and Gogos, C. G., "*SIMULATION OF MOLD-FILLING PROCESS*", *Polymer Engineering and Science*, 14:(3), 223-230 (1974).

Wuttig, M. and Steimer, C., "*Phase change materials: From material science to novel storage devices*", *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 87:(3), 411-417 (2007).

Yamaoka, I. and Kimura, M., "*EFFECTS OF MORPHOLOGY ON MECHANICAL-PROPERTIES OF A SBS TRIBLOCK COPOLYMER*", *Polymer*, 34:(21), 4399-4409 (1993).

Zhang, B. Q., Wong, J. S. P., Shi, D., Yam, R. C. M. and Li, R. K. Y., "*Investigation on the Mechanical Performances of Ternary Nylon 6/SEBS Elastomer/Nano-SiO<sub>2</sub> Hybrid*

*Composites with Controlled Morphology*", Journal of Applied Polymer Science, 115:(1), 469-479 (2010).

Zhang, X. X., Wang, X. C., Zhang, H., Niu, J. J. and Yin, R. B., "*Effect of phase change material content on properties of heat-storage and thermo-regulated fibres nonwoven*", Indian Journal of Fibre & Textile Research, 28:(3), 265-269 (2003).

Zhang, Y. W. and Faghri, A., "*ANALYSIS OF FORCED-CONVECTION HEAT-TRANSFER IN MICROENCAPSULATED PHASE-CHANGE MATERIAL SUSPENSIONS*", Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 9:(4), 727-732 (1995).

Zhou, H. M. and Li, D. Q., "*Computer filling simulation of injection molding based on 3D surface model*", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 41:(1), 91-102 (2002).

Zimehl, J., "*IDENTIFYING THERMOPLASTIC ELASTOMER MATERIALS*", Kunststoffe-Plast Europe, 85:(11), 1944-1945 (1995).

Zulfiqar, S., Ahmad, Z., Ishaq, M., Saeed, S. and Sarwar, M. I., "*Thermal and mechanical properties of SEBS-g-MA based inorganic composite materials*", Journal of Materials Science, 42:(1), 93-100 (2007).

## VIII. APÉNDICES

## VIII.1. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I-1. Comparativa de comportamiento de otros materiales potencialmente sustitutivos de la silicona. ....	14
Tabla I-2. Propiedades características de la silicona HTV. ....	16
Tabla I-3. Características mejorables con la mezcla de materiales poliméricos. ....	42
Tabla I-4. Índice de valoración de la sensación térmica de Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup> .....	50
Tabla I-5. Escala de sensación térmica de Fanger <sup>[NTP, 1983]</sup> .....	50
Tabla I-6. Clasificación de los PCM.....	54
Tabla III-1. Características del material virgen de la familia de SEBS MEGOL <sup>®</sup> TA. ....	79
Tabla III-2. Mezclas propuestas de SEBS MEGOL <sup>®</sup> TA-5 y SEBS MEGOL <sup>®</sup> TA-90....	80
Tabla III-3. Materiales con cambio de fase microencapsulados empleados para la mejora del amortiguamiento térmico. ....	80
Tabla III-4. Propiedades generales del MPCM 28D. ....	81
Tabla III-5. Propiedades generales del MPCM 37D. ....	82
Tabla III-6. Propiedades generales del MPCM 52D. ....	82
Tabla III-7. Mezclas propuestas del SEBS seleccionado y los PCMs aditivados. ....	83
Tabla III-8. Principales características de la máquina de inyección Mateu & Solé, modelo Meteor 270/75.....	85
Tabla III-9. Ajustes de los parámetros de proceso de la máquina de inyección.....	87
Tabla III-10. Características principales del equipo DSC. ....	94
Tabla III-11. Programa de temperaturas del DSC para las mezclas de SEBS.....	96
Tabla III-12. Principales características del equipo de termogravimetría (TGA). ....	99
Tabla III-13. Principales características del microscopio electrónico JEOL JSM-6300. ....	101
Tabla III-14. Principales características del equipo de termografía infrarroja (TIR). ...	104
Tabla IV-1. Valores de la Corrección de Bagley (M01:100-0 – 175 °C). ....	128
Tabla IV-2. Valores de la Corrección de Bagley (M01:100-0 – 185 °C). ....	128
Tabla IV-3. Ajuste de la velocidad de cizalla M01:100-0 175 °C (Corrección de Rabinowitch). ....	129

Tabla IV-4. Ajuste de la velocidad de cizalla M01:100-0 185 °C (Corrección de Rabinowitch).....	130
Tabla IV-5. Valores de viscosidad real (M01:100-0 175 °C).....	130
Tabla IV-6. Valores de viscosidad real (M01:100-0 185 °C).....	130
Tabla IV-7. Valores de la Corrección de Bagley (M04:70-30 – 175 °C). ....	133
Tabla IV-8. Valores de la Corrección de Bagley (M04:70-30 – 185 °C). ....	133
Tabla IV-9. Ajuste de la velocidad de cizalla M04:70-30 175 °C (Corrección de Rabinowitch).....	134
Tabla IV-10. Ajuste de la velocidad de cizalla M04:70-30 185 °C (Corrección de Rabinowitch).....	134
Tabla IV-11. Valores de viscosidad real (M04:70-30 175 °C).....	134
Tabla IV-12. Valores de viscosidad real (M04:70-30 185 °C).....	134
Tabla IV-13. Valores de viscosidad real ( $\eta$ [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 175 °C. ....	135
Tabla IV-14. Valores de viscosidad real ( $\eta$ [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 185 °C. ....	136
Tabla IV-15. Valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para la mezcla M01:100-0. ....	142
Tabla IV-16. Viscosidad real y teórica a 175 °C y 185 °C para diferentes velocidades de cizalla correspondientes a la mezcla M01:100-0.....	143
Tabla IV-17. Valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para la mezcla M04:70-30. ....	144
Tabla IV-18. Viscosidad real y teórica a 175 °C y 185 °C para M04:70-30. ....	145
Tabla IV-19. Valores de los parámetros del modelo Cross-WLF para el conjunto de mezclas.....	146
Tabla IV-20. Rango de temperaturas aplicado a cada zona del husillo. ....	148
Tabla IV-21. Llenado equivalente a velocidad de inyección en modelo simulado y modelo real.....	152
Tabla IV-22. Resistencia a tracción de las mezclas de SEBS TA con durezas extremas.....	156
Tabla IV-23. Alargamiento a la rotura (%) de las mezclas de TA con durezas extremas. ....	157
Tabla IV-24. Valores de resistencia a la tensión frente alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con durezas extremas.....	159
Tabla IV-25. Dureza Shore A de las mezclas de SEBS TA.....	161

Tabla IV-26. Resultados obtenidos para las fracciones en serie y paralelo para diferentes mezclas del sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90 según el EBM, con $v_{1crit}=v_{2crit}=0,156$ y $T_1=T_2=1,8$ .	164
Tabla IV-27. Resultados obtenidos de tensión de rotura (para diferentes valores de alargamiento y módulo de elasticidad experimentales y según EBM para diferentes mezclas del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90, con $v_{1crit}=v_{2crit}=0,156$ y $T_1=T_2=1,8$ .	165
Tabla IV-28. Parámetros de la degradación térmica a altas temperaturas para las mezclas de SEBS, obtenidos mediante termogravimetría (TGA).	173
Tabla IV-29. Comparativa de propiedades de la silicona líquida inyectada y M04:70-30.	174
Tabla IV-30. Valores de la Corrección de Bagley (PCM01 – 175 °C).	177
Tabla IV-31. Valores de la Corrección de Bagley (PCM01 – 185 °C).	177
Tabla IV-32. Ajuste de la velocidad de cizalla PCM01-175°C (Corrección de Rabinowitch).	178
Tabla IV-33. Ajuste de la velocidad de cizalla PCM01-185°C (Corrección de Rabinowitch).	178
Tabla IV-34. Valores de viscosidad real (PCM01-175 °C).	178
Tabla IV-35. Valores de viscosidad real (PCM01-185 °C).	178
Tabla IV-36. Valores de viscosidad real ( $\eta$ [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 175 °C.	179
Tabla IV-37. Valores de viscosidad real ( $\eta$ [Pa/s]) corregidos de las mezclas a 185 °C.	180
Tabla IV-38. Valores de los parámetros dependientes para la mezcla PCM01.	182
Tabla IV-39. Viscosidad real y teórica a 175 °C y 185 °C para PCM01	182
Tabla IV-40. Valores de los parámetros del modelo Cross-WLF para el conjunto de mezclas.	184
Tabla IV-41. Llenado equivalente a la velocidad de inyección en modelo simulado y modelo real para la mezcla aditivada PCM06.	188
Tabla IV-42. Llenado equivalente a la velocidad de inyección en modelo simulado y modelo real para el compuesto PCM07.	191
Tabla IV-43- Valores de resistencia a la tensión frente a alargamiento a la rotura de las mezclas aditivadas de SEBS y MPCM28D en porcentaje en peso.	194
Tabla IV-44. Resistencia a la tracción de la mezcla aditivada de SEBS y MPCM28D.	195

Tabla IV-45. Alargamiento a la rotura de las muestras aditivadas de SEBS y MPCM28D. ....	197
Tabla IV-46. Resistencia a la tensión frente a alargamiento a la rotura de las mezclas aditivadas de SEBS y MPCM37D en porcentaje en peso. ....	198
Tabla IV-47. Resistencia a la tracción de la mezcla aditivada de SEBS y MPCM37D. ....	199
Tabla IV-48. Alargamiento a la rotura de las muestras aditivadas de SEBS y MPCM37D. ....	200
Tabla IV-49. Resistencia a la tensión frente a alargamiento a la rotura de las mezclas aditivadas de SEBS y MPCM52D en porcentaje en peso. ....	202
Tabla IV-50. Resistencia a la tracción de la mezcla aditivada de SEBS y MPCM52D. ....	203
Tabla IV-51. Alargamiento a la rotura de las muestras aditivadas de SEBS y MPCM52D. ....	204
Tabla IV-52. Dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS con PCM28D en diferentes % en peso. ....	206
Tabla IV-53. Dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS con PCM37D en % en peso. ....	207
Tabla IV-54. Dureza Shore A de las mezclas aditivadas de SEBS con PCM52D en % en peso. ....	208
Tabla IV-55. Valores calorimétricos obtenidos mediante DSC de los diferentes aditivos MPCM28D, MPCM37D y MPCM52D. ....	218
Tabla IV-56. Parámetros de calorimetría de las mezclas de M04:70-30 aditivadas con MPCM37D. ....	221
Tabla IV-57. Parámetros de calorimetría de las mezclas de M04:70-30 aditivadas con MPCM28D. ....	222
Tabla IV-58. Parámetros de calorimetría de las mezclas de M04:70-30 aditivadas con MPCM52D. ....	223
Tabla IV-59. Parámetros de Termogravimetría para las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso. ....	225
Tabla IV-60. Parámetros de termogravimetría para las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso. ....	226
Tabla IV-61. Parámetros de termogravimetría para las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso. ....	228



## VIII.2. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1. Disposición de artículos de silicona empleados en ortopedia de pie (fuente: Ortogrup). .....	10
Figura I-2. Disposición de artículos de silicona líquida inyectada empleados en puericultura ligera (fuente: Suavinex). .....	11
Figura I-3. Estructura monomérica de la silicona. ....	11
Figura I-4. Representación esquemática de la flexibilidad de la cadena principal de la silicona. ....	11
Figura I-5. Moléculas poliméricas de caucho al ser estiradas. ....	18
Figura I-6. Representación esquemática del proceso de formación del caucho vulcanizado. ....	19
Figura I-7. Representación esquemática del proceso de entrecruzamiento reversible en elastómeros termoplásticos. ....	20
Figura I-8. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlace covalente (elastómeros reticulares). ....	22
Figura I-9. Representación esquemática de la estructura de un entrecruzamiento con enlaces secundarios (elastómeros termoplásticos). ....	23
Figura I-10. Copolímero en bloque. ....	24
Figura I-11. Representación esquemática de la estructura del poli (estireno-butadieno-estireno), conocido como caucho SBS. ....	24
Figura I-12. Representación esquemática de familias de elastómeros termoplásticos. ....	25
Figura I-13 . Composición del caucho estireno butadieno. ....	31
Figura I-14. Representación esquemática de una cadena de estireno-butadieno-estireno (SBS). ....	32
Figura I-15. Representación esquemática de la estructura reticular de un elastómero termoplástico, con zonas flexibles y puntos de entrecruzamiento reversibles. ....	33
Figura I-16. Consumo aparente de plástico en España (fuente: Centro Español de Plásticos). ....	44
Figura I-17. Número de empresas de fabricación de productos de materias plásticas (fuente: Centro Español de Plásticos). ....	44
Figura I-18. Representación esquemática de la estructura monomérica del politetrafluoretileno. ....	51
Figura I-19. Figura esquemática representativa de un copolímero de bloque. ....	52

Figura I-20. Esquema de funcionamiento de los materiales con cambio de fase (PCM) microencapsulados.....	56
Figura I-21. Representación esquemáticas de una macrocápsula de materiales con cambio de fase (PCMs) .....	57
Figura I-22. Esquema de procesos químicos de encapsulación. ....	62
Figura I-23. Esquema de procesos físicos de encapsulación. ....	64
Figura II-1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación. ....	75
Figura III-1. Geometría del molde empleado en el moldeo por inyección de material basado en mezclas de SEBS. ....	86
Figura III-2. Esquema del reómetro capilar. ....	89
Figura III-3. Esquema de un sistema de medida DSC. ....	95
Figura III-4. Esquema básico de una célula DSC. ....	97
Figura III-5. Esquema de la termobalanza TGA/SDTA 851.....	98
Figura III-6. Esquema básico del modelo de cajas equivalentes (EBM) de Kolarik de dos parámetros.....	113
Figura IV-1. Evolución de la presión con la velocidad de cizalla para L/D=10, L/D=20 y L/D=30 a 175 °C. ....	123
Figura IV-2. Evolución de la presión con la velocidad de cizalla para L/D=10, L/D=20 y L/D=30 a 185 °C. ....	125
Figura IV-3. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M01:100-0 a 175 °C).....	127
Figura IV-4. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M01:100-0 a 185 °C).....	127
Figura IV-5. Perfil de velocidades para un fluido Newtoniano y para uno no Newtoniano .....	129
Figura IV-6. Representación gráfica de la variación de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) para diferentes temperaturas, para la mezcla M01:100-0. ....	131
Figura IV-7. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M04:70-30 a 175 °C).....	132
Figura IV-8. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (M04:70-30 a 185 °C).....	132
Figura IV-9. Representación gráfica de la variación de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) para diferentes temperaturas, para la mezcla M04:70-30. ....	135
Figura IV-10. Representación gráfica de las curvas de variación de la viscosidad real ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) para diferentes mezclas de dos grados de SEBS con durezas extremas a 175 °C.....	137

- Figura IV-11. Representación gráfica de las curvas de variación de la viscosidad real ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) para diferentes mezclas de dos grados de SEBS con durezas extremas a 185 °C..... 138
- Figura IV-12. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M01:100-0 a 175 °C..... 143
- Figura IV-13. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M01:100-0 a 185 °C..... 144
- Figura IV-14. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M04:70-30 a 175 °C..... 145
- Figura IV-15. Comparativa de curva de viscosidades modelo teórico y valores reales de la mezcla de SEBS M04:70-30 a 185 °C..... 146
- Figura IV-16. Esquema de resistencias en el husillo de la máquina de inyección ..... 148
- Figura IV-17. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M01-100-0. .... 151
- Figura IV-18. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 6%..... 152
- Figura IV-19. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 7%..... 153
- Figura IV-20. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 10%..... 153
- Figura IV-21. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 12%..... 154
- Figura IV-22. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 13%..... 154
- Figura IV-23. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla M04-70-30 con velocidad en máquina del 14%..... 155
- Figura IV-24. Representación gráfica de la evolución de la resistencia a tracción de las mezclas de TA con durezas extremas..... 157
- Figura IV-25. Representación gráfica de la evolución del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS TA con durezas extremas. .... 158
- Figura IV-26. Comparativa de curvas tensión-alargamiento para las mezclas de SEBS TA con durezas extremas..... 160
- Figura IV-27. Representación gráfica de la evolución de la dureza Shore A para las mezclas de SEBS TA. .... 161
- Figura IV-28. Variación de las fracciones en volumen que contribuyen en serie a las prestaciones mecánicas del sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90. .... 163
- Figura IV-29. Variación de las fracciones en volumen que contribuyen en paralelo a las prestaciones mecánicas del sistema SEBS TA-5 y SEBS TA-90. .... 163

Figura IV-30. Distribución de las fracciones en paralelo y serie para diferentes mezclas del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90 [% en peso] según EBM.....	164
Figura IV-31. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante EBM para el módulo de elasticidad con $v_{1crit}=v_{2crit}=0,156$ ; $T_1=T_2=1,8$ entre los componentes del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90.....	166
Figura IV-32. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante EBM para la tensión de rotura con $v_{1crit}=v_{2crit}=0,156$ ; $T_1=T_2=1,8$ , para diferentes valores de interacción (A) entre los componentes del sistema SEBS TA-5 y el SEBS TA-90.....	167
Figura IV-33. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M01:100-0, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.....	168
Figura IV-34. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M03:80-20, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.....	169
Figura IV-35. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M04:70-30, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.....	169
Figura IV-36. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M05:60-40, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.....	170
Figura IV-37. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M07:40-60, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.....	170
Figura IV-38. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M09:20-80, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.....	171
Figura IV-39. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M11: 0-100, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento.....	171
Figura IV-40. Comparativa de curvas termogravimétricas de las mezclas de SEBS . (% peso vs temperatura).....	172
Figura IV-41. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (PCM01 a 175 °C).....	176
Figura IV-42. Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (PCM01 a 185 °C).....	176
Figura IV-43. Representación gráfica de la variación de la viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) para diferentes temperaturas para la mezcla PCM01.....	179
Figura IV-44. Comparativa de curvas de viscosidad ( $\eta$ ) en función de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) a 175°C para las mezclas M04:70-30 y PCM01 (M04 + 5% PCM37D). ...	181
Figura IV-45. Comparativa de curvas de viscosidad ( $\eta$ ) entre modelo teórico y valores reales de la mezcla PCM01 a 175 °C.....	183
Figura IV-46. Comparativa de curvas de viscosidad ( $\eta$ ) entre modelo teórico y valores reales de la mezcla PCM01 a 185 °C.....	183
Figura IV-47. validación modelo teórico para inyección de la mezcla aditivada PCM06 con velocidad en máquina del 7%.....	187

Figura IV-48. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla aditivada PCM06 con velocidad en máquina del 10%.....	187
Figura IV-49. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla aditivada PCM06 con velocidad en máquina del 13%.....	188
Figura IV-50. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla PCM07 con velocidad en máquina del 7%.....	189
Figura IV-51. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla PCM07 con velocidad en máquina del 9%.....	189
Figura IV-52. Validación modelo teórico para inyección de la mezcla PCM07 con velocidad en máquina del 11%.....	190
Figura IV-53. Micrografía SEM (1000x) de microcápsulas de materiales con cambio de fase MPCM28D - punto de fusión 28 °C.....	192
Figura IV-54. Micrografía SEM (1000x) de microcápsulas de materiales con cambio de fase MPCM37D - punto de fusión 37 °C.....	193
Figura IV-55. Micrografía SEM (1000x) de microcápsulas de materiales con cambio de fase MPCM52D - punto de fusión 52 °C.....	193
Figura IV-56. Curva tensión-alargamiento para mezclas aditivadas de SEBS con microcápsulas de PCM28D en diferentes porcentajes de peso.....	195
Figura IV-57. Variación de la resistencia a tracción de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 28 °C (PCM28D).....	196
Figura IV-58. Variación del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 28 °C (PCM28D).....	197
Figura IV-59. Curva tensión-alargamiento para mezclas aditivadas de SEBS con microcápsulas de PCM37D en diferentes porcentajes de peso.....	199
Figura IV-60. Variación de la resistencia a tracción de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 37 °C (PCM37D).....	200
Figura IV-61. Variación del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 37 °C (PCM37D).....	201
Figura IV-62. Curva tensión-alargamiento para mezclas aditivadas de SEBS con microcápsulas de PCM52D en diferentes porcentajes de peso.....	203
Figura IV-63. Variación de la resistencia a tracción de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 52 °C (PCM52D).....	204

- Figura IV-64. Variación del alargamiento a la rotura de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes de microcápsulas con cambio de fase con punto de fusión 52 °C (PCM52D)..... 205
- Figura IV-65. Variación de la dureza Shore A de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes en peso de microcápsulas con materiales con cambio de fase con punto de fusión 28 °C (PCM28D). ..... 206
- Figura IV-66. Variación de la dureza Shore A de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes en peso de microcápsulas con materiales con cambio de fase con punto de fusión 37 °C (PCM37D). ..... 207
- Figura IV-67. Variación de la dureza Shore A de las mezclas de SEBS con diferentes porcentajes en peso de microcápsulas con materiales con cambio de fase con punto de fusión 52 °C (PCM52D). ..... 208
- Figura IV-68. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de la mezcla de SEBS M04:70-30 sin PCM..... 209
- Figura IV-69. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 1% en porcentaje en peso.. 210
- Figura IV-70. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 2% en porcentaje en peso.. 210
- Figura IV-71. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 5% en porcentaje en peso.. 211
- Figura IV-72. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM52D al 10% en porcentaje en peso.. 211
- Figura IV-73. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 1% en porcentaje en peso.. 212
- Figura IV-74. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 2% en porcentaje en peso.. 212
- Figura IV-75. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 5% en porcentaje en peso.. 213
- Figura IV-76. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM37D al 10% en porcentaje en peso.. 213
- Figura IV-77. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 1% en porcentaje en peso.. 214
- Figura IV-78. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 2% en porcentaje en peso.. 214
- Figura IV-79. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 5% en porcentaje en peso.. 215
- Figura IV-80. Micrografía SEM (500x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de mezcla aditivada de SEBS con PCM28D al 10% en porcentaje en peso.. 215

- Figura IV-81. Micrografía SEM (500x) de la superficie de una probeta inyectada por moldeado de SEBS aditivado con MPCM52D..... 216
- Figura IV-82. Micrografía SEM (2000x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de la mezcla aditivada de SEBS con MPCM52D al 1%, mostrando buena interacción entre la matriz de SEBS y las microcápsulas de PCM..... 217
- Figura IV-83. Micrografía SEM (2000x) de la superficie de fractura de una probeta de tracción de la mezcla aditivada de SEBS con MPCM52D al 2%, mostrando buena interacción entre la matriz de SEBS y las microcápsulas de PCM..... 217
- Figura IV-84. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla de SEBS M04:70-30, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento..... 219
- Figura IV-85. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 1% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento..... 219
- Figura IV-86. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 2% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento..... 220
- Figura IV-87. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 5% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento..... 221
- Figura IV-88. Curva calorimétrica generada mediante DSC de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 y 10% MPCM37D, sujeta a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento..... 221
- Figura IV-89. Análisis termogravimétrico de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso (% peso vs temperatura)..... 224
- Figura IV-90. Análisis termogravimétrico de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM37D en diferentes porcentajes en peso (% peso vs temperatura)..... 226
- Figura IV-91. Análisis termogravimétrico de las mezclas aditivadas de SEBS con MPCM52D en diferentes porcentajes en peso (% peso vs temperatura)..... 227
- Figura IV-92. Imagen IRT a 37,9 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM28D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 230
- Figura IV-93. Imagen IRT a 28,8 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM28D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 231
- Figura IV-94. Imagen IRT a 21,9 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM28D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 233
- Figura IV-95. Curva de enfriamiento de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 con MPCM28D en diferentes porcentajes en peso, en términos de tiempo de enfriamiento..... 234
- Figura IV-96. Imagen IRT a 44,5 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 236

- Figura IV-97. Imagen IRT a 35,9 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 237
- Figura IV-98. Imagen IRT a 32 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 238
- Figura IV-99. Imagen IRT a 30.7°C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM37D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 240
- Figura IV-100. Curva de enfriamiento de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 con MPCM37D en diferentes porcentajes en peso, en términos de tiempo de enfriamiento. .... 241
- Figura IV-101. Imagen IRT a 58,2 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 242
- Figura IV-102. Imagen IRT a 47,6 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 243
- Figura IV-103. Imagen IRT a 45 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 244
- Figura IV-104. Imagen IRT a 39 °C de muestras de SEBS aditivadas con MPCM52D al 0%, 1%, 2%, 5% y 10% en peso y perfil de temperaturas de las superficies..... 245
- Figura IV-105. Curva de enfriamiento de la mezcla aditivada de SEBS M04:70-30 con MPCM52D en diferentes porcentajes en peso, en términos de tiempo de enfriamiento. .... 246