

Envío: 21-01-2013

Aceptación: 30-01-2013

Publicación: 19-02-2013

RECUPERACIÓN DE HIPS MEDIANTE SEBS: CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA Y MECÁNICA

HIPS RECOVERY THROUGH SEBS: RHEOLOGICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION

Miguel Ángel Peydró Rasero¹

David Juárez Varón²

Miguel Ángel Selles Cantó³

Samuel Sánchez-Caballero⁴

1. Ingeniero Técnico Industrial en Mecánica. Ingeniero en Organización Industrial. Universitat Politècnica de València Instituto de Tecnología de materiales.
2. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería (programa del dpto. de Ingeniería mecánica y de materiales). Universitat Politècnica de València.
3. Ingeniero Técnico Industrial en Electrónica. Ingeniero en Organización Industrial. Doctor en Ingeniería. Universitat Politècnica de València. Instituto de Tecnología de materiales
4. Ingeniero Técnico Industrial en Mecánica. Ingeniero en Organización Industrial. Instituto de Diseño y Fabricación. Universitat Politècnica de València.

RESUMEN

El efecto del reprocesado de dos mezclas de poliestireno de alto impacto (HIPS) reciclado con polibutadieno (PB) y con estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) ha sido estudiado. Nosotros hemos utilizado el modelo de Cross-WLF del cálculo de la viscosidad, determinando sus parámetros dependientes. Los resultados muestran que la resistencia a tracción aumenta, mientras que el alargamiento y la viscosidad disminuyen, conforme aumenta el número de ciclos de reprocesado. Al mezclar PB o SEBS con HIPS degradado se recuperan las propiedades mecánicas del material virgen y en cambio el comportamiento reológico mantiene los valores de viscosidad para la mezcla con PB y disminuye notablemente para la mezcla con SEBS.

ABSTRACT

The effect of reprocessing two mixtures: recycled high impact polystyrene (HIPS) with polybutadiene (PB); and HIPS with styrene-ethylene-butylstyrene (SEBS) have been studied in this article. Our results show that tensile strength increases, while the lengthening and viscosity decrease, as the number of reprocessing cycles increases. If we mix PB or SEBS with degraded HIPS, the mechanical properties of the virgin material are recovered and the rheological behavior maintains the viscosity values for the mixture with PB but these diminish notably for the mixture with SEBS.

PALABRAS CLAVE

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

KEYWORDS

HIPS, SEBS, Reprocessing, Viscosity, Cross-WLF.

INTRODUCCIÓN

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

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

Su [1] analizó la influencia de los ciclos de procesado sobre las propiedades mecánicas y propiedades reológicas de la poliamida 6 (PA6). El trabajo de Su es relevante para el nuestro porque él realizó un estudio de las propiedades mecánicas y reológicas, al igual que el nuestro, aunque de otro material. El trabajo de Su es interesante, pero no considero que reprocesar 16 veces el material es muy útil.

Otros autores, incluyendo Santana y Manrich [2] en su trabajo del año 2002 y Soriano [3] realizaron estudios similares sobre HIPS. Santana y Manrich investigan el comportamiento de las propiedades de termo-mecánicas del HIPS reciclado (vasos desechables) a través de cinco pasos consecutivos de inyección para simular los ciclos de reciclaje. Santana y Manrich afirma que las propiedades de tensión de rotura a la tracción, módulo de elasticidad y alargamiento a la rotura del HIPS se reduce ligeramente, lo que indica un efecto de disminución de peso molecular. La caracterización reológica se midió mediante reómetro placas paralelas (diferentes equipos utilizados por nosotros), pero los resultados muestran la caída de la viscosidad.

Soriano analiza la influencia del número de ciclos de procesamiento sobre la microestructura y las propiedades macroscópicas de un HIPS en la hoja de coextrusión, el mantenimiento de una composición constante del% en peso 70 de HIPS virgen y un 30% en peso de HIPS reciclado. Con respecto a las propiedades reológicas, Soriano muestra que la viscosidad del material sometido a un ciclo de procesamiento es mayor que la del material virgen, sobre todo en la velocidad de corte bajo, pero a medida que aumenta la velocidad de corte, de todo, curvas de la tienda para concurrir a un valor similar y esta diferencia de viscosidades se hace muy pequeño. Después de la segunda y hasta el sexto ciclo de tratamiento, que disminuya la viscosidad. Soriano calcula el valor de n (el modelo constante, que simboliza la pendiente comportamiento pseudoplástico del material) obtuvo un valor de 0,311 para el material virgen y 0,35 para el sexto ciclo de procesamiento. Éstos datos son calculados a partir de la viscosidad aparente ya que Soriano utiliza solo una boquilla (L/D 30mm) en vez de usar las tres requerida por la norma ISO 11443.

Finalmente, Navarro [4] analizó mezclas de polímeros con el fin de mejorar las propiedades del polímero recuperado. Navarro en su estudio de la influencia del polietileno (pe) en el polietileno tereftalato (pet) reciclado analiza entre otras las propiedades mecánicas y reológicas. Su estudio es de interés para el nuestro porque utiliza la ecuación de cross para el cálculo de la viscosidad, aunque solo utiliza una boquilla por lo que la viscosidad calculada es la aparente, no la real. Es su estudio obtiene valores de viscosidad cada vez más bajos al aumentar el porcentaje de PE en las mezclas. También es interesante porque estudia con más detalle el intervalo de velocidad de cizalla entre 5.000 y 10.000 s^{-1} . El estudio de este intervalo es importante ya que estos valores se aproximan más a las condiciones a que está sometido el material durante el proceso de inyección.

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

Una de las propiedades fundamentales en el procesado de los polímeros es su comportamiento reológico, ya que a partir de éste se conocen los parámetros que marcan una correcta inyección o extrusión del polímero. La viscosidad real del polímero se obtiene mediante el uso de un reómetro capilar y la aplicación de las correcciones de Bagley y Rabinowitsc. La metodología utilizada en este trabajo para el cálculo de la viscosidad es el mismo que utilizó Peydró [5] en su estudio del ABS, donde se encuentra explicada de forma muy completa.

Por otra parte, algunos simuladores de procesos de inyección, como el Molflow Plastics Inside 6.2[®], utilizan los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF. Cross [6] y Williams [7] llevaron a cabo experimentos para reproducir el comportamiento reológico de los materiales durante el proceso de inyección y obtener un modelo que es usado actualmente. Así Reig en sus trabajos [8,9] y Boronat [10] aplicaron dichos modelos en sus estudios de reprocesado de Acrilonitrilo - butadieno - estireno (ABS) y el ABS + policarbonato (PC) respectivamente. Reig en su trabajo de 2007 llega a determinar un índice de procesabilidad del material (MPI) partiendo de tres mezclas de ABS + PC con diferentes índices de fluidez (MFI). Reig (2005) calcula los parámetros de Cross para cada mezcla y utiliza la metodología de diseño de experimentos (DOE). Las variables reutilizadas en el DOE fueron las variables de proceso de inyección (tiempo de llenado, temperatura de la mezcla, temperatura del refrigerante, presión de compactación y Switch over). Con todo, Reig se sirve de la simulación asistida por ordenador del proceso de inyección para determinar que la mezcla ideal en contenido de PC en las mezclas de ABS/PC es de 3.6%.

El estudio de Boronat es muy interesante para el nuestro porque calcula los parámetros dependientes de Cross de sus mezclas e indica cómo afecta a la viscosidad la variación de cada una de ellas. A su vez demuestra que el aumento de

temperatura influye más en la degradación del ABS que el aumento de la velocidad de cizalla.

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

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

EXPERIMENTAL

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

Para la extrusión se ha utilizado una extrusora convencional de doble Husillo a una temperatura de 210°C, con un peletizador incorporado para obtener la granza. Se realizaron cinco ciclos de extrusión partiendo del HIPS virgen. Después con el 5º reprocesado se realizaron cuatro mezclas con el PB al 1%, 2%, 4% y 8% (6º reprocesado). Igualmente, se realizaron mezclas con SEBS con los mismos porcentajes.

El análisis reológico de todos los materiales se ha desarrollado utilizando el reómetro capilar ThermoHaake Rheoflizer MT[®]. La temperatura utilizada en el reómetro han sido 230°C, temperatura dentro del rango recomendado por el fabricante.

Las velocidades de cizalla se han estudiado en el rango de 100 a 10000 s⁻¹. El reómetro va equipado con tres boquillas distintas, todas con 1mm de diámetro y con relaciones L/D de 10, 20 y 30. Los ensayos se han realizado siguiendo la norma ISO 11443. Los valores viscosidad para cada boquilla corresponden a la media de cinco ensayos medidos.

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

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

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

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. ESTUDIO DEL MATERIAL VIRGEN Y SU DEGRADADO POR REPROCESADO.

Análisis de las propiedades mecánicas

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

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

En nuestro estudio llevado a cabo con el HIPS, se muestran los valores de tensión de rotura Figura 1, alargamiento Figura 2 y resistencia al impacto Figura 3 en función del número de ciclos de extrusión. Podemos observar una creciente evolución lineal en los valores de tensión de rotura. Sin embargo, la evolución de los valores de elongación con los ciclos de extrusión es diferente a los obtenidos con la resistencia a la rotura; en este caso, la pérdida de elongación es muy significativa entre el primer y el tercer ciclo, mientras que después de estos ciclos de extrusión los valores se mantienen constantes.

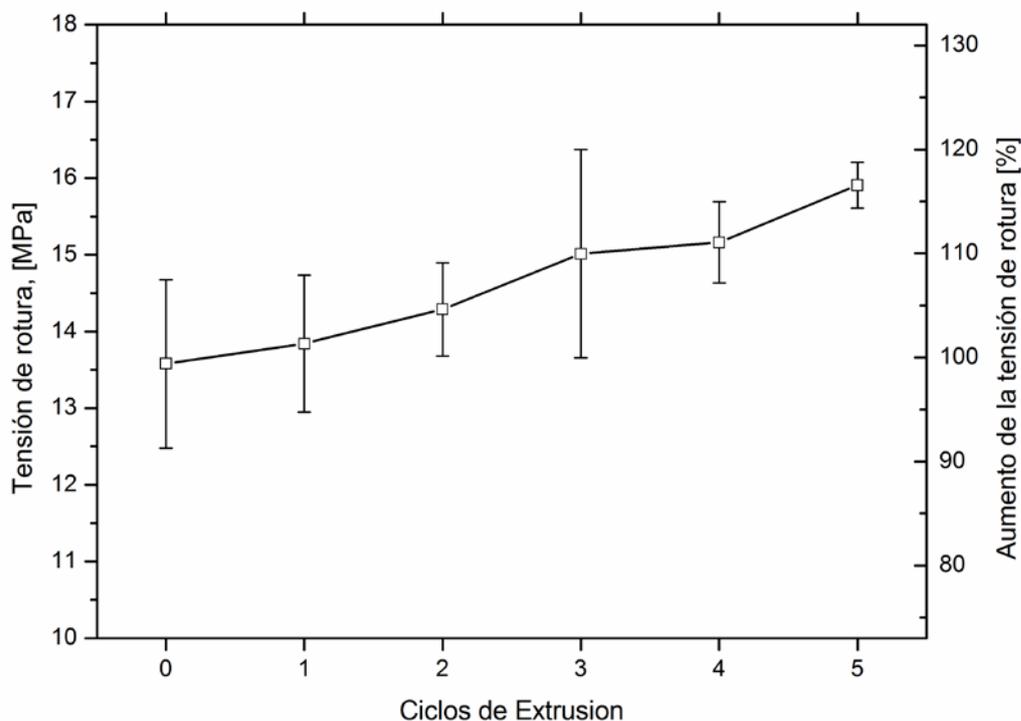


Figura 1. Tensión de rotura. Fuente: Elaboración propia.

Inicialmente, las variaciones producidas en el HIPS no son muy notables, y este comportamiento es lógico dado que las temperaturas usadas en el proceso de extrusión no son especialmente elevadas. Kalfoglou [11] muestra que las altas variaciones en las propiedades mecánicas de HIPS sólo tienen lugar cuando se utilizan temperaturas extremadamente altas (290°C).

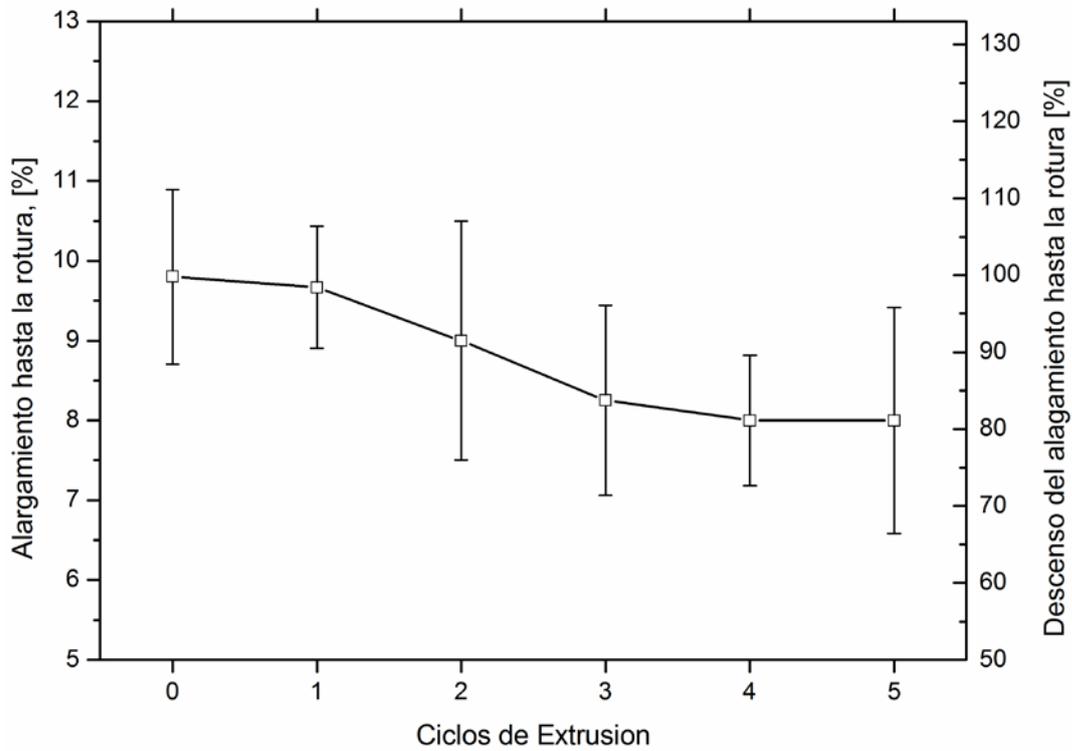


Figura 2. Alargamiento hasta la rotura. Fuente: Elaboración propia.

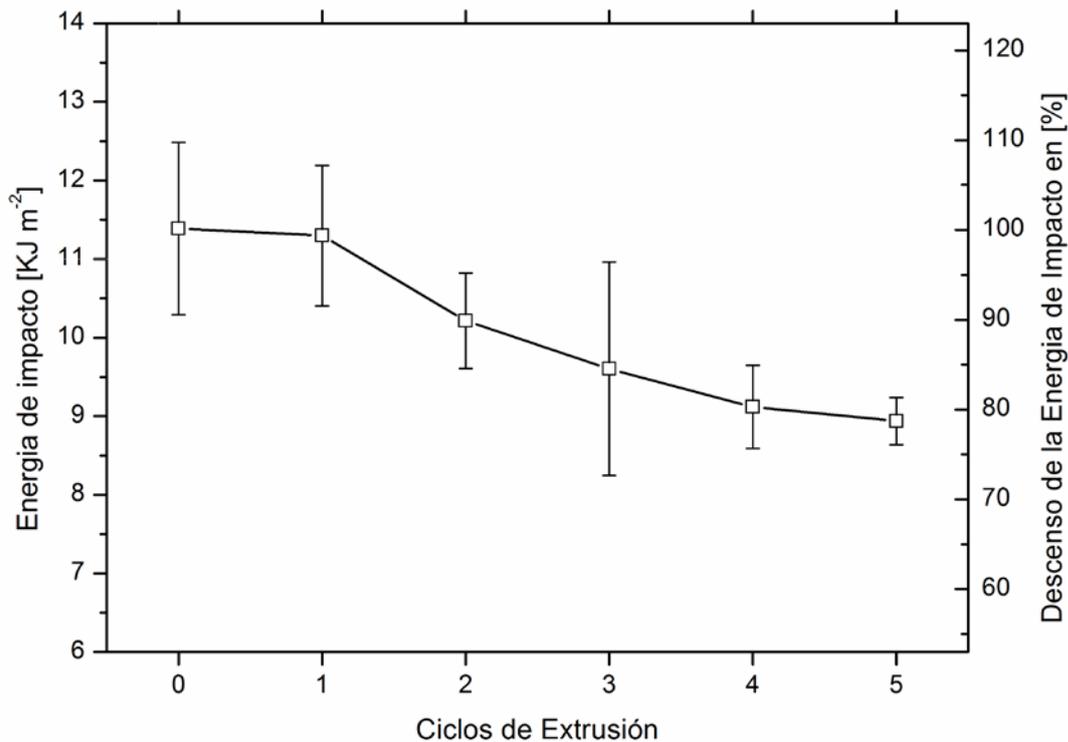


Figura 3. Energía de Impacto. Fuente: Elaboración propia.

A pesar de la utilización relativamente de bajas temperaturas de extrusión e inyección, la presencia de una fase de butadieno provoca la aparición del efecto de crosslinking y como consecuencia, un aumento en la rigidez en el HIPS. Michaeli [12] realizó estudios en este campo y observó que se producían pequeñas variaciones en las propiedades mecánicas como resultado de un ligero entrecruzamiento de las cadenas de butadieno al utilizar temperaturas de procesamiento de alrededor de 190°C.

Soriano [3] estudió el reprocesado de un HIPS obtenido por coextrusión en el que llega a la misma conclusión. Este comportamiento de aumento en la rigidez en el HIPS es provocado por el efecto crosslinking que se producía solo al elevar la temperatura del termoplástico una y otra vez.

Análisis de las propiedades reológicas

El modelo de Cross [6] permite calcular la viscosidad del material a cualquier temperatura partiendo de una curva de viscosidad a una temperatura dada.

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

Donde η_0 [Pa·s] es la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula, τ^* [Pa] es la constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material y n [-] es la constante del modelo que simboliza, con la forma $(1-n)$, la pendiente del comportamiento pseudoplástico del material.

Para la determinación de la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula se ha considerado la expresión de Williams-Landel-Ferry (2).

$$\eta_0 = D_1 \cdot e^{\frac{-A_1(T-\tilde{T})}{A_2+(T-\tilde{T})}}, \text{ si } T \geq \tilde{T} \quad (2)$$

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

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

Donde T [K] es la temperatura de transición del material, dependiente de la presión. D_2 [K] es la constante del modelo que marca la temperatura de transición del material a presión atmosférica. D_3 [K/Pa] es la constante del modelo que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión. D_1 [Pa·s] es la constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica. A_1 [-] es la constante del modelo constante que marca la sensibilidad de la viscosidad a cizalla nula a la temperatura de ensayo la temperatura de transición vítrea. \tilde{A}_2 [K] es un parámetro del modelo que depende del tipo de material.

En la tabla 1 aparecen los valores del modelo de Cross WLF y la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula. Estos valores son imprescindibles para poder hacer una simulación de inyección con rigor utilizando los datos del material reprocesado, ya que no existen estos datos en ninguna base de datos.

Material	n [-]	τ^* [Pa]	D_1 [Pa·s]	D_2 [°C]	D_3 [K/Pa]	A_1 [-]	\tilde{A}_2 [K]	η_0 [Pa/s]
V	0,2244	50854	$1,2780 \cdot 10^{13}$	359,15	0	31,9624	51,6	771,5
R1	0,2200	52786	$1,8566 \cdot 10^{11}$	359,15	0	26,2677	51,6	741,7
R2	0,2118	55620	$3,1205 \cdot 10^{11}$	359,15	0	27,0390	51,6	706,5
R3	0,2216	53274	$1,8415 \cdot 10^{14}$	359,15	0	35,7975	51,6	660,4
R4	0,2098	54592	$9,4788 \cdot 10^{13}$	359,15	0	34,8571	51,6	679,3
R5	0,2161	53724	$9,4113 \cdot 10^{14}$	359,15	0	38,0400	51,6	647,5

Tabla 1. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF. Fuente: Elaboración propia.

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

La variación del valor de τ^* , que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material, aumenta ligeramente con los reprocesados. Este comportamiento provoca que se desplace hacia la derecha la curva de la viscosidad, originando un ligero aumento de la viscosidad, siendo un comportamiento negativo.

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

La variación del valor de η_0 , viscosidad del material con velocidad de cizalla nula, se ha calculado con la ecuación de Williams-Landel-Ferry ecuación (1). Como se observa en la tabla 2 hay una suave caída de este valor.

De los tres parámetros n , t^* y η_0 , este último es el determinante que hace que la viscosidad del material disminuya ligeramente al aumentar el número de reprocesados, sobre todo en velocidades de cizalla bajas hasta 200 s^{-1} . La disminución de n (que aumenta la pendiente de la curva) y el aumento de τ^* (que desplaza la curva hacia la derecha) provoca que las curvas se crucen y se unan en la zona de velocidades de cizalla altas (a partir de 1000 s^{-1}). Este comportamiento se puede observar en las gráficas de las Figuras 4 y 5.

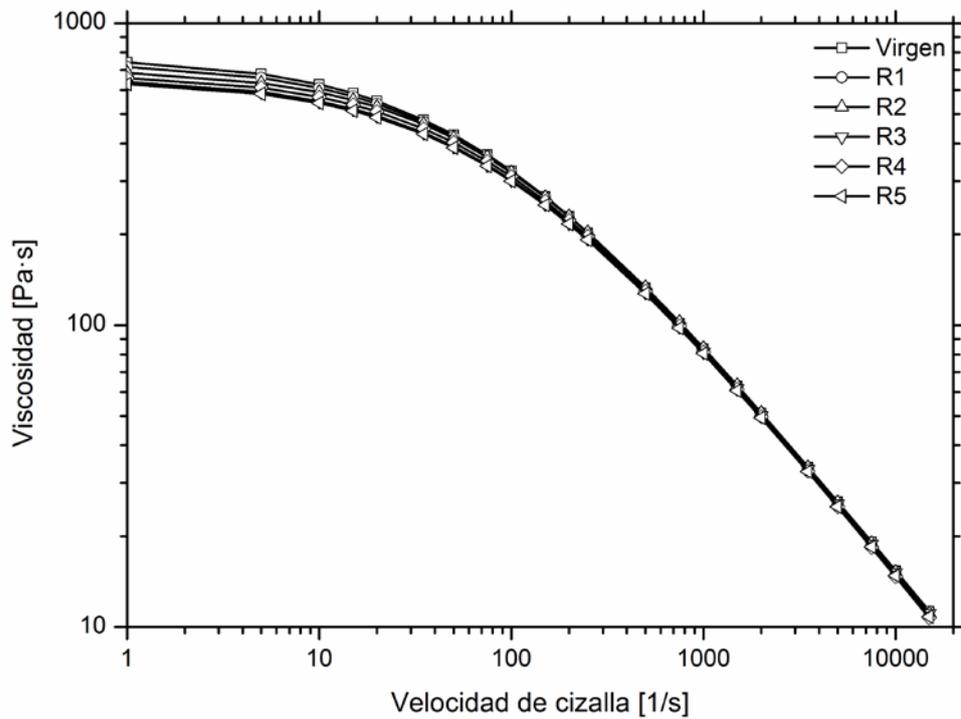


Figura 4. Viscosidad del material virgen y sus reprocesados. Fuente: Elaboración propia.

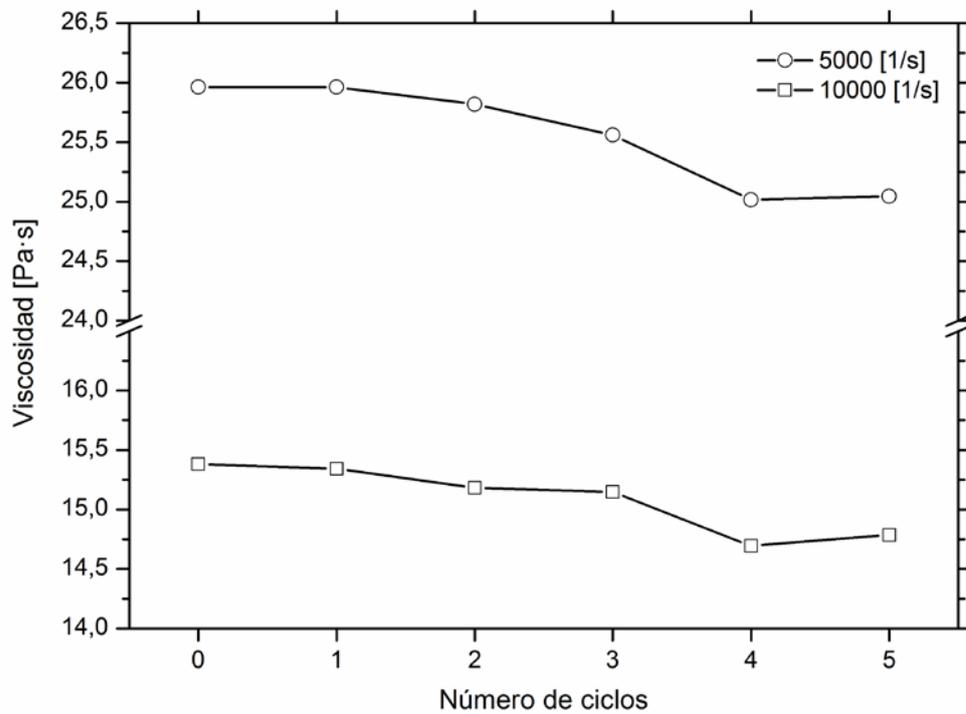


Figura 5. Viscosidad del material virgen y sus reprocesados a velocidades de cizalla 5000 y 10000 s⁻¹. Fuente: Elaboración propia.

La viscosidad es una propiedad extremadamente sensible a la variación del peso molecular. Este comportamiento de caída de la viscosidad es debida a la degradación del material (rotura de las cadenas de los polímeros que se hacen más cortas), al ser reprocesado (extrusionado y peletizado) repetidamente. Un resultado parecido ya lo obtuvo Santana [2] al reprocesar el HIPS. La viscosidad de HIPS baja conforme se realizan los reprocesados, aunque los datos finales no son comparables ya que utilizó un reómetro de platos a 200°C. El estudio de la velocidad de cizalla en el intervalo entre 5000 s⁻¹ y 10000 s⁻¹ tiene suma importancia, ya que durante en el proceso de inyección, el plástico alcanza estos valores [4]. En la figura 5 se puede observar la caída de viscosidad para esta velocidades de cizalla con forme el material es reprocesado.

2. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE PB Y SEBS SOBRE LAS PROPIEDADES DEL HIPS DEGRADADO.

Análisis de las propiedades mecánicas.

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

Nuestro estudio va un paso más allá y hace comparaciones entre el PB y SEBS con diferentes porcentajes en peso (1, 2, 4, y 8%).

Para ambos compuestos, PB y SEBS, la evaluación de los valores de las diferentes propiedades mecánicas, resistencia a la tracción (Figura 6), el alargamiento a la rotura (Figura 7) y Resistencia al impacto (Figura 8) es muy similar, con la ductilidad de la mezcla cada vez mayor en función de la PB o el contenido de SEBS. En primer lugar, resistencia a la tensión disminuye gradualmente hasta alcanzar valores más cercanos a los de HIPS virgen con un contenido de 8%.

En contraste, la adición de SEBS y PB causa el efecto opuesto en alargamiento a la rotura, donde en este caso, los valores aumentan de manera significativa, incluso con porcentajes relativamente bajos, superando las propiedades iniciales de las caderas virgen con 1% de PB y el 2% de la SEBS.

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

Este mismo comportamiento ya lo obtuvo Tasdemir [13] al mezclar pequeñas cantidades de SIS con una mezcla de ABS/PC y al mezclar SBS también con mezclas de ABS/PC. El SIS y el SBS tiene propiedades muy parecidas al SEBS. También 15 obtuvo el mismo resultado con su estudio de incorporar 5,6 y 7% de SEBS a una mezcla de PP/HIPS.

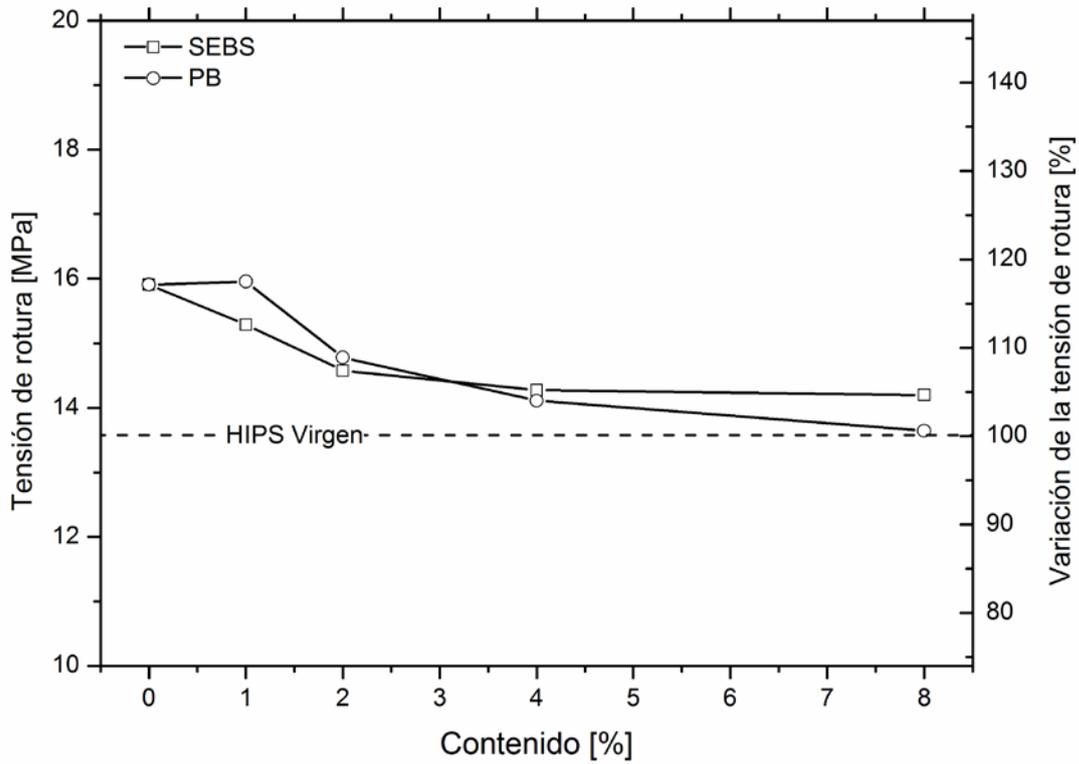


Figura 6. Tensión de rotura. Fuente: Elaboración propia.

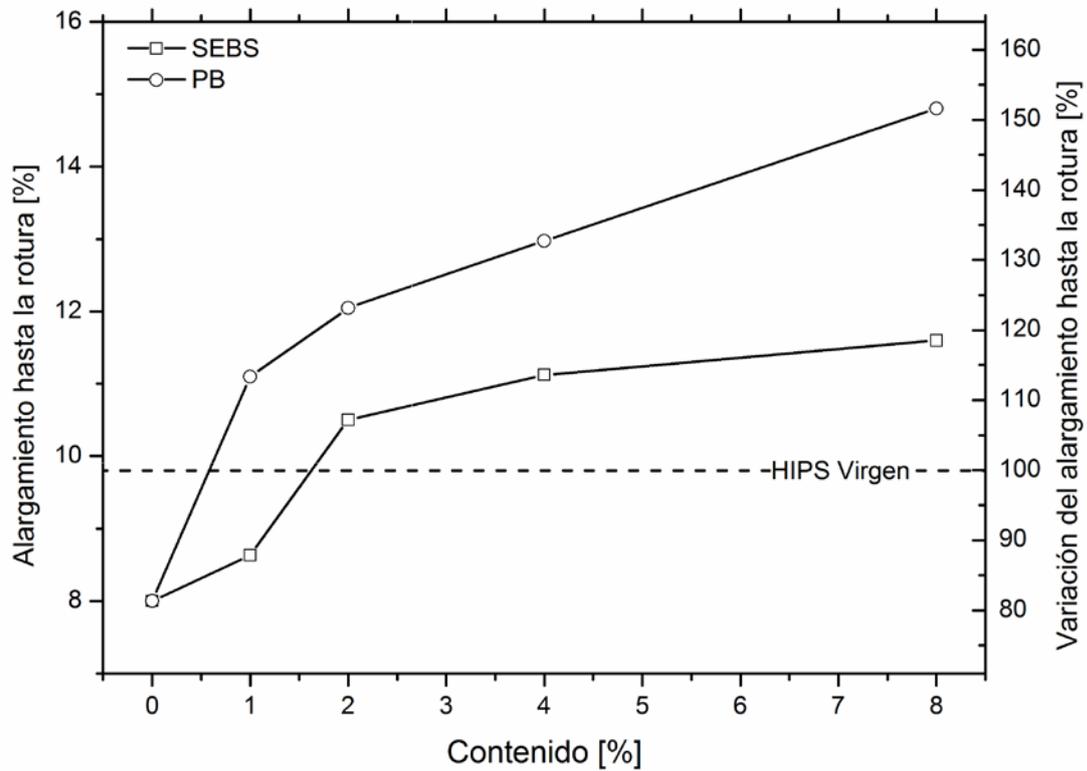


Figura 7. Alargamiento hasta la rotura. Fuente: Elaboración propia.

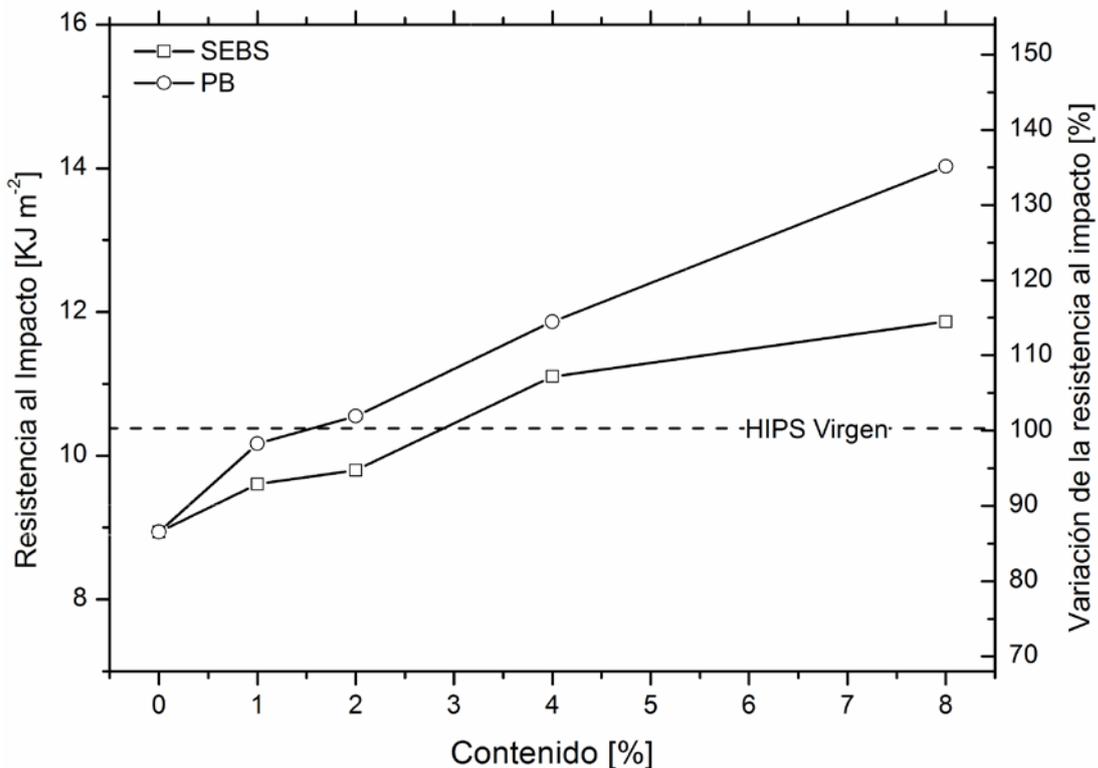


Figura 8. Resistencia al Impacto. Fuente: Elaboración propia.

Análisis de las propiedades reológicas.

En la tabla 2 aparecen los valores del modelo de Cross WLF y la viscosidad del material con velocidad de cizalla nula.

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

La variación del valor de τ^* disminuye con respecto a R5. Todas las mezclas de PB tienen valores parecidos y muy cercanos al del material virgen. Este comportamiento provoca que se desplace hacia la izquierda la curva de la viscosidad de todas las mezclas, originando una ligera disminución de la viscosidad. Con respecto a las mezclas con SEBS, también todos los valores son semejantes y no se observa ninguna tendencia. Se podría destacar que para las mezclas del 1% y del 8% de SEBS este valor se iguala al del material virgen, mientras que para las mezclas de 2% y 4% el valor se asemeja más al R5, pero las variaciones son muy ligeras

Material	n [-]	τ^* [Pa]	D_1 [Pa·s]	D_2 [°C]	D_3 [K/Pa]	A_1 [-]	\tilde{A}_2 [K]	η_0 [Pa/s]
V	0,2244	50854	$1,2780 \cdot 10^{13}$	359,15	0	31,9624	51,6	771,5
R5	0,2161	53724	$9,4113 \cdot 10^{14}$	359,15	0	38,0400	51,6	647,5
R5+1%PB	0,2145	51683	764,1	359,15	0	0,11285	51,6	699,4
R5+2%PB	0,2239	50663	428,6	359,15	0	-0,5858	51,6	656,0
R5+4%PB	0,2184	50382	605,0	359,15	0	-0,0855	51,6	644,3
R5+8%PB	0,2204	51274	$1,314 \cdot 10^{14}$	359,15	0	35,3877	51,6	637,4
R5+1%SEBS	0,2452	49640	$1,6399 \cdot 10^{14}$	359,15	0	36,0268	51,6	496,7
R5+2%SEBS	0,2346	53542	$7,2883 \cdot 10^{13}$	359,15	0	35,0449	51,6	454,8
R5+4%SEBS	0,2240	52229	$3,6119 \cdot 10^{13}$	359,15	0	33,9803	51,6	493,6
R5+8%SEBS	0,2416	47335	$2,6218 \cdot 10^{13}$	359,15	0	33,6123	51,6	469,8

Tabla 2. Parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF y viscosidades con velocidad de cizalla nula. Fuente: Elaboración propia.

La variación del valor de η_0 , se ha calculado con la ecuación de Williams-Landel-Ferry ecuación (1). La adhesión de PB sobre el HIPS degradado (R5) provoca una ligerísima caída de este valor, pero todos se asemejan al de R5. Con respecto a las mezclas con SEBS se observa todo lo contrario, primero, una fuerte caída de este valor para todas las mezclas con respecto al material R5 y al virgen y segundo que no afecta la diferencia de porcentaje de SEBS, ya que todas las mezclas tienen el mismo valor de viscosidad a velocidad de cizalla nula.

η_0 , al igual que se observaba para el material virgen y reprocesados, es el factor determinante al calcular las curvas de viscosidad. Hace que la viscosidad de la mezclas al 1% de PB sea algo superior al resto de mezclas con PB que se comportan de forma similar. Esto se puede ver en la Figura 9, gráfica de viscosidad. Con respecto a las mezclas con SEBS el comportamiento de las cuatro mezclas es similar a bajas velocidades de cizalla de, 0 a 200 s^{-1} . La viscosidad es menor que la del V o R5 (influenciado por el valor de η_0) y con forme aumenta la velocidad de cizalla esta diferencia disminuye (influenciado por n que hace que disminuya la pendiente). Esto se puede ver en la Figura 10.

Nuevamente se ha realizado el estudio de la velocidad de cizalla en el intervalo entre 5000 s^{-1} y 10000 s^{-1} . En la Figura 11 se puede observar que la adhesión del 1% y 2% con ambos materiales al R5 no afecta prácticamente a la viscosidad, mientras

que para las mezclas de 4% y 8% la disminuyen. También se puede observar que con el SEBS la caída es más notoria (hasta el 6,2%) que con el PB (4,4%).

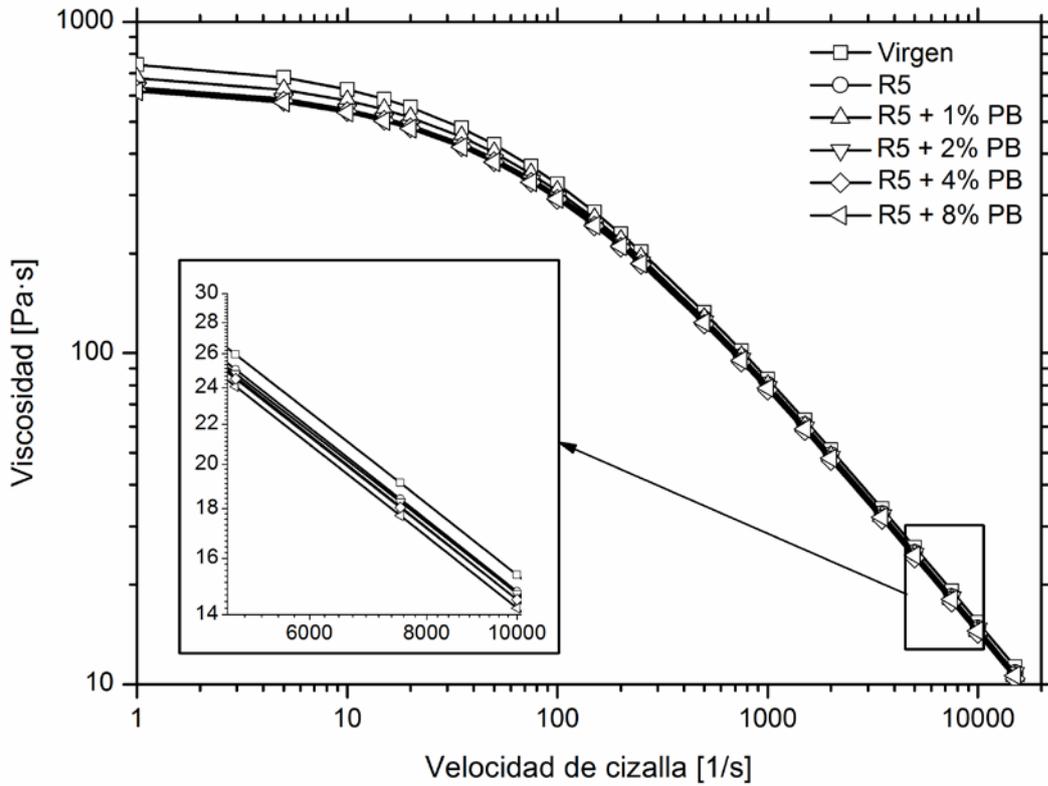


Figura 9. Viscosidad de R5 y sus mezclas con PB. Fuente: Elaboración propia.

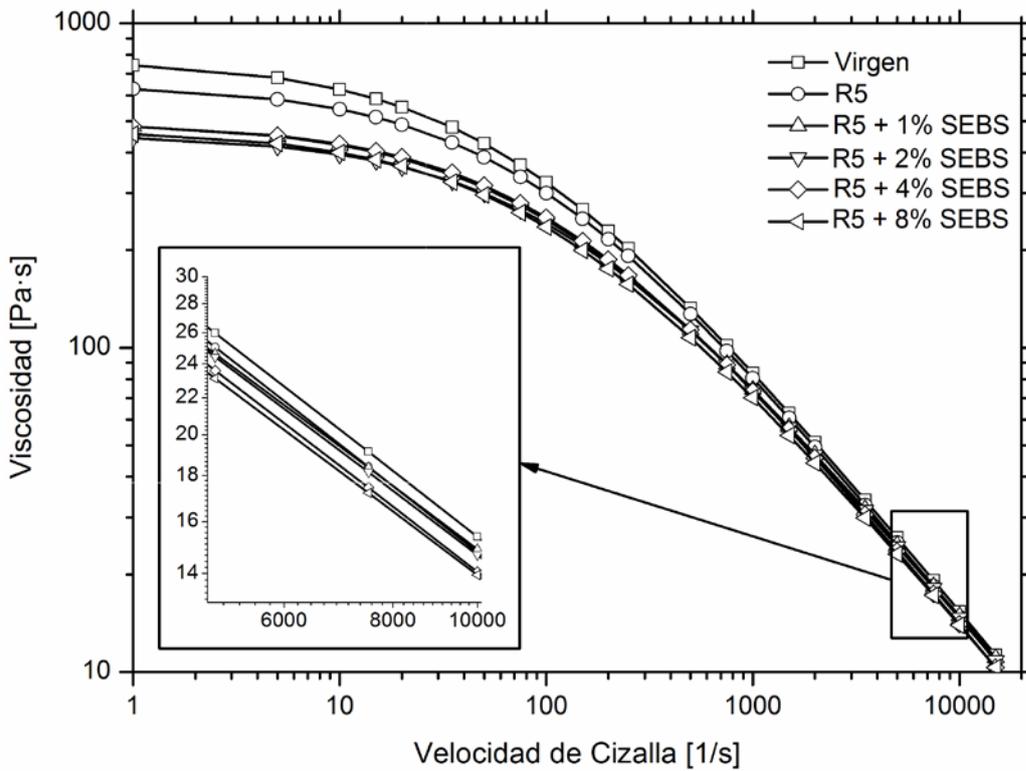


Figura 10. Viscosidad de R5 y sus mezclas con SEBS. Fuente: Elaboración propia.

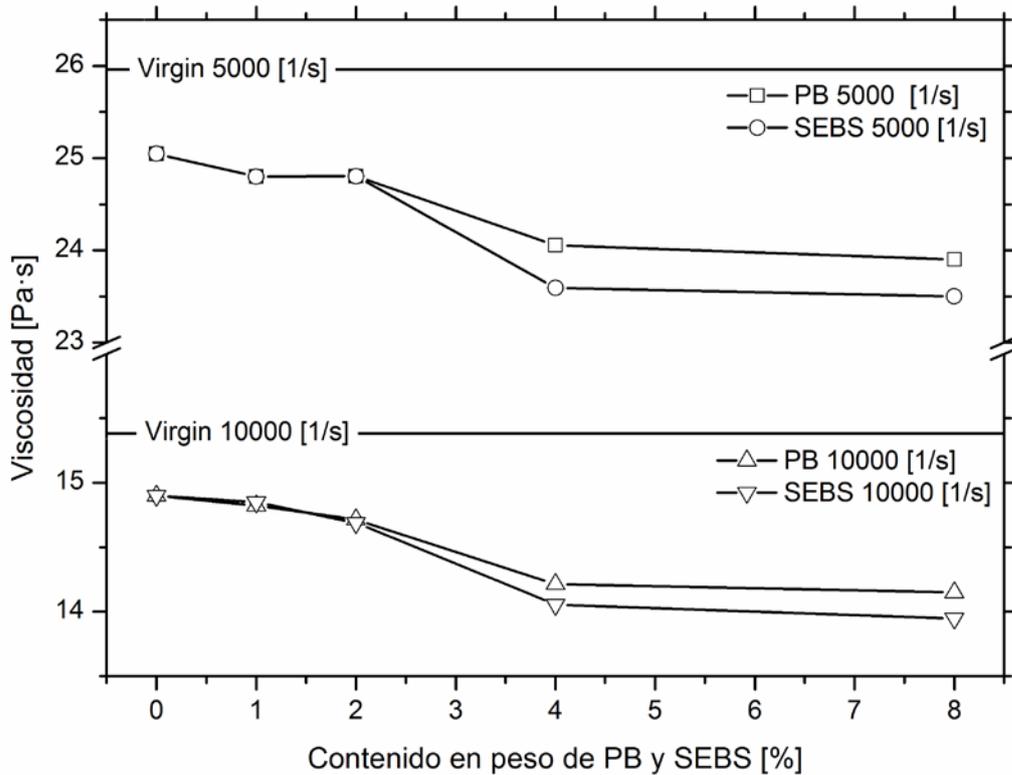


Figura 11. Viscosidad de R5 y sus mezclas con SEBS y PB a 5000 y 10000 s^{-1} . Fuente: Elaboración propia.

CONCLUSIONES

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

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

El reprocesado de la mezcla de HISP con SEBS baja la viscosidad. Esto conlleva que sea más fácil de inyectar en un molde, pero puede ser que al ser más fluido se obtenga piezas defectuosas (aparición de rebabas).

Como lo que se pretende es que tenga la misma viscosidad que el material virgen la solución es reducir la temperatura de inyección de 230ºC a 225ºC. Así pues, se logra un menor consumo de energía (por consiguiente, menor impacto en el medio ambiente) y una óptima reutilización del material reprocesado en lugar del virgen, complementando la disminución del impacto medioambiental.

REFERENCIAS

- [1] **SU, K. H., LIN, J. H. AND LIN, C. C.** Journal of Materials Processing Technology. Nº 192 (2007) p. 532-538.
- [2] **SANTANA, R. C. AND MANRICH, S.**Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. Nº18 (2002) p.99-108.
- [3] **SORIANO, F., MORALES, G. and DE LEON, R. D.**Polymer Engineering and Science. Nº 46(2006) p. 1698-1705.
- [4] **NAVARRO, R., FERRÁNDIZ, S., LOPEZ, J. and SEGUI, V. J.**Journal of Materials Processing Technology, nº 195(2008) p. 110-116.
- [5] **PEYDRO M.A., SELLES M.A., JUÁREZ D. and PARRÉS F.** 3c Tecnología, nº1(2012) p.33-47. Disponible en web:<<http://www.3ciencias.com/revistas/revista/numero-1-2/>>.
- [6] **CROSS, M. M.** Journal of Colloid Science Nº20 (1965)p. 417-437.
- [7] **WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F. AND FERRY, J. D.** Journal of the American Chemical Society, Nº 77(1955) p. 3701-3707.
- [8] **REIG, M. J., SEGUÍ, V. J., FERRÁNDIZ, S. and ZAMANILLO, J. D.** Journal of Polymer Engineering, Nº27(2007) p. 29-54.
- [9] **REIG, M. J., SEGUÍ, V. J. and ZAMANILLO, J. D.** Journal of Polymer Engineering, Nº 25(2005) p. 435-457.
- [10] **BORONAT, T., SEGUÍ, V. J., PEYDRÓ, M. A. AND REIG, M. J.** Journal of Materials Processing Technology, Nº209(2009) p.2735-2745.
- [11] **KALFOGLOU, N. K. AND CHAFFEY, C. E.** Polymer Engineering and Science. Nº19, (1979) p. 552-557.
- [12] **MICHAELI, W., HÖCKER, H., BERGHAUS, U., HEIDEMEYER, P., KLEE, D., GÜNZEL, R. AND RATHMER, P.** Plastverarbeiter. Nº 41(1990) p. 102-111.
- [13] **TASDEMIR, M. AND KARATOP, S.** Journal of Applied Polymer Science. Nº101(2006) p. 559-566.