

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

**Estudio y modelización de la
procesabilidad mediante moldeo por
inyección de materiales termoplásticos
reciclados**

Autor:

Teodomiro Boronat Vitoria

Dirigida por:

Dr. Miguel Jorge Reig Pérez
Dr. Vicente Jesús Seguí Llinares

**A M^a Eugenia
y mi hijo Teo**

Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Miguel Reig y al Dr. Jesús Seguí por su magnífica labor como directores de este trabajo y por la paciencia que han demostrado.

A mi compañeros del área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Lourdes, Rafa, Octavio y en especial a mi amigo David por sus consejos e inestimable 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.

A M^a Eugenia y a mi hijo Teo por el tiempo que les he robado.

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

«Estudio y modelización de la procesabilidad mediante moldeo por inyección de materiales termoplásticos reciclados»

Resumen

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

Por otra parte, los materiales poliméricos reutilizados, procedentes de los desechos de producción como bebederos y canales de alimentación, representan una importante fuente de materias primas que pueden ser aprovechadas para la obtención de productos con calidades aceptables y con costes inferiores a los convencionales. Al beneficio económico que supone la reutilización de los desperdicios de inyección hay que sumar el ahorro que supone no realizar la gestión de residuos y el beneficio medioambiental consecuente.

En la actualidad se mezclan polímeros para conseguir un nuevo material que combine las características de los materiales de partida. El principal problema que presenta esta práctica es que se desconocen las características del material resultante hasta que se ha realizado la mezcla y se ha caracterizado.

Aglutinando los dos aspectos anteriores, la presente tesis tiene como objetivo la determinación de la influencia de las condiciones de procesado sobre las características reológicas del ABS, además se proponen dos modelos matemáticos, uno que permite determinar la viscosidad de un ABS reprocesado por inyección en función de las condiciones en las que ha sido procesado. El segundo modelo determina los parámetros que definen la viscosidad de una mezcla a partir de los parámetros de viscosidad de los materiales de partida.

Para la realización de este estudio se han realizado reprocesados consecutivos de dos grados de ABS con diferentes índices de fluidez para simular los procesos de reutilización. De esta manera se dispone de todo el historial de procesado y se puede cuantificar más fácilmente las consecuencias de la degradación del material.

El objetivo principal de la presente investigación es determinar y cuantificar los efectos de la temperatura, velocidad de cizalla y viscosidad del material de partida sobre la viscosidad a altas velocidades de cizalla.

«Estudi i modelització de la processabilitat del moldeig per injecció de materials termoplàstics reciclats»

Resum

El procés d'injecció és un procés de conformat dels materials polimèrics termoplàstics que, en l'actualitat, presenta una notable importància econòmica i tecnològica, el seu estudi ha suposat multitud d'investigacions relacionades amb la determinació de condicions òptimes de procés.

D'altra banda, els materials polimèrics reutilitzats, procedents dels rebutjos de producció com a abeuradors i canals d'alimentació, representen una important font de matèries primeres que poden ser aprofitades per a l'obtenció de productes amb qualitats acceptables i amb costos inferiors als convencionals. Al benefici econòmic que suposa la reutilització dels rebutjos d'injecció cal sumar l'estalvi que suposa no realitzar la gestió de residus i el benefici mediambiental conseqüent.

En l'actualitat es mesclen polímers per a aconseguir un nou material que combine les característiques dels materials de partida. El principal problema que presenta esta pràctica és que es desconeixen les característiques del material resultant fins que s'ha realitzat la mescla i s'ha caracteritzat.

Aglutinant els dos aspectes anteriors, la present tesi té com a objectiu la determinació de la influència de les condicions de processat sobre les característiques reològiques de l'ABS, a més es proposen dos models matemàtics, un que permet determinar la viscositat d'un ABS reprocessat per injecció en funció de les condicions en què ha sigut processat. El segon model determina els paràmetres que definixen la viscositat d'un blend a partir dels paràmetres de viscositat dels materials de partida.

Per a la realització d'este estudi s'han realitzat reprocessats consecutius de dos graus d'ABS amb diferents índexs de fluïdesa per a simular els processos de reutilització. D'esta manera es disposa de tot l'historial de processat i es pot quantificar més fàcilment les conseqüències de la degradació del material.

L'objectiu principal de la present investigació és determinar i quantificar els efectes de la temperatura, velocitat de cisalla i viscositat del material de partida sobre la viscositat a altes velocitats de cisalla.

«Study and modeling of injection molding processability using recycled thermoplastics»

Abstract

The injection molding process is a conformation process of thermoplastic polymeric material that at present, has a great economic and technologic significance. Its study has supposed a lot of research task related with the determination of optimal process conditions.

By the other hand, the recycled polymeric materials obtained from injection waste material such as sprues and runners are an important source of prime materials that can be used for obtaining products with good quality and lower costs in comparison convectional products. To the economical benefit assumed by the reutilization of injection waste material has to be added the savings of avoiding the waste management with the subsequent environmental benefit.

Nowadays polymers are blended in order to obtain a new material that combine physical characteristics of virgin materials. Physical characteristics of materials made by this composition are more desirable than the same physical characteristics of virgin materials. Characteristics of blended material are unknown until mix has been done and characterized.

The aim of this work is to determine the influence of the processing conditions over ABS rheological characteristics, in addition two mathematical approaches have been proposed. The first one can predict the viscosity of an ABS reprocessed by injection in function of the conditions that have been applied in the processing. The second model can determine the parameters that define the viscosity of a blend from the viscosity parameters of the original polymers.

Consecutive injection process of two ABS grades with different melt flow index has been used to simulate the reprocessing in a laboratory environment. Thus, all processing history data are available and consequences of degradation are quantified easily.

The objectives of this investigation are to determine and quantify the effects of the thermal and shear rate history on the viscosity at high shear rates.

Índice de contenidos

I. INTRODUCCIÓN	17
1. Estudio y análisis del moldeo por inyección de materiales poliméricos termoplásticos...	19
2. Reutilización y reprocesado de los residuos termoplásticos.	28
3. Características de los polímeros de ABS.	32
3.1. Introducción.....	32
3.2. Estructura de los polímeros de ABS.....	33
3.3. Modificación del comportamiento del ABS.	39
3.4. Aplicaciones del ABS.	42
4. Estudio bibliográfico.....	45
4.1. Fuentes de información consultadas.....	45
4.2. Funciones de búsqueda.....	46
4.3. Estudio estadístico por año de publicación.....	48
4.4. Estudio estadístico por tipo de publicación.....	49
II. OBJETIVOS	53
1. Objetivos.....	55
2. Planificación de la investigación.....	57
III. MATERIALES, EQUIPOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS	63
1. Materiales.....	65
1.1. Materiales experimentales.....	65
1.2. Materiales de validación.....	68
2. Equipos utilizados.....	70
2.1. Molino de cuchillas.....	70
2.2. Estufa para el secado de la granza.....	70
2.3. Máquina de inyección.....	71
2.4. Equipo calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	77

2.5.	Plastómetro para cálculo de índice de fluidez (MFI).....	80
2.6.	Reómetro capilar.....	83
3.	Técnicas y determinaciones. Procedimientos operativos.....	87
3.1.	Triturado de las piezas inyectadas con molino.....	87
3.2.	Secado de la granza.....	87
3.3.	Proceso de inyección.....	87
3.4.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	87
3.5.	Determinación del índice de fluidez (MFI).....	90
3.6.	Determinación de la viscosidad con un reómetro capilar.....	92
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	95
1.	Diseño de experimentos.....	97
1.1.	Planificación de los experimentos.....	97
2.	Modelización reológica utilizada y metodología de evaluación.....	107
2.1.	Modelo de evaluación del comportamiento reológico.....	107
2.2.	Determinación de parámetros independientes del modelo de Cross-WLF.....	112
3.	Caracterización de los materiales vírgenes.....	115
3.1.	Materiales experimentales.....	115
3.2.	Materiales de validación.....	133
4.	Proceso de inyección.....	136
4.1.	Ajuste del equipo de inyección.....	136
4.2.	Simulación del proceso de inyección.....	141
4.3.	Resultados de inyección.....	142
5.	Caracterización reológica de los reprocesados de ABS.....	153
6.	Análisis del comportamiento reológico de los reprocesados de ABS.....	161
6.1.	Análisis de los resultados del diseño de experimentos.....	163
7.	Modelización matemática.....	192

7.1. Modelo matemático para la determinación de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF de un polímero tras ser inyectado.	192
7.2. Modelo matemático para la determinación de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF de una mezcla miscible.	201
V. CONCLUSIONES	211
VI. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS	217
VII. REFERENCIAS	221
VIII. APÉNDICES	231
1. Índice de abreviaturas.....	233
2. Índice de figuras.....	237
3. Índice de tablas.....	242

I. INTRODUCCIÓN

1. Estudio y análisis del moldeo por inyección de materiales poliméricos termoplásticos.

Los plásticos han registrado, durante los últimos 60 años, un desarrollo sin igual. En Europa occidental se produce en la actualidad un volumen mayor de plásticos que de acero. Desde 1950 su crecimiento ha sido continuo y de forma exponencial. El principal factor que ha impulsado su crecimiento es, sin duda, 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; es por ello que el crecimiento en el uso de los plásticos se ha producido sobre todo en productos de consumo. Entre todos los procesos de transformación destaca el proceso de inyección, que gracias a ciclos rápidos de producción y a la consecución de productos terminados a la salida de máquina, está permitiendo que los materiales poliméricos estén reemplazando a metales, maderas, vidrios, resolviendo necesidades del avance tecnológico.

La importancia del proceso de inyección ha provocado que numerosos estudios y trabajos experimentales hayan investigado la influencia de los parámetros de proceso sobre las propiedades de las piezas y sobre la defectología de las mismas. Entre ellos cabe reseñar los siguientes estudios, en tanto en cuanto relacionan directamente determinados parámetros de proceso con respecto a ciertos efectos que constatan sobre las piezas inyectadas.

Cox y Mentzer ([1] *Cox and Mentzer, 1986*) han estudiado la influencia directa que la velocidad de inyección provoca en 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.

Por su parte, Varela, Kamal y Patterson ([2] *Varela et al., 1995*; [3] *Varela et al., 1996*; [4] *Kamal et al., 1999*) han desarrollado una metodología basada en la evaluación directa de la presión en un punto y temperaturas en superficie, en un conjunto de varios puntos de la cavidad mediante un grupo de sensores, para determinar la temperatura promedio ponderada del polímero y la curva descrita por esta durante el enfriamiento del material. Asimismo, introducen una metodología indirecta de evaluación del peso final de pieza mediante la evaluación continua, a través de una serie de ciclos de inyección, del pico de presión en cavidad junto con las curvas de enfriamiento.

Bushko y Stokes ([5] *Bushko and Stokes, 1995*) desarrollan un modelo para cuantificar las interacciones de diversos parámetros como 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 y Bevis ([6] *Kalay and Bevis, 1997*) relacionan las condiciones de procesado con las propiedades físicas de las piezas obtenidas. En este estudio se describen los métodos y condiciones de procesado utilizados en el proceso de inyección, junto con los resultados de propiedades mecánicas obtenidas. Se concluye que controlando los parámetros de proceso se puede controlar la rigidez de la pieza obtenida si tener pérdidas de resistencia.

Bigerelle ([7] *Bigerelle et al., 2008*) caracteriza la influencia de cuatro parámetros de proceso sobre la rugosidad de las piezas finales obtenidas por inyección. Se utiliza la rugosidad como parámetro de control ya que habitualmente es un parámetro que se emplea para garantizar la funcionalidad e integridad de una superficie.

Dichos estudios ponen de manifiesto como la determinación de los valores más adecuados de los parámetros de proceso para la obtención de unas determinadas características o propiedades de la pieza inyectada, no puede ser determinada de forma genérica y continua siendo labor propia de personal experimentado, cuyos conocimientos prácticos sobre el proceso (“know-how”) permiten simplificar las tareas de puesta a punto y de inicio de la producción.

El empleo de modelos matemáticos ha supuesto una buena aproximación para la resolución de casos sencillos, ligados normalmente a geometrías de molde muy simples, pero se han mostrado muy limitados cuando se han considerado geometrías convencionales o complejas.

Kamal y Kenig ([8] *Kamal and Kenig, 1972*) introducen un modelo matemático, basado en la conjunción de las ecuaciones de continuidad, cantidad de movimiento y energía en fluidos. Dicha aproximación determina con gran fiabilidad el comportamiento del material durante las tres fases del ciclo de inyección, para su aplicación sobre geometrías básicas no complejas.

Wu, Huang y Gogos ([9] *Wu et al., 1974*) aprovechan las citadas expresiones de las ecuaciones de continuidad, cantidad de movimiento y energía para, junto a la consideración del modelo exponencial de comportamiento reológico del material, evaluar el llenado de una geometría circular inyectada en su centro.

Williams y Lord ([10] *Williams and Lord, 1975*) aplican el método de diferencias finitas para desarrollar un modelo matemático de determinación del flujo en canales circulares, evaluando parámetros físicos como la distribución de temperaturas, presiones y velocidades que se desarrollan en dicho canal.

Stevenson ([11] *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 el caso particular de una geometría en forma de disco y de espesor constante, manteniendo la consideración del modelo reológico exponencial del material.

Estas geometrías simples no responden en ningún caso a la complejidad inherente que las piezas inyectadas pueden adoptar en cualquier caso.

Con la introducción de modelos de simulación numéricos se ha superado el inconveniente que impone la variabilidad de la geometría de la pieza inyectada y ha permitido el desarrollo de paquetes informáticos que permiten evaluar las condiciones de inyección a partir de parámetros básicos iniciales.

Hieber, Shen, Socha y Wang ([12] *Hieber and Shen, 1980*; [13] *Hieber et al., 1983*; [14] *Shen, 1984*; [15] *Wang et al., 1986*; [16] *Wang et al., 1988*) son pioneros en el campo de los modelos de simulación numéricos mediante la introducción de una formulación que permite la simulación del proceso de llenado de la cavidad, considerando geometrías arbitrarias de pequeño espesor (en relación con las dimensiones espaciales de la pieza), empleando para ello el método de elementos finitos y de diferencias finitas.

Como consecuencia de la ampliación de dicha formulación ([17] *Hieber and Wang, 1990*; [18] *Ni and Wang, 1993*; [19] *Wang and Hieber, 1988*) a la simulación del proceso en las fases de compactación y enfriamiento del material, y a la evaluación de la contracción y deformación final de pieza, se abre la posibilidad a la implementación de dicha metodología de evaluación mediante herramientas informáticas ([20] *Kennedy, 1995*; [21] *Tucker, 1989*), cuyos resultados suponen una gran ayuda en la evaluación de las condiciones de proceso.

El auxilio de dichos paquetes informáticos ha facilitado la tarea en la búsqueda de información útil para el diseño de piezas, de moldes y las condiciones de proceso, pero presenta el inconveniente de requerir un número normalmente alto de simulaciones iterativas para localizar las condiciones de proceso óptimas o, en cualquier caso, más adecuadas. Este efecto se ve incrementado si se considera que los parámetros iniciales que requiere el proceso de simulación son numerosos y pueden tener amplios rangos de variación.

En este sentido, Patel y Mallick ([22] *Patel and Mallick, 1998*) desarrollan una metodología de minimización de defectos sobre pieza a través del uso de una serie de parámetros de simulación, asociando dichos parámetros como indicadores de cada defecto y tomando en consideración tan sólo dos variables de proceso: temperatura de inyección y temperatura del refrigerante.

Es importante reseñar cómo estos autores introducen el concepto de indicadores para la evaluación de una defectología determinada en el proceso de inyección, proponiendo la asociación entre ambos conceptos para que, con el uso de la simulación mediante ordenador (C-Mold), predeterminar el comportamiento de los citados indicadores antes de ejecutar la inyección de pieza.

Del mismo modo, se ofrece una perspectiva muy significativa y clarificadora del grado de influencia de los parámetros de proceso considerados (en este caso, sólo dos: temperatura de inyección y temperatura de refrigerante) en cada uno de los indicadores considerados.

No obstante, la asociación entre indicadores y efectos propuesta por dichos autores, aunque válida, puede ser mejorada al considerar otros criterios que impliquen otros parámetros de proceso obtenidos mediante simulación.

Turng y Peic ([23] *Turng and Peic, 2002*; [24] *Turng et al., 2002*), incidiendo en la necesidad de la obtención de un diseño óptimo del proceso a partir de los datos de simulación, efectúan una evaluación experimental de la contracción de pieza y curvas de presión con el objetivo de minimizar el tiempo total de ciclo; todo ello a través de un nuevo diseño optimizado de proceso.

La estructura de proceso propuesta por dichos autores supone un buen ejemplo de metodología de optimización que se ajusta al ciclo de: simulación → evaluación de resultados → optimización → reajuste de condiciones de partida → simulación. Dicho ciclo permite alcanzar un resultado óptimo en cuanto a condiciones de proceso se refiere, de forma que asume los desajustes que se consideran inaceptables durante la fase de procesado.

Sin embargo, la consideración de un objetivo único a optimizar implica los mismos inconvenientes que los señalados con Patel y Mallick ([22] *Patel and Mallick, 1998*), limitando las posibilidades de aplicación de la metodología indicada.

Por su parte, Nardin, Kuzman y Kampus ([25] *Nardin et al., 2002*) hacen uso de la simulación para evaluar la influencia de un conjunto de condiciones de proceso definidas para una geometría dada, determinando aquellas que minimizan el tiempo total de ciclo y el coste final de pieza.

Xie ([26] *Xie et al., 2005*) estudia qué parámetros afectan a la precisión de la etapa de llenado para que esta se realice de la manera más eficiente posible. En el estudio se clarifica que el desequilibrio de resultados obtenidos en la etapa de llenado está producido por una distribución de temperaturas asimétricas, como se observa en una sección transversal de los canales de llenado. La distribución de temperaturas está influenciada por el calor producido por la cizalla y por la refrigeración el canal.

Una técnica muy difundida y empleada en los análisis y estudios de control de calidad y de influencia de parámetros de fabricación en la obtención de productos, es el Diseño de Experimentos (D.O.E.). Esta técnica, que tiene una gran aceptación para la resolución de cuestiones relacionadas con el establecimiento de las condiciones de ensayo y evaluación experimentales, se ha mostrado como una de las alternativas que se han considerado para poder simplificar el inconveniente de la multitud de experimentos a realizar.

Ejemplo de ello lo constituyen Skourlis, Mohapatra y Chassapis ([27] *Skourlis et al., 1997*) que introducen el uso del diseño de experimentos a dos niveles de cinco variables de proceso (velocidad de inyección, temperatura de inyección, temperatura del refrigerante, presión de compactación y tiempo de enfriamiento) para la evaluación de un conjunto de características de pieza finales (módulo de elasticidad, resistencia a rotura y resistencia a impacto).

Patel y Mallick ([28] *Patel and Mallick, 1998*) demuestran como el uso de un diseño de experimentos estructurado sobre su metodología propuesta de minimización de defectos en pieza ([22] *Patel and Mallick, 1998*), permite predecir las condiciones críticas que provocan la aparición de defectos finales.

Dicha demostración, que amplía la cantidad de los parámetros de proceso inicialmente propuestos (2) a un abanico mayor (7), reafirma la conveniencia del uso de los indicadores para la valoración de efectos para su uso mediante simulación.

En cambio, la consideración de un análisis gráfico de curvas de nivel para la localización de las condiciones óptimas, la evaluación posterior de expresiones de regresión completas en las que se incluyen todas las variables de proceso consideradas, y, por último, la necesidad de introducir un criterio previo de condiciones de proceso de partida que se ajustan a un objetivo único de optimización, desvirtúa el resultado final ya que supone un inconveniente que no contempla la interacción con otros posibles objetivos de optimización.

Dentro de las técnicas D.O.E., se emplea con gran asiduidad la selección de parámetros mediante técnicas Taguchi cuyas principales aplicaciones y ventajas residen en, por un lado, permitir el descubrimiento de interacciones entre las distintas variables de proceso con tan sólo un pequeño número de experimentos, y, por otra parte, facilitar el diseño de experimentos de forma que exista un equilibrio entre las diferentes combinaciones de factores y que no exista un mayor peso de uno de ellos frente a los demás.

Bendel, Disney y otros ([29] *Bendell et al., 1989*) demuestran como un diseño D.O.E. desarrollado mediante técnicas Taguchi puede ser aplicado para la optimización del proceso de inyección, tomando en consideración siete variables de proceso.

Chang y Faison ([30] *Chang and Faison, 1999*; [31] *Chang and Faison, 2001*) evalúan el comportamiento de las características mecánicas de las líneas de soldadura que se generan durante el proceso de inyección. Este análisis se ha desarrollado mediante el uso de un diseño de experimentos estructurado según técnicas Taguchi para establecer la correlación existente con siete parámetros de proceso (temperaturas de inyección y refrigerante, presiones de inyección y compactación, tiempos de compactación y enfriamiento, y valor de contrapresión).

Yang y otros ([32] *Yang et al., 2008*) demuestran cómo se puede evaluar la influencia de los parámetros de proceso (temperatura de fusión, velocidad de cizalla y presión de inyección) sobre la contracción final de pieza y las pérdidas de masa mediante una estructuración del diseño de experimentos según técnicas Taguchi.

Por otra parte, Turng y Kharbas ([33] *Turng and Kharbas, 2003*) muestran la relación existente entre la resistencia de las líneas de soldadura generadas por el proceso de inyección a partir de parámetros de proceso como la temperatura de inyección, el volumen de inyección y la velocidad de inyección, haciendo uso de las técnicas Taguchi para el diseño de experimentos.

La fusión de los modelos de simulación numéricos computerizados (CAE – Computer Aided Engineering) y de las técnicas D.O.E. constituye, hoy por hoy, una gran herramienta de trabajo que permite resolver la problemática de la selección de las condiciones óptimas de proceso para la inyección de termoplásticos. Ello es principalmente beneficioso antes de pasar a la fase de fabricación de producto, ya que implica la minimización de tiempos y costes que supone la fase de puesta en marcha e inicio de producción.

Como ejemplo de esta aplicación se puede citar a Yeung y Lau ([34] *Yeung and Lau, 1996*) que, desde la perspectiva de la planificación de todas las fases de diseño de pieza y molde y de proceso, emplea un diseño D.O.E. según técnica Taguchi para evaluar, con el auxilio de la simulación por ordenador (C-Mold), la optimización de siete parámetros de proceso según criterios individuales de ajuste.

Asimismo, Huang y Tai ([35] *Huang and Tai, 2001*) combinan el uso de un software de simulación (C-Mold) y un diseño de experimentos definido mediante técnicas Taguchi para el estudio monográfico de las deformaciones producidas sobre las piezas inyectadas tomando cinco variables de proceso: tiempo de inyección, temperatura del refrigerante, dimensiones de la entrada de la cavidad, temperatura de inyección, y tiempo y presión de compactación.

No obstante el uso de las dos herramientas anteriormente citadas, la resolución de los problemas relacionados con la inyección sigue requiriendo un tercer apoyo para permitir la toma de decisiones en condiciones de máxima eficiencia.

A este respecto, se están empleando herramientas basadas en la aplicación de técnicas de Inteligencia Artificial, siendo una de las más consideradas las Redes Neuronales Artificiales (“Artificial Neural Networks [ANN]”), cuyo principal uso está enfocado al análisis y estudio de sistemas complejos. Estas aplicaciones, sin embargo, y debido a la complejidad que este sistema impone, están siendo enfocadas para el análisis de un efecto o variable de valoración únicos.

Una muestra de este uso la constituyen Lau, Wong y Pun ([36] *Lau et al., 1999*) que implementan esta técnica mediante un razonamiento de lógica difusa, para una evaluación del cambio a efectuar en las condiciones de proceso, de forma que se establece un control inteligente del proceso tomando en consideración un objetivo único basado en el control dimensional de pieza.

Kim, Shin, Han y Lee ([37] *Kim et al., 2000*) proponen una metodología de control de calidad de la pieza inyectada, en la que combinando un diseño factorial de diseño de experimentos y una red neuronal artificial evalúan la calidad final de pieza tomando como referencia la medición de parámetros de cavidad (presión y temperatura).

Fara, Rawabdeh, y Abu-al-nadi ([38] *Fara et al., 2001*) diseñan un sistema de red neuronal artificial que efectúa el control de sistema hidráulico de máquina junto con la evaluación del histórico de curvas de presión, para establecer el control de proceso que garantice un producto final adecuado.

Lau, Ning, Pun y Chin ([39] *Lau et al., 2001*) introducen una metodología de control dimensional de las piezas inyectadas aplicando un novedoso enfoque en el que, tomando como variables de entrada las dimensiones deseables de pieza y considerando como variables de salida las condiciones de proceso, aplican una red neuronal artificial capaz de aprender y correlacionar la dependencia entre ambos conjuntos de variables.

Por su parte, Min y Shin ([40] *Min and Shin, 2001*) ponen de manifiesto la relación entre contracción de pieza y las condiciones de proceso y hacen uso de las redes neuronales artificiales para efectuar un análisis de los resultados de simulación con la finalidad de determinar, dado un conjunto de ensayos de simulación, las condiciones óptimas que garantizan la menor contracción del material.

Lotti, Ueki y Bretas ([41] *Lotti et al., 2002*) de forma similar a los anteriores, efectúan una predicción de la contracción final de pieza mediante el empleo combinado de un software de simulación y la aplicación de un modelo no lineal evaluado a través del uso de una red neuronal artificial.

Kurtaran, Erzurumlu y Ozcelik ([42] *Kurtaran and Erzurumlu, 2006*; [43] *Kurtaran et al., 2005*) utilizan el diseño de experimentos junto a redes neuronales y a software de simulación por elementos finitos para minimizar las deformaciones por contracción de

la pieza. Utilizando las redes neuronales desarrollaron un modelo para predecir las contracciones empleando retroalimentación de la red neuronal y sirviéndose de los resultados del análisis por elementos finitos.

Por último, Chen ([44] *Chen et al., 2008*) integra el diseño de parámetros de Taguchi, la aplicación de redes neuronales backpropagation y las técnicas Davidon-Fletcher-Powell (DFP). Esta combinación de técnicas se utiliza para optimizar los ajustes de parámetros en el moldeo por inyección. Los resultados experimentales muestran que la aproximación de parámetros puede evitar los defectos inherentes de la aplicación de los procesos de prueba y error o de la aplicación de las técnicas Taguchi convencionales.

Otro enfoque que, actualmente, se está empleando para la toma de decisiones, sobre todo en el campo económico, es el uso de técnicas de optimización multicriterio y multiobjetivo. La búsqueda de resultados óptimos dado un conjunto de restricciones y un grupo de funciones objetivo a optimizar (máximo/mínimo), constituye un enfoque válido para localizar las condiciones óptimas de inyección dada una serie de condiciones exigidas tanto a la pieza final como al proceso.

Este tipo de técnicas es de aplicación relativamente reciente y en la actualidad está siendo empleada de forma cada vez más generalizada para el estudio del proceso de inyección de termoplásticos.

Seaman y Desrochers ([45] *Seaman et al., 1993*) introducen una metodología multiobjetivo para evaluar, tomando como variables de salida el tiempo de ciclo, la presencia de rebabas y la falta de llenado del molde, las condiciones de proceso que sean Pareto-óptimas y proporcionen un valor óptimo de conjunto.

Yao, Kim, Choi y Brown ([46] *Yao et al., 1999*) consideran la aplicación de las técnicas multicriterio tomando como objetivos a optimizar un conjunto de aspectos de calidad final de pieza (características de las líneas de soldadura, como aspecto fundamental) y de coste de la misma, mediante el auxilio de un sistema de simulación de condiciones de trabajo que ofrezca resultados evaluables de proceso.

Bikas, Pantelelis y Kanarachos ([47] *Bikas et al., 2002*) emplean una herramienta de simulación (NASPLAN) de forma que puede combinar tres optimizaciones numéricas diferentes para determinar la orientación del flujo del material, el tamaño óptimo de las entradas de cavidad y la introducción de condiciones de vacío en zonas de la cavidad para mejorar las características finales de contracción, deformación y rechupes de la pieza inyectada.

Por último, Hang y Wang ([48] *Hang and Wang, 2002*) hacen un uso combinado de herramientas de simulación, diseño de experimentos y utilización de técnicas multiobjetivo para establecer un control de calidad de pieza inyectada, empleando a su

vez un control neuronal artificial inverso que corrige las desviaciones de los parámetros de proceso ante las variaciones de las condiciones finales de la pieza.

Como consecuencia de estas tendencias, el estudio del proceso de inyección y de cada una de sus fases, dispone en la actualidad de un amplio conjunto de herramientas de análisis que permiten proponer distintas alternativas de estudio para determinar las condiciones idóneas de procesado de los materiales poliméricos. Estas herramientas, además, facilitan la definición y elaboración de modelos de comportamiento de los procesos y permiten determinar la correlación de características finales del producto con referencia a los parámetros de la transformación.

2. Reutilización y reprocesado de los residuos termoplásticos.

El consumo de polímeros se centra principalmente en unos pocos tipos de termoplásticos como el polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), poliestireno (PS) y policloruro de vinilo (PVC). Estos polímeros representan más del 70 % de los plásticos que se consumen en España y son los que se conocen con el nombre de termoplásticos de uso común, precisamente porque se procesan con relativa facilidad y se pueden encontrar en aplicaciones frecuentes sin excesiva responsabilidad.

La utilización masiva de los materiales poliméricos en la práctica totalidad de sectores, ha dado lugar a la aparición de gran cantidad de residuos plásticos que se acumulan en vertederos y otros lugares, y al planteamiento de iniciativas de reciclado. Si bien los polímeros representan el 8,6 % de los residuos sólidos urbanos (RSU) en peso, ocupan el 20-25 % del volumen de estos residuos ya que tienen densidades muy bajas en comparación con el resto de materiales presentes en los RSU. Entre estos residuos, los termoplásticos de uso común y, fundamentalmente el polietileno representan un porcentaje importante, de ahí la creciente importancia en el reciclado de polietilenos y otras poliolefinas. Ahora bien, los materiales poliméricos poco a poco van substituyendo a otros materiales tradicionales en numerosas aplicaciones, y su uso ya no solamente se limita a aplicaciones comunes sino que poco a poco van integrándose en sectores de elevado contenido técnico.

Estos sectores requieren materiales con mejores prestaciones de temperatura, estabilidad dimensional, resistencia mecánica, facilidad de procesado..., y ello ha llevado a las empresas productoras de materias primas, al desarrollo de nuevos materiales poliméricos capaces de satisfacer las exigencias técnicas de estos sectores de la ingeniería.

Estos polímeros, denominados con el nombre genérico de plásticos técnicos o de ingeniería, son capaces de competir e incluso substituir a otros materiales tradicionales. Ahora bien, sus excelentes prestaciones van ligadas a dificultad de procesado y elevado coste de materias primas.

El peso relativo de este grupo de materiales poliméricos, los plásticos técnicos, en los RSU va incrementándose progresivamente y, aunque está lejos de alcanzar los consumos de los plásticos de uso común, es importante tenerlos en cuenta ya que al tratarse de materiales de naturaleza técnica, son materiales que mantienen una excelente combinación de propiedades al final de su vida útil. Dentro de las

aplicaciones técnicas o ingenieriles, destaca la utilización de estos polímeros técnicos en el sector de la construcción, automoción, ocio/deporte y especialmente en el sector de aparatos eléctricos y electrónicos (AEE). Los avances tecnológicos que se producen en estos sectores son rápidos y muy dinámicos y facilitan la continua adquisición de equipos optimizados, desechando los que quedan obsoletos, generando de esta forma una gran cantidad de residuos.

Otro punto a considerar es el reciclado de los residuos generados por los diferentes sectores consumidores de materiales poliméricos. El reciclado de los plásticos de uso común, fundamentalmente derivados de poliolefinas y estirénicos, ha sido objeto de trabajo en los últimos años y, dado el volumen de estos residuos. Unido a una sencilla separación y procesado con máquinas convencionales, ha permitido el desarrollo de numerosas iniciativas dirigidas a su reciclado. Aún así, los ratios de reciclado, son relativamente bajos y la mayor proporción de estos residuos se acumulan en vertederos donde ocupan mucho volumen con poco peso, o bien se someten a procesos de incineración con o sin recuperación de energía.

En lo referente a los polímeros técnicos, el reciclado encuentra una serie de condicionantes. En primer lugar, dado que la utilización de los polímeros técnicos es considerablemente inferior a la de los de uso común, los residuos generados son considerablemente inferiores a estos. En segundo lugar, dada la naturaleza técnica de estos materiales, los procesos de transformación son más complejos y, en ocasiones, requieren maquinaria específica. Estas circunstancias limitan en gran medida el reciclado de estos materiales. Ahora bien, precisamente debido a su naturaleza técnica o ingenieril, se trata de materiales que al final de su ciclo de vida, mantienen un buen equilibrio de prestaciones, y es precisamente este aspecto el que ha planteado en los últimos años la posibilidad de reutilización/revalorización de los residuos plásticos generados por sectores tecnológicos como la automoción, construcción, eléctrico, electrónico, ...

Los plásticos técnicos utilizados en procesos de reciclado provienen una mayor parte de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Una vez los componentes de los equipos desechados han sido desmantelados y separados, uno de los métodos más habituales para tratar el material polimérico es el reciclado mecánico, ya que es un método tecnológicamente sencillo, económicamente muy ventajoso y además no presenta impacto medioambiental. Existen numerosos trabajos que lo aplican y realizan un posterior análisis desde varios puntos de vista del material triturado.

Brennan ([49] Brennan *et al.*, 2002) ha triturado el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) de monitores de ordenador y ha inyectado probetas de ensayo para simular el procedimiento típico de reciclaje. Tras este procesado la tensión de impacto del material se redujo y aumentó ligeramente la rigidez del material.

Feller y Bourmaud ([50] *Feller and Bourmaud, 2003*) han triturado residuos de policarbonato (PC) para caracterizar la degradación producida por reciclados sucesivos. En el estudio se caracteriza el material reciclado reológicamente, térmicamente y colorimétricamente. Los resultados muestran una disminución de masa molar como consecuencia del esfuerzo termomecánico que sufre el PC al ser reciclado.

Estos estudios pretenden determinar las modificaciones que sufre el material polimérico cuando es reciclado, para que se tengan en cuenta en el ajuste de condiciones de posteriores procesados y para determinar aplicaciones posteriores.

Al igual que Feller, otros autores han simulado múltiples ciclos de reciclado realizando reprocesados consecutivos y analizando posteriormente las características del material. Shyichuk ([51] *Shyichuk et al., 2006*) utilizó un procedimiento combinado de envejecimiento térmico junto a inyecciones sucesivas de Polipropileno (PP). La procesabilidad del material se mejoró y los parámetros mecánicos sufrieron pocas variaciones. En los diez ciclos realizados se observó que se producía un fenómeno de pérdida y posterior recuperación de los parámetros de resistencia, atribuido a la homogeneización del material durante los ciclos de reprocesado.

Por otro lado Bai ([52] *Bai et al., 2007*) estudió los cambios en las propiedades mecánicas tras ser reprocesado tanto el ABS como otras partículas presentes en residuos de carcasas de ordenador. Eguiazabal y Nazabal ([53] *Eguiazabal and Nazabal, 1990*) realizaron cinco ciclos de inyección consecutivos utilizando ABS. Durante la ejecución de este estudio se observó disminuciones leves de la resistencia al impacto, análisis de infrarrojos y mecánicos demostraron que los cambios de las propiedades eran debidos a la degradación de la fase butadieno del material.

En otro estudio Casale ([54] *Casale et al., 1975*) evaluó los efectos de las condiciones de reprocesado sobre las propiedades mecánicas variando las temperaturas y los tiempos de inyección. En este caso el material polimérico fue triturado e inyectado cinco veces. Tras esta práctica se concluyó que las propiedades mecánicas dependían de la temperatura de reprocesado. Por ejemplo, la tensión de rotura y el módulo de elasticidad aumentan con la temperatura, pero la tensión de impacto Izod disminuye. Estas propiedades mecánicas también aumentan con mayores tiempos de inyección.

Kim y Kang ([55] *Kim and Kang, 1995*) estudiaron la temperatura de transición vítrea tras extruir tres polímeros de ABS cinco veces. La temperatura de transición de la fase SAN no varió tras los reprocesados. Otras propiedades mecánicas como la resistencia a impacto, la resistencia a rotura y la dureza variaron ligeramente, pero la resistencia al impacto de todos los materiales disminuyó a causa de la degradación del componente butadieno del ABS.

Otros estudios trabajan con la degradación térmica tras su procesado y uso en residuos eléctricos y electrónicos, dentro del Grupo de Investigación de Procesado y Caracterización de Materiales Plásticos de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA), Balart y otros ([56] *Balart et al., 2005*) estudiaron la influencia de cada uno de los componentes del ABS. Zong ([57] *Zong et al., 2004*) también estudió la degradación térmica, pero en este caso de las mezclas de ABS/PC.

Desde un punto de vista industrial del reciclado y posterior reutilización, la pérdida de características y la adición de nuevas propiedades puede conseguirse mejorando los materiales poliméricos reciclados con mezclas.

Larsson y Bertilsson ([58] *Larsson and Bertilsson, 1995*) estudiaron las mezclas de ABS y PC reciclados en proporciones similares a la cantidad de residuos generados; esto implica mezclas con elevados contenidos de ABS ya que el ratio con que se generan estos residuos es del orden de 4:1 (ratio ABS:PC). Este tipo de mezclas, suele presentar un buen equilibrio de propiedades, aunque los procesos termo-oxidativos que experimenta la fase elastomérica del ABS contribuyen a una reducción de las propiedades de impacto, que se puede mejorar mediante la incorporación de algún modificador de impacto que incremente la interacción entre las diferentes fases de la mezcla.

García, del Grupo de Procesado y de Caracterización de Materiales Plásticos ([59] *García et al., 2007*) estudió la compatibilidad del ABS reciclado con PVC reciclado obtenido de recortes de tarjetas de crédito. En el estudio se concluyó que existe mayor compatibilidad y se obtienen mejores propiedades mecánicas combinando PVC con ABS virgen en lugar de reciclado, en cambio a nivel económico y medioambiental conviene utilizar reciclado.

Para mejorar la procesabilidad del ABS, Reig miembro del mismo grupo de investigación anteriormente citado ([60] *Reig et al., 2007*) combinó el ABS reciclado con PC virgen, y por último Eguiazabal y Nazabal ([53] *Eguiazabal and Nazabal, 1990*) también demostraron que las mezclas ABS/PC mejoran las características mecánicas.

3. Características de los polímeros de ABS.

3.1. Introducción.

El acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) pertenece a una familia muy extensa y versátil de materiales poliméricos termoplásticos derivados del poliestireno (PS), que se obtiene por la combinación de tres monómeros distintos ([61] *Gnauck and Fründt, 1992*; [62] *Johnson and Hilton, 1988*).

- (A): Acrilonitrilo.
- (B): Butadieno.
- (S): Estireno.

Cada uno de los componentes que integran el ABS tiene una marcada finalidad en el copolímero:

- El acrilonitrilo contribuye de forma decisiva a un incremento de la resistencia química y de la dureza superficial.

- El componente estirénico contribuye a facilitar la procesabilidad de la mezcla, y aportar alta resistencia mecánica y alta rigidez para ser empleado como plástico técnico.

- El butadieno, componente elastomérico, contribuye de forma decisiva a incrementar la tenacidad y resistencia al impacto del sistema.

La obtención de estos copolímeros puede llevarse a cabo de diferentes técnicas de polimerización, dando lugar a materiales con características distintas. Por otro lado, las características del ABS presentan una elevada variabilidad en función de la proporción de los diferentes monómeros, pero de forma general se pueden considerar las siguientes propiedades:

- Alta resistencia mecánica y rigidez.
- Elevada dureza y resistencia al rayado.
- Elevada resistencia al impacto incluso a bajas temperaturas.
- Estabilidad dimensional elevada en un amplio rango de temperaturas.
- Escasa absorción de humedad.
- Buena resistencia química.

No obstante, la presencia de un componente elastomérico, polibutadieno, con mayor susceptibilidad por los fenómenos degradativos, acelera determinados procesos de degradación en contacto con agentes ambientales, de ahí que necesite la incorporación de determinados aditivos. Aunque los niveles de consumo de estos materiales se han disparado, y consecuentemente los precios se han visto rebajados considerablemente hasta situarse al nivel de los plásticos de uso común o commodities, suele considerarse como un plástico técnico o de ingeniería (Tabla I-1), tal y como corroboran los sectores de utilización de estos materiales: transporte, construcción, telecomunicaciones, ocio/deporte, aparatos eléctricos y electrónicos.

Tabla I-1 Clasificación de los termoplásticos según sus prestaciones.

Incidencia en los consumos totales (%)	Nivel de precio relativo	Prestaciones	Familias
Plásticos de uso común			
80	1-2	Prestaciones que responden a condiciones de ejercicio de no mucha responsabilidad y aceptables en un amplísimo espectro de aplicaciones. En general, son muy fáciles de transformar a temperaturas relativamente bajas.	PVC LDPE HDPE PP PS
Franja intermedia			
15	2-5	Prestaciones algo superiores respecto a los commodities o de particular interés para aplicaciones en las que una sola propiedad específica hace favorable su utilización.	PMMA Celulósicos SAN ABS ASA SMS
Plásticos técnicos			
<5	3,5-20	Cualidades mecánicas satisfactorias incluso a temperaturas elevadas. Su transformación es bastante compleja.	PA PET PBT PC PTFE POM PPO
Plásticos de altas prestaciones			
0,15	50-500	Elevadas prestaciones mecánicas y térmicas. Su transformación es extremadamente compleja. Su campo de aplicación es similar a los materiales compuestos, de los que en muchas ocasiones constituyen la matriz.	PI PEK PEEK LCP's PAI PES PEI

3.2. Estructura de los polímeros de ABS.

Los polímeros de ABS son sistemas bifásicos ([63] *Dominghaus, 1993*). Están constituidos por una fase matriz de SAN (copolímero de estireno-acrilonitrilo) en la

que se encuentran dispersas partículas de polibutadieno, a las que previamente se les ha injertado una capa de SAN en la superficie para mejorar la interacción y compatibilizar ambas fases.

La combinación de estos componentes produce un efecto sinérgico. Así, el grupo nitrilo [-C≡N], aporta resistencia química, el grupo bencénico aporta buena resistencia mecánica y el doble enlace del butadieno [-CH=CH-] aporta propiedades elastoméricas, fundamentalmente capacidad para absorber impactos (Figura I-1).

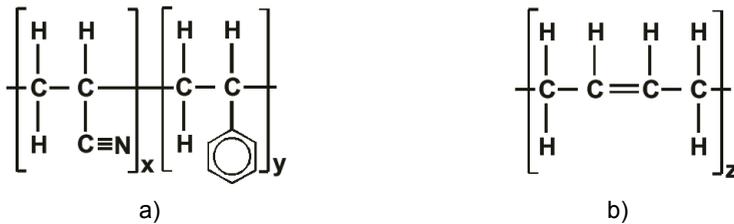


Figura I-1 Estructura de a) copolímero SAN y b) polibutadieno, empleados en la obtención de ABS.

La forma de obtener la estructura bifásica del ABS puede realizarse de dos formas distintas:

- Polimerización de injerto de estireno y acrilonitrilo sobre un látex de polibutadieno. El polímero de injerto resultante se mezcla con un látex de SAN, se coagula y se seca.
- El polímero de injerto y el polímero SAN se fabrican individualmente, se secan, se mezclan y se somete a un proceso de peletización o granceado.

3.2.1. Copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN).

La resistencia química del poliestireno (PS) es limitada, sobre todo en contacto con agentes de naturaleza orgánica. Sin embargo, su procesabilidad es relativamente sencilla. Por otro lado, el poli-acrilonitrilo (PAN) resulta ser un material de difícil procesabilidad, pero excelente resistencia a los agentes químicos. Los copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) se obtienen con la finalidad de conseguir un material con una buena procesabilidad y al mismo tiempo, buena resistencia a los agentes químicos y a la luz ([64] *Reithel, 1988*).

Los polímeros de SAN son copolímeros aleatorios o estadísticos que se obtienen mediante un proceso de copolimerización por adición de monómeros de estireno y acrilonitrilo en determinada proporción (Figura I-2). Los compuestos de SAN,

contienen habitualmente un 24 % en peso (aprox un 40 % en volumen) de acrilonitrilo. Ello se debe a que la composición de las mezclas de estireno y acrilonitrilo en una proporción 76/24 presentan un punto azeotrópico, de tal manera que tienen la misma concentración de acrilonitrilo en la mezcla de monómeros que en el copolímero estadístico. No obstante, el % de acrilonitrilo en los polímeros SAN puede variar entre un 15 % de AN en productos para envase y un 45 % en productos de ingeniería, pasando por un 20-24 % para bienes de consumo y otras aplicaciones de carácter general.

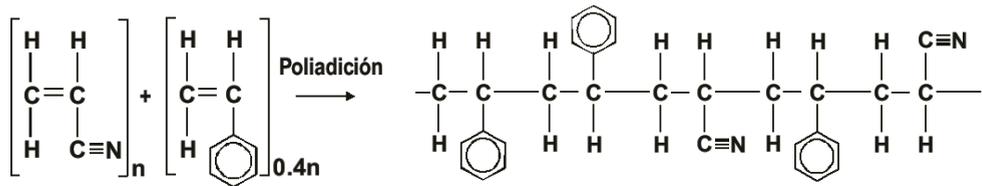


Figura I-2 Esquema de formación de cadenas lineales de SAN por reacción de poliadición.

En la fabricación de estos materiales se emplean diferentes procesos de polimerización que conducen a materiales con determinadas características:

- Polimerización en masa.

Se polimerizan los monómeros en estado de gas o líquido, añadiéndole iniciador. Los polímeros formados son de gran pureza y homogeneidad. El problema de este proceso reside en la evacuación del calor que se desprende durante la polimerización ya que las reacciones son fuertemente exotérmicas.

Otra dificultad, también común a los demás procesos, es conseguir la conversión completa de los monómeros en polímeros. Si se trabaja de forma discontinua, en bloques limitados, se obtiene una distribución de pesos moleculares bastante amplia, ya que el control térmico resulta bastante complicado. También puede trabajarse en continuo. En estas condiciones, el control térmico es más sencillo y se obtiene una distribución de grados de polimerización más estrecha, repercutiendo en mayor calidad del producto. En cuanto a inconvenientes destaca la utilización de equipos más sofisticados.

- Polimerización en suspensión.

Mediante un sistema de agitación potente se provoca una suspensión de gotas finas de los monómeros líquidos, insolubles en agua. La polimerización comienza con la adición de iniciadores solubles en los monómeros. Para evitar la aglomeración de las partículas de polímero formado, se añaden ciertas sustancias (coloides) que impiden dichos procesos.

Después del filtrado y secado, el polímero presenta un aspecto de polvo de granulometría gruesa o perlas. Por esta razón, este tipo de polimerización se llama también polimerización en perlas.

- Polimerización en emulsión.

En este tipo de polimerización intervienen productos que permiten emulsionar en el agua, partículas muy finas de monómeros insolubles en esta. Cuando se agregan iniciadores solubles en agua a esta mezcla (emulsión) el monómero reacciona dando lugar a partículas de polímero, que se halla disperso en forma de partículas pequeñas en el agua. Es posible controlar el peso molecular y el tamaño de las partículas obtenidas es bastante fino. El inconveniente es que el polímero resultante suele requerir limpieza y purificaciones adicionales.

Propiedades de los copolímeros SAN.

Las propiedades de los copolímeros SAN están sujetas en gran medida a la proporción de cada uno de los componentes. De forma general son materiales que presentan el siguiente comportamiento con respecto al poliestireno homopolímero, material del que derivan y superan en cuanto a prestaciones ([63] *Dominghaus, 1993*):

- Mayor rigidez, dureza y resistencia al rayado.
- Mayor resistencia a los cambios de temperatura, el % PAN incrementa la Tg del copolímero hasta situarla entre 95-105 °C, incrementado así la estabilidad dimensional del material.
- Mayor tenacidad.
- Mayor resistencia a agentes químicos, sobre todo a aceites, grasas y vapores.
- Mejor comportamiento frente a la fractura bajo tensiones, como consecuencia de la buena resistencia química.

No obstante, algunas características empeoran con respecto al PS:

- Peores propiedades eléctricas.
- Mayor absorción de humedad.
- Coloración amarillenta del material, lo cual obliga al empleo de colorantes azules para contrarrestar este efecto.

3.2.2. Elastómeros de polibutadieno (PB).

El butadieno pertenece a un grupo de materiales poliméricos con excelentes propiedades elastoméricas. Los elastómeros se obtienen por reticulación de mallas

grandes a través de un proceso de vulcanización a partir de prepolímeros de naturaleza termoplástica, normalmente con insaturaciones en su estructura. El caucho natural se obtiene del látex de ciertos árboles tropicales (químicamente es un poliisopreno o polimetilbutadieno). Entre los cauchos sintéticos destacan los que se obtienen a partir de polimerización de olefinas (etileno o propileno para obtener etileno-propileno (EPM)) o de dienos (butadieno para la obtención de polibutadieno).

La polimerización de los dienos se realiza en emulsión o en solución. En la actualidad se utiliza el proceso de Ziegler-Natta para conseguir polímero cis-1,4 que es el que presenta mejores propiedades elastoméricas (Figura I-3).

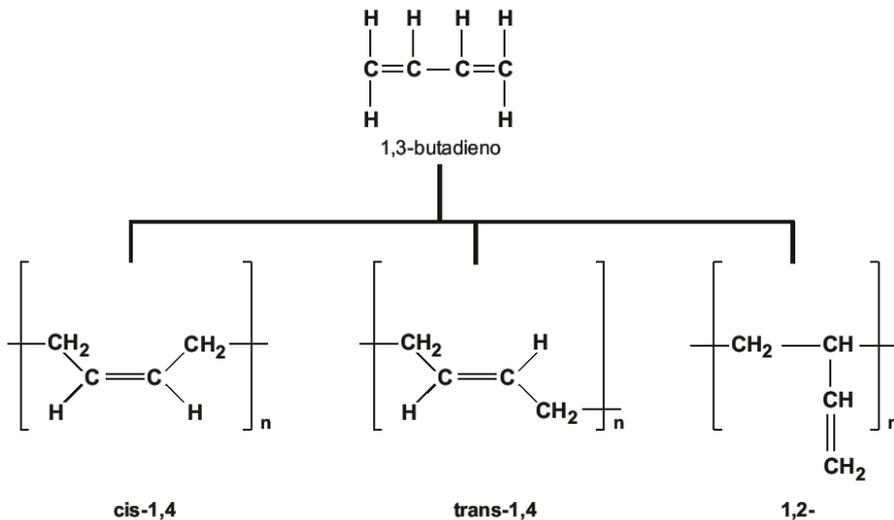


Figura I-3 Diferentes disposiciones que se obtienen en la polimerización del 1,3-butadieno.

Generalmente, el agente reticulante o vulcanizante es azufre o alguno de sus compuestos. Incluso una energía radiante fuerte, o una reacción con agentes oxidantes como peróxidos puede hacer vulcanizar los cauchos.

Además de los agentes reticulantes, a estos materiales se les incorporan otros aditivos con diferente finalidad:

- Acelerantes que reducen el tiempo de reticulación desde una hora hasta los pocos minutos.
- Activadores que hacen operativo el acelerante (óxido de zinc).
- Materiales de refuerzo, generalmente negro de humo, que incrementa considerablemente la rigidez y la resistencia a la abrasión.

- Plastificantes, en forma de aceites minerales o parafinas, que permiten ajustar la dureza o elasticidad y mejoran la procesabilidad.
- Antioxidantes, estabilizadores a la luz, productos antidesgaste.
- Material de relleno para abaratar los costes.
- Homogeneizadores que facilitan el reparto y homogeneización de todos los componentes incorporados.

Después de añadir todas las materias necesarias para conseguir un material con las prestaciones deseadas, se somete a un proceso de vulcanización en caliente con un 1-10 % de azufre (habitualmente entre 1,8 – 2,5 %) a una temperatura entre 120 °C y 160 °C.

Aplicaciones de los cauchos de butadieno (B).

Además de sus aplicaciones típicas como material elastomérico: tubos y bandas flexibles, perfiles de juntas, aislamiento y forro de cables, amortiguadores de vibraciones, fuelles de acordeón, juntas, revestimientos, ... los elastómeros de polibutadieno encuentran un gran número de aplicaciones como modificadores de impacto en muchos termoplásticos de naturaleza frágil.

La elevada fragilidad del poliestireno lo inhabilita para numerosas aplicaciones en ingeniería donde, además de resistencia y rigidez mecánica, se exige cierta capacidad de absorción de impactos ([63] *Dominghaus, 1993*; [65] *Paloso and Bradley, 1988*). La modificación del comportamiento del poliestireno, fundamentalmente su fragilidad intrínseca, ha sido uno de los aspectos que más ha contribuido a convertir a los derivados estirénicos en uno de los grupos de mayor consumo dentro del grupo de los plásticos de uso común o commodities. Son diferentes los métodos que se han empleado con este fin, entre ellos merece la pena destacar:

- Utilización de grados con elevado peso molecular, ya que las especies de alto peso molecular ven incrementadas su tenacidad y resistencia.
- Utilización de agentes plastificantes.
- Incorporación de cargas y rellenos.
- Orientación uni o multiaxial.
- Copolimerización.
- Adición de elastómeros.

El primer método solamente proporciona una mejora gradual no lo suficientemente significativa. El segundo método disminuye demasiado la T_g del material. La incorporación de rellenos y cargas solamente ha alcanzado un interés industrial en EEUU y no en Europa. La orientación está limitada a las fibras o film. Los procesos de copolimerización con butadieno (70:30) conducen a un material con buenas prestaciones pero con una T_g notablemente inferior a la del homopolímero. Así pues, la

incorporación de elastómeros, fundamentalmente de polibutadieno, constituye uno de los procedimientos más empleados a nivel mundial, hasta tal punto que el consumo de los poliestirenos modificados supera al homopolímero.

Son varios los tipos de elastómeros empleados en la modificación del comportamiento del poliestireno. El caucho de estireno butadieno (SBR) se prefiere para la preparación del poliestireno de impacto (IPS) y de alto impacto (HIPS), mientras el caucho nitrílico (copolímero de butadieno con acrilonitrilo) se prefiere para la modificación del comportamiento a impacto en el ABS. Ambos productos se fabrican mediante mezclado en extrusoras, de ahí que se consideren mezclas físicas.

3.3. Modificación del comportamiento del ABS.

La combinación de los diferentes monómeros en el ABS, ya es por sí misma una forma interesante de modificar el comportamiento del polímero base, el poliestireno. Ahora bien, al igual que en la mayoría de materiales plásticos, es conveniente utilizar determinados aditivos con el fin de mejorar la procesabilidad, la estabilidad o alguna propiedad en particular.

El ABS al presentar una combinación de propiedades tan interesante (tenacidad, resistencia mecánica, posibilidad de metalizar, resistencia química, ...) es considerado como un polímero técnico. Esta situación induce a que se incorporen determinadas modificaciones en el ABS, al igual que con otros materiales de naturaleza estirénica ([66] *Lu and Weiss, 1996*; [67] *Ohishi et al., 2001*; [68] *Seo et al., 2002*) con el fin de optimizar su comportamiento y prestaciones en aplicaciones técnicas, como puede ser la estabilización térmica, la procesabilidad, la incorporación de cargas o refuerzos para mejorar las prestaciones mecánicas, ...

Dada la importancia que presentan estos polímeros en el sector eléctrico/electrónico, es importante considerar las propiedades eléctricas de estos materiales, fundamentalmente dirigidas a mejorar el comportamiento frente a la acumulación de electricidad estática, dada la naturaleza aislante intrínseca de los materiales plásticos.

Otro campo de trabajo interesante en la modificación de los ABS se centra en el desarrollo de mezclas con otros termoplásticos con el fin de mejorar alguna característica. Son típicas las mezclas con PC, con PVC y otros termoplásticos ([62] *Johnson and Hilton, 1988*; [69] *Robeson, 1984*); así como otras más novedosas como las mezclas con copolímeros de estireno-anhídrido maleico (ABS+SMA) y con poliamidas (ABS+PA). En la mayoría de las mezclas, cada material que lo compone mantiene buenas propiedades (en ocasiones la mezcla mejora las propiedades de ambos) y se reducen o corrigen las deficiencias de cada material (Tabla I-2).

Tabla I-2 Características generales de diferentes mezclas basadas en ABS.

Propiedad	ABS/PVC	ABS/PC	ABS/SMA	ABS/PA
Mecánicas				
Tensión de rotura (MPa)	41	52	36	36
Módulo a tracción (MPa)	2400	2500	2200	1300
Tensión de rotura a flexión (MPa)	66	86	59	---
Módulo de flexión (MPa)	2400	2300	2200	1000
Resistencia a impacto Izod (J/m)	430	450	160	960
Dureza Rockwell A	R96-R110	R111-R120	R95-R109	R75
Densidad (g/cm ³)	1,03-1,07	1,01-1,05	1,01-1,04	1,06
Térmicas				
Temperatura de flexión bajo carga, HDT (°C) a 1,8 MPa	71	110	113	---
Coefficiente de expansión térmica lineal 10 ⁻⁵ /K	8,3	6,7	9,0	10

Además, la modificación del componente elastomérico da lugar a una serie de materiales con propiedades al impacto modificadas. En lugar de polibutadieno pueden emplearse otros materiales con propiedades elastoméricas como los copolímeros de etileno-propileno-dieno (AES) o polietileno clorado (ACS) obteniendo así materiales con diferentes prestaciones.

Estabilización del ABS.

El ABS presenta un rango de temperaturas de procesado en torno a los 200-260 °C. Estas temperaturas relativamente elevadas pueden ocasionar una importante degradación en los ABS ([54] Casale et al., 1975), fundamentalmente por la presencia de los dobles enlaces del componente elastomérico. La degradación por oxidación en estos materiales se aprecia por una decoloración, pérdida del brillo superficial, agrietamiento de la superficie, pérdida de propiedades mecánicas. Esta situación se acentúa en los ABS reprocesados ya que han estado sometidos a diferentes ciclos térmicos en los que se han acelerado determinados procesos de degradación. Algunos antioxidantes típicos para estos materiales son el butil-p-cresol (BHT) y el octadecil 1-3-(3-5-ditertbutil 1-4-hidroxifenil) propionato.

Al igual que muchos materiales plásticos, la luz solar y, en particular la radiación ultravioleta, afecta de forma negativa al material ya que la energía asociada a estas radiaciones (fundamentalmente UV) son capaces de romper muchos enlaces presentes en la estructura de un polímero. La fotooxidación en los polímeros de ABS se centra en el componente estirénico que da lugar a la formación de hidroperóxidos.

Para proteger estos materiales frente a la acción de la luz, se emplean combinaciones de estabilizantes UV que son capaces de proteger, no sólo la superficie del material, sino también las capas más profundas. Suelen emplearse aminas con impedimento estérico (HALS: Hindered Amine Light Stabilizers) que se encargan de captar los radicales que se forman durante los procesos de degradación. La principal ventaja que presentan frente a los absorbentes de luz UV es que no se consumen ya que sólo actúan como catalizadores de la reacción entre los peróxidos y los radicales alquilo.

Habitualmente, las HALS se emplean en combinación con otros estabilizantes, generalmente absorbentes de luz UV, con la finalidad de conseguir un efecto sinérgico.

Agentes lubricantes.

El ABS en ocasiones, dada su naturaleza amorfa, puede presentar problemas relacionados con elevada viscosidad de la masa fundida. Para facilitar el procesado en estas condiciones suelen emplearse lubricantes, tanto internos como externos. Los lubricantes pueden mejorar las condiciones de flujo del material fundido y además regular la adherencia a las paredes del molde. En ocasiones, estos pueden actuar como aceleradores de la fusión, agentes antiadherentes o agentes antiestáticos.

Los lubricantes internos más empleados son los butil estearatos, aceites de parafina o bien polibuteno líquido. Ahora bien, la incorporación de 0,1-0,5 % de lubricantes externos es suficiente para incrementar la lubricación de la masa fundida. Entre estos, merece la pena destacar las ceras de amidas o los estearatos de cinc.

Retardantes de llama.

Los derivados estirénicos arden con facilidad, de ahí que sea necesario en muchas ocasiones utilizar retardantes de llama ([70] *Owen and Harper, 1999*).

Coloración de los ABS.

En principio, cualquier pigmento de naturaleza orgánica o inorgánica que mantenga su estabilidad en las condiciones de procesado del ABS (200-260 °C) puede emplearse para dar coloración a estos materiales.

Agentes antiestáticos.

Los antiestáticos son aditivos de naturaleza orgánica que incrementan la conductividad superficial del material facilitando la eliminación de las cargas estáticas acumuladas. Los antiestáticos se clasifican en dos grandes grupos: internos y externos.

Los antiestáticos internos se incorporan a la masa del plástico y actúan en un continuo proceso de migración hacia la superficie. Están compuestos de una parte hidrofílica que mantiene cierta humedad superficial y otra parte hidrofóbica cuya finalidad es adherir el antiestático a la superficie y compatibilizarlo con el polímero.

Por su parte, los antiestáticos externos se aplican sobre la superficie del polímero que se desea modificar, bien en solución acuosa o alcohólica. En este caso, la compatibilidad del antiestático con el polímero ya no es un factor determinante y la velocidad de migración tampoco, ya que el mecanismo de actuación es distinto al de los internos.

En los últimos años se ha trabajado mucho en el desarrollo de nuevos agentes antiestáticos, y esta situación refleja la utilización de estos materiales en el sector eléctrico/electrónico.

Cargas y refuerzos.

El componente elastomérico del ABS es más susceptible de absorber cargas y refuerzos que el componente estirénico. El refuerzo más empleado es la fibra de vidrio, que mejora considerablemente la rigidez y resistencia del material. Puede emplearse hasta un 30 % de yeso como carga manteniendo una buena resistencia al impacto e incrementando las prestaciones mecánicas.

3.4. Aplicaciones del ABS.

Los productos del ABS se clasifican en dos grandes grupos que se corresponden con los dos procesos de transformación más importantes: inyección y extrusión. La diferencia más importante entre estos materiales está en la viscosidad del fundido, que para inyección suele ser bastante inferior que para extrusión.

Respecto a las prestaciones, existen grados con resistencia al impacto media ([62] *Johnson and Hilton, 1988*), alta y muy alta (en función del contenido de butadieno y acrilonitrilo). Otros grados admiten acabado con alto o medio brillo, hasta incluso acabado mate. También es posible encontrar grados con la resistencia térmica mejorada, posibilidad de metalizado, elevada transparencia (ABS terpolímero) y grados que mejoran el comportamiento frente al fuego.

Los polímeros de ABS se utilizan en miles de aplicaciones, que van desde piezas de elevado tamaño (canoas) hasta piezas muy pequeñas como las teclas de un teclado de ordenador. Al tratarse de un material con una excelente combinación de características: buen acabado superficial, tenacidad, resistencia mecánica y química, rigidez, facilidad de procesado, todo ello unido a un coste relativamente bajo

(comparado con otros plásticos técnicos) hacen del ABS un material apropiado para la fabricación de piezas de cierta complejidad.

El ABS y sus mezclas se emplean en multitud de sectores técnicos (Tabla I-3). El sector del automóvil absorbe una gran cantidad de ABS debido a su relación prestaciones/precio (Figura I-4). Algunos grados de alto impacto y alta resistencia térmica se emplean en la fabricación de paneles, puertas de guanteras, fijadores del cinturón de seguridad, reposabrazos, ... mientras que algunos grados con posibilidad de metalizado se utilizan en la fabricación de carcasas de espejos para luces, tapacubos, rejillas o elementos decorativos. Otro sector gran consumidor de materias de ABS es la fabricación de electrodomésticos, tanto de línea blanca (frigoríficos, congeladores, lavadoras, secadoras, lavavajillas, microondas, hornos, encimeras, campanas, ...) como pequeños electrodomésticos (carcasas de secadores, planchas, batidoras, abridores eléctricos, máquinas de café, ventiladores, aspiradoras, ...).

Tabla I-3 Niveles de consumo (Tm) de ABS en diferentes sectores.

Fuente: Centro Español de Plásticos. El sector de los plásticos. Ed. 2007.

Sector	Consumo (Tm)	
	2006	2007
INYECCIÓN		
Automóvil	15.500	16.000
Electrodom. línea blanca	3.500	3.600
Pequeño electrodoméstico	6.000	6.100
Menaje	1.650	1.650
Juguetes	4.800	2.000
Radio y TV	500	400
Teléfonos	1.500	1.000
Máquinas oficina	2.100	1.500
Material sanitario	2.500	2.300
Material eléctrico	2.250	2.100
Varios	6.700	6.700
TOTAL INYECCIÓN	47.000	43.350
EXTRUSIÓN		
Automóvil	1.000	1.100
Electrodom. línea blanca	160	180
Juguetes	1.000	500
Envase y embalaje	400	400
TOTAL EXTRUSIÓN	2.560	2.180
TOTAL CONSUMO ABS	49.560	45.530

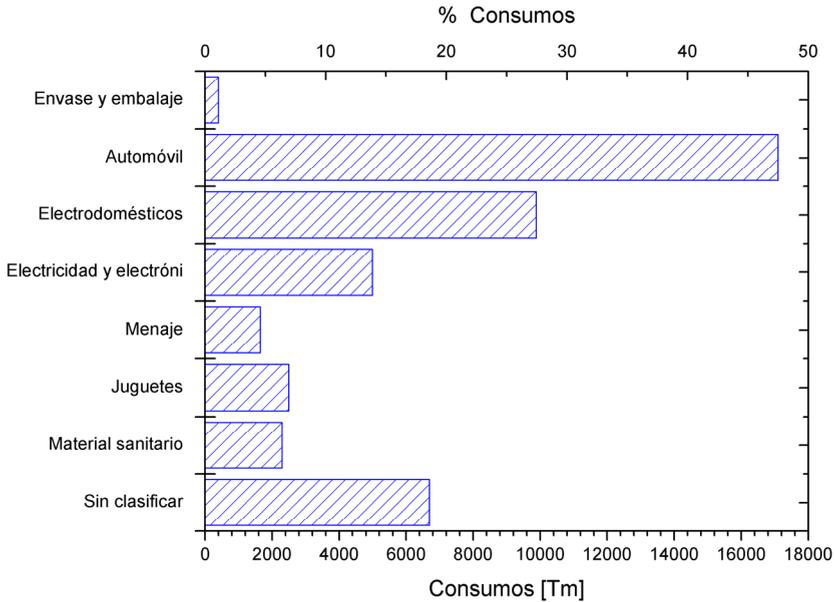


Figura I-4 Distribución de consumo de ABS en varios mercados (año 2007).

El sector eléctrico/electrónico es, junto con los anteriores, un gran consumidor de ABS. Respecto al sector eléctrico, el ABS encuentra importantes aplicaciones en la fabricación de maquinaria de oficina y material eléctrico, mientras que en el sector electrónico encuentra muchas aplicaciones en telecomunicaciones: carcasas de telefonía móvil o fija, equipos audiovisuales, equipos informáticos, reproductores de vídeo, televisores, cintas de video, ...

La fabricación de juguetes también hace uso del ABS para piezas relativamente técnicas que requieren un buen acabado superficial (brillo), estabilidad dimensional, resistencia mecánica y resistencia a los impactos. También se emplea ABS en la fabricación de material sanitario, debido fundamentalmente a su excelente resistencia a los agentes químicos.

4. Estudio bibliográfico.

4.1. Fuentes de información consultadas.

Como base de partida en cualquier trabajo científico, es de vital importancia considerar la documentación previa referida al tema de estudio, como un elemento decisivo a la hora de plantear la viabilidad del mismo y establecer las vías oportunas para alcanzar los objetivos planteados. Por este motivo, se ha realizado en el presente trabajo, como paso previo al estudio posterior, una revisión bibliográfica referente al reprocesado de ABS, con el fin de establecer una base sólida de documentación que sirva de apoyo al estudio posterior.

De las diversas bases de datos destacan por su volumen las base de datos integradas en el "Science Citation Index", esta se publicó por primera vez en el año 1964 para ofrecer una manera novedosa de buscar información bibliográfica a través de un vínculo temático entre un artículo y las referencias que cita, esta información está comprendida en tres versiones electrónicas de bases de datos multidisciplinares que abarcan todas las ramas de la ciencia, las ciencias sociales, las humanidades y las artes y son:

"Science Citation Index Expanded"

Provee el acceso a la información bibliográfica actualizada y retrospectiva y referencias citadas de unas 5.900 revistas académicas y técnicas que cubren más de 150 disciplinas científicas.

"Social Sciences Citation Index"

Abarca 1.700 revistas en 50 disciplinas de las ciencias sociales, asimismo cubre selectivamente unos 3.300 títulos en ciencia y tecnología.

"Arts and Humanities Citation Index"

Comprende 1.130 revistas del área, asimismo cubre selectivamente 7.000 títulos en ciencias y ciencia sociales.

En la actualidad todas las series de los "Science Citation Index" están integradas dentro de la denominada "Web of Science" creada en 1997. A su vez esta base de datos esta englobada en una plataforma denominada "Web of Knowledge", esta plataforma permite la consulta interrelacionada de las siguientes bases de datos:

“Web of Science”: Base de datos que permite la búsqueda de artículos, dispone de un índice de citas, desde 1945.

“Journal Citation Report”: Ofrece información de una gran cantidad de publicaciones, como factor de impacto publicaciones por año, citas referidas...

“Derwent Innovation Index”: Amplia base de datos de patentes.

“ISI proceedings”: Base de datos de actas de congresos.

“Current Contents Connect”: Boletín de sumarios multidisciplinar.

Existen otras bases de datos dedicadas a temas científicos, tales como “Scifinder Scholar” especializada en temas de química. También, existe una base de datos bibliográfica denominada “ICYT”, elaborada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas que recoge la literatura científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología. Analiza revistas, informes, congresos, libros colectivos, etc. publicados desde 1979 hasta la actualidad. Existe una base de datos dedicada a la consulta e información de patentes españolas denominada “esp@cenet”, muy similar a la nombrada anteriormente base de datos “Derwent Innovation Index”.

Podemos encontrar una base de datos especialmente en la consulta de tesis doctorales, denominada “Teseo”, gestionada por el Ministerio de Ciencia Educación y Cultura, donde se recoge y permite recuperar información de las tesis doctorales leídas y consideradas aptas en las Universidades españolas desde 1976.

La plataforma más utilizada para la búsqueda de artículos y trabajos relacionados con el tema del proceso de inyección con materiales poliméricos reciclados es la “Web of Knowledge”, y concretamente de la base de datos “Web of Science”, debido a la enorme cantidad de citas recogidas en ésta. En esta investigación se emplearán diferentes funciones de búsqueda y diferentes palabras claves las cuales se utilizarán en los diferentes temas propuestos inicialmente para el comienzo de la revisión bibliográfica como se verán en capítulos posteriores.

4.2. Funciones de búsqueda.

La elección de las distintas palabras clave es de vital importancia para conseguir un buen resultado de búsqueda, además la base de datos permite el uso de operadores “booleanos” que permiten combinar diferentes búsquedas realizadas.

En el presente estudio se han utilizado las siguientes palabras clave de búsqueda utilizando la lengua inglesa por su gran supremacía en el mundo científico:

- Acrylonitrile butadiene styrene – ABS
- Recycled
- Recycling
- Reprocessing
- Reprocessed
- Blends
- Rheology
- Viscosity

Finalizada la búsqueda se han encontrado 967 artículos, de los cuales quedan 732 eliminando los artículos duplicados y los no relacionados con la temática. El uso de operadores booleanos como “and”, “or” y “not” permite la combinación de las palabras clave y de este modo filtrar la información y obtener los artículos directamente relacionados con el reprocesado del ABS.

Tabla I-4 Resultados de la combinación de diversas palabras clave.

Web of Science		
Funciones de búsqueda		Resultados
ABS	and	Recycled
		52
		Recycling
		80
		Reprocessed
		2
		Reprocessing
	9	
	Blends	610
	Rheology	61
	Viscosity	153
Total		967

En la Figura I-5 se representa gráficamente los trabajos publicados desde 1999 dependiendo del criterio de búsqueda utilizado. Se observa que la principal línea de trabajo relacionada con ABS está relacionada con las mezclas que se realizan con este polímero. Por otro lado, también existen un gran número de artículos relacionados con el comportamiento reológico y viscosidad del material. Por último también se observa que el reciclado del ABS también es un campo que se está analizado activamente. En cambio, se observa que prácticamente no existen estudios relacionados con el reprocesado del ABS.

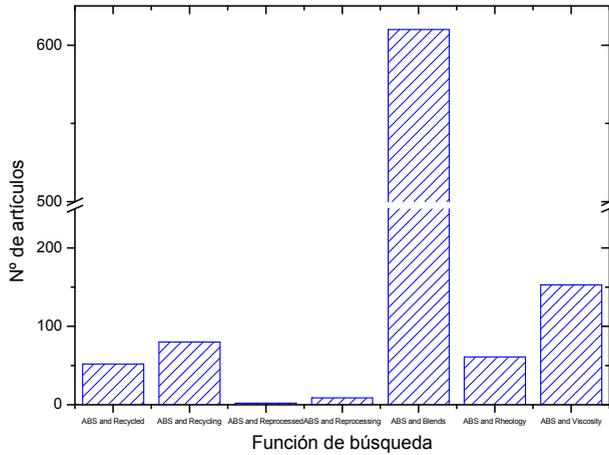


Figura I-5 Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al ABS.

4.3. Estudio estadístico por año de publicación.

El estudio sobre la evaluación anual de artículos relacionados con un tema aporta información acerca del interés científico que presenta en la comunidad investigadora, así como prever una tendencia durante los próximos años. La Figura I-6 muestra la evolución sufrida durante los últimos diez años.

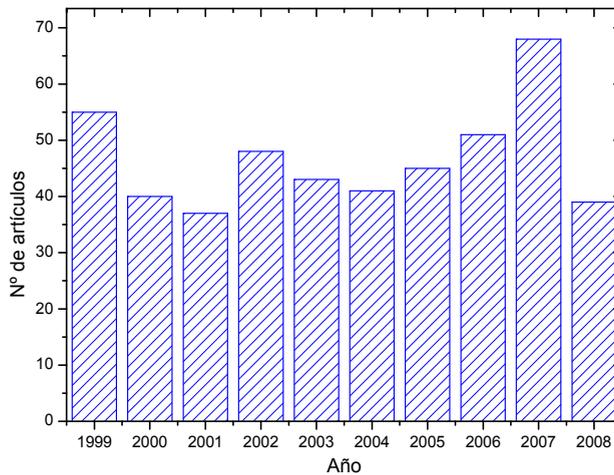


Figura I-6 Artículos relacionados con el reprocesado de ABS por años.

Se observa que el estudio del reprocesado del ABS es un tema que está en constante desarrollo, ya que todos los años presentan una media de 45 artículos. Se observa que los últimos tres años hay un ligero aumento de publicaciones relacionadas con el tema. Los datos del año 2008 no son definitivos ya que en el momento que se realizó el estudio el año no había concluido (octubre 2008).

4.4. Estudio estadístico por tipo de publicación.

Podemos encontrar muy diversas publicaciones que tratan el estudio del reprocesado del ABS. En la Figura I-7 se muestran las principales publicaciones relacionadas con el tema de estudio. Son 10 publicaciones seleccionadas entre todas las que se pueden encontrar dentro de los 732 artículos relacionados con el tema de estudio del trabajo y que tienen en su haber al menos 10 artículos publicados en ellas.

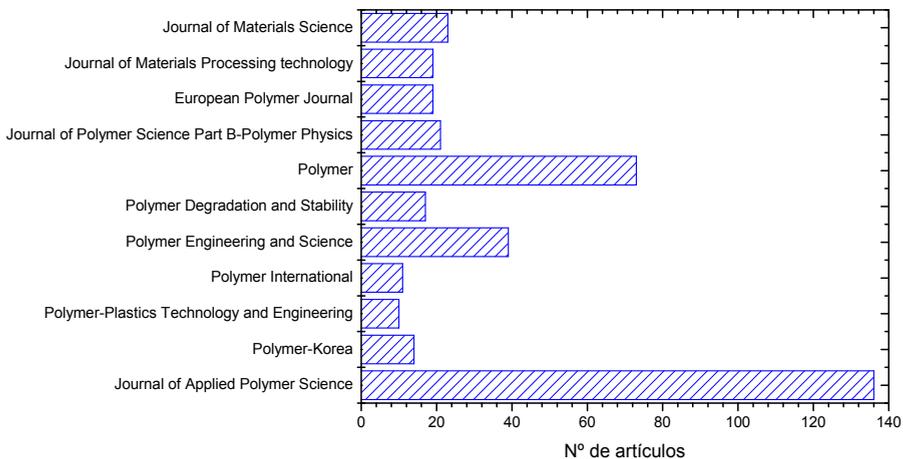


Figura I-7 Relación de las principales publicaciones que tratan artículos sobre reprocesado de ABS.

Entre las revistas seleccionadas destaca la de mayor número de artículos publicados, esta publicación es "Journal of Applied Polymer Science" con 136 artículos. Otra revista también muy importante por el número de artículos publicados encontrados es "Polymer" con 73 artículos.

4.4.1. Análisis de las publicaciones.

El factor de impacto de una revista es un parámetro publicado anualmente por el "Institute for Scientific Information" (ISI), basado en el número de veces que se cita por

término medio un artículo publicado en una revista determinada. Actualmente, uno de los criterios que se consideran para juzgar la calidad de una publicación es el índice de impacto de la revista en la que aparece. La definición exacta de factor de impacto es la siguiente:

A= Número de veces que las revistas fuente del ISI han citado durante el año 2008 artículos publicados por la revista X durante el periodo 2001-2002

B= Número de artículos publicados en la revista X durante el periodo 2001-2002

C= Factor de impacto de la revista X en 2003:

$C = A/B$

Anualmente, a través de los Journal Citation Reports (JCR), el ISI publica el factor de impacto. Este dato, se utiliza como indicador indirecto de calidad de las revistas. El Journal Citation Report proporciona las herramientas necesarias para la evaluación, categorización y comparación de dichas revistas.

La validez del factor de impacto como indicador de visibilidad es un hecho ampliamente aceptado. Sin embargo, es necesario indicar que el factor de impacto experimenta importantes variaciones según las disciplinas consideradas, como son el ritmo del crecimiento del área, el tamaño de su comunidad científica, hábitos de publicación ,etc.. Por tanto no se deben realizar comparaciones entre áreas en función de su factor de impacto.

En la Tabla I-5 podemos comprobar estas disciplinas y qué posición ocupa la revista dentro de esa categoría, o temática dependiendo de su factor de impacto en ella.

Tabla I-5 Posición de las principales revistas dentro de su categoría.

Publicación	Categorías	F. Imp.	F. Imp. (Mayor)	Posición
Journal of Applied Polymer Science	Polymer Science	1,008	12,809	(39/74)
Polymer-Korea	Polymer Science	0,377	12,809	(64/74)
Polymer-Plastics Technology and Engineering	Polymer Science	0,342	12,809	(67/74)
Polymer International	Polymer Science	1,557	12,809	(26/74)
Polymer Engineering and Science	Engineering, Chemical Polymer Science	1,272	5,269 12,809	(31/114) (35/74)
Polymer Degradation and Stability	Polymer Science	2,073	12,809	(14/74)
Polymer	Polymer Science	3,065	12,809	(9/74)
Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics	Polymer Science	1,524	12,809	(27/74)
Journal of Materials Processing Technology	Engineering, Industrial Engineering, Manufacturing Materials Science, Multidisciplinary	0,816	1,585 2,123 20,846	(11/33) (12/38) (109/189)
Journal of Materials Science	Materials Science, Multidisciplinary	1,081	20,846	(84/189)

Al analizar la Tabla I-5 se observa que la mayoría de las publicaciones pertenecen a la categoría "Polymer Science". Dentro de esa categoría destacan dos publicaciones "Polymer Degradation and Stability" y "Polymer" que se encuentran indexadas como publicaciones de alto impacto. Se entiende por tal, aquella revista que está en el 33% superior del ranking de impacto en un campo determinado. También destaca "Polymer Engineering and Science" dentro de la categoría "Engineering, Chemical" y "Journal of Materials Processing Technology" que es publicación de alto impacto dentro de las categorías "Engineering, Industrial" y "Engineering, Manufacturing".

II. OBJETIVOS

1. Objetivos.

La reutilización de descartes y desechos de producción es una práctica habitual en la industria del plástico. Este reprocesado implica un cambio de las propiedades del material, que deben ser evaluadas. Se han realizado procesados consecutivos para simular los reprocesados en un entorno de laboratorio. De esta manera se dispone de todo el histórico de datos de procesado y las consecuencias de degradación se pueden cuantificar fácilmente.

Dado que se ha detectado que existen lagunas en el campo de estudio de los reprocesados de ABS, el objetivo principal de esta investigación es determinar y cuantificar los efectos de las temperaturas y velocidades de cizalla aplicadas en el reprocesado de ABS, sobre la viscosidad a altas velocidades de cizalla, que son las que aparecen en el proceso de inyección. De esta manera al conocer cómo influyen las condiciones de proceso de inyección sobre el comportamiento reológico del polímero durante el proceso se dispondrá de mayor control sobre él.

Como consecuencia del objetivo principal se desarrollará un modelo para poder predecir los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF de un material reprocesado a partir de las condiciones de temperaturas y velocidades de cizalla aplicadas.

En el presente estudio, también se va a desarrollar un modelo matemático que permita poder conocer los parámetros de Cross-WLF de una mezcla de dos materiales miscibles con viscosidades muy diferentes, a partir de los parámetros de los componentes de la mezcla. La obtención de los parámetros de Cross-WLF de una mezcla antes de mezclar los componentes y sin necesidad de caracterizarlo experimentalmente, nos permite estudiar el comportamiento que presentará la mezcla utilizando software de simulación.

Para conseguir los objetivos generales, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Determinar el nivel de degradación existente en los materiales en los diferentes reprocesados y analizar la influencia de dicha degradación en el comportamiento reológico.

- Determinar los parámetros de Cross-WLF de los materiales vírgenes de partida así como de los diferentes reprocesados que nos permitan modelizar reológicamente el comportamiento de los materiales.

- Caracterizar térmicamente los materiales vírgenes con el objeto de simular correctamente su comportamiento.
- Investigar la influencia de la temperatura, velocidad de cizalla y la interacción entre ambas sobre la viscosidad de un polímero reprocesado.
- Determinar el efecto de las condiciones de procesado sobre materiales con distintas viscosidades.
- Analizar el comportamiento de los parámetros del modelo de Cross-WLF en sucesivos ciclos de procesado.

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:

1.- Estudio de la procesabilidad de ABS reprocesado.

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 de ABS reprocesado.

1.1.- Preparación del material.

Antes de realizar cualquier análisis o procesado del material será necesario secar la granza, esto es debido a que el material del estudio (ABS) es hidróscopico. 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.

1.2.- Caracterización de los materiales de partida.

Los materiales de partida son materiales vírgenes y aunque los fabricantes proporcionan información, esta no es completa. La información reológica suministrada por los fabricantes se reduce al índice de fluidez, y también es necesario conocer el comportamiento del material a altas velocidades de cizalla. Por otro lado, la información térmica proporcionada es el calor específico (C_p) a una única temperatura, y para analizar el comportamiento del material en la fase de enfriamiento es necesario conocer los valores de C_p en el intervalo comprendido entre la temperatura de procesado y temperatura ambiente.

Además, aunque el fabricante proporcione información es recomendable que esta se valide con los equipos de medida que se utilizarán en el resto de mediciones del estudio, de esta manera se evita los errores producidos de utilizar dos máquinas distintas.

Por lo tanto, se caracterizará térmica y reológicamente los materiales vírgenes. La caracterización térmica consistirá en determinar el calor específico del material en todo el intervalo de trabajo, mientras que la caracterización reológica consistirá en determinar la viscosidad a altas velocidades de cizalla (reometría capilar) y el índice de fluidez.

1.3.- Diseño de experimentos.

Para planificar los ensayos se han utilizado las técnicas de diseño de experimentos, estas técnicas permitirán averiguar si la temperatura, la viscosidad del material virgen y la velocidad de cizalla aplicada influyen en el comportamiento reológico de los materiales reprocessados y, si existe influencia de algún factor, cuantificarla. Como variables de decisión del diseño de experimentos se van a utilizar los parámetros del modelo Cross-WLF.

La metodología del Diseño de Experimentos estudia cómo variar las condiciones habituales de realización de un proceso empírico para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos en la respuesta, de esta forma se obtiene un mayor conocimiento del comportamiento del proceso.

Para una correcta planificación de los ensayos es necesario definir el objetivo que se desea conseguir. En nuestro caso consiste en determinar y cuantificar los efectos de la temperatura y de la velocidad de cizalla tras dos ciclos de reprocessado sobre dos materiales ABS de distinto índice de fluidez.

1.4.- Determinación de condiciones de ensayo.

Tras realizar una planificación de los ensayos, es necesario determinar los valores que se le van a asignar a los diferentes parámetros en los ensayos. Al utilizarse dos niveles de cada parámetro, estos deben cubrir un intervalo lo suficientemente grande que permita analizar su comportamiento en el intervalo de trabajo de inyección de la pieza deseada.

Para determinar los valores se ha utilizado técnicas de simulación que permiten predecir el comportamiento. Para las simulaciones de proceso se utilizará uno de los programas más usuales en la industria ([71] *Moldflow*). El uso de *Moldflow*® exige la introducción de los parámetros reológicos y térmicos del material. Es necesaria la determinación de los parámetros reológicos y térmicos experimentalmente ya que la información proporcionada por los fabricantes es incompleta e imprecisa.

1.5.- Comportamiento en proceso (1^{er} ciclo).

Una vez definido el plan de ensayos se procederá a estudiar cómo se comporta el material durante el primer ciclo de procesado. El primer ciclo de procesado se realizará para los dos materiales a estudio y aplicando las condiciones establecidas por el diseño de experimentos. Los resultados conseguidos (medidas de presiones y temperaturas en la cavidad del molde) serán contrastados con los obtenidos a partir de simulaciones.

1.6.- Preparación del material tras el procesado.

Una vez obtenidas las piezas inyectadas se procederá a su triturado. Para el posterior análisis reológico y reprocesado es necesario disponer de un tamaño de granza similar al del material virgen. Para un correcto análisis es necesario someter el material triturado a un proceso de secado.

1.7.- Caracterización reológica del primer ciclo de procesado.

El comportamiento reológico se evaluará a través del comportamiento de los parámetros del modelo de Cross-WLF en los distintos ensayos. Para obtener dichos parámetros se realizarán ensayos de reología capilar sobre todos los materiales obtenidos aplicando las mismas temperaturas y velocidades de cizalla utilizadas en inyección, de esa manera se puede saber cómo se comportará el material en estado fundido en un posterior ciclo de reprocesado.

1.8.- Simulación de segundo ciclo de procesado.

Partiendo de la información obtenida de la caracterización reológica de los materiales obtenidos tras un primer ciclo de inyección se procederá a simular todos los ensayos propuestos por el diseño de experimentos para el segundo ciclo de procesado.

1.9.- Comportamiento en proceso (2º ciclo).

Los ensayos simulados en la etapa anterior se llevarán a cabo en la máquina de inyección. El material que se utilizará en esta segunda etapa de inyección es el que ya ha sido inyectado y caracterizado en etapas anteriores.

1.10.- Preparación del material tras el procesado.

Para la realización de los ensayos de caracterización reológica es necesario triturar las piezas inyectadas con el fin de conseguir un tamaño de granza pequeño, que entre sin problemas en el cilindro del equipo de ensayo, y que funda homogéneamente.

1.11- Caracterización reológica del segundo ciclo de procesado.

La realización de ensayos reológicos de los polímeros tras dos ciclos de inyección permitirá determinar el nivel de degradación sufrido por el material.

1.12.- Evaluación del comportamiento de los parámetros reológicos.

Se evaluarán cómo evolucionan los diferentes parámetros del modelo de Cross-WLF al variar las condiciones aplicadas en el procesado. En base a los resultados obtenidos se podrá determinar la interacción existente entre los diferentes parámetros de procesado, y la influencia de estos en ciclos de inyección sucesivos.

2.- Desarrollo de un modelo predictivo de los parámetros de Cross-WLF de un polímero tras ser procesado.

En un entorno industrial es habitual la reutilización de los desechos de producción, tales como bebederos, canales de alimentación, piezas incompletas.... Esta reutilización presenta varias ventajas, por un lado económicas y medioambientales ya que se reutilizan los desperdicios de ciclos anteriores. Por otro lado, a pesar de ser un material reutilizado, su origen es conocido y por tanto no presenta ningún tipo de contaminación y el historial de procesado es conocido, además no es necesario realizar ningún proceso para su uso, únicamente un triturado mecánico.

Aprovechando que se dispone de toda la información relacionada con los procesos que ha sufrido un material de desecho se desarrollará un modelo matemático que permita determinar los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF del material, teniendo en cuenta las condiciones de temperatura y tiempo de procesado a los que ha sido sometido el mismo en los procesos anteriores. 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.- Desarrollo del modelo predictivo.

Para el desarrollo del modelo predictivo se utilizarán los resultados del análisis de la procesabilidad del ABS, se empleará la cuantificación del efecto de los diferentes parámetros de procesado y la interacción entre ellos.

2.2.- Validación del modelo.

Para certificar la validez del modelo desarrollado se comprobará tanto con los materiales utilizados en los ensayos del estudio, como con otros materiales de validación. Los grados de validación se seleccionarán arbitrariamente entre diferentes proveedores de ABS.

3.- Desarrollo de un modelo predictivo de los parámetros de Cross-WLF de una mezcla.

Combinar dos polímeros para mezclar sus cualidades es una práctica habitual en entornos industriales, el problema es determinar previamente y sin experimentación cuales serían estas. Al mismo tiempo en la industria del plástico, hay una necesidad

creciente de reducir los ciclos de desarrollo, minimizar el uso de recursos, optimizar la calidad del producto, satisfacer los deseos del cliente, etc. La realización de pruebas previas es muy costoso y requiere mucho tiempo de desarrollo.

Los nuevos programas de simulación permiten prescindir de ensayos previos, ya que permite predecir el comportamiento que presentará un polímero al ser procesado por inyección en una cavidad. Pero, estos programas para obtener resultados satisfactorios necesitan que todos los parámetros estén bien definidos, por lo tanto si se desea realizar estas simulaciones es necesario caracterizar la mezcla previamente ya que no se dispone de ningún tipo de información.

En la siguiente fase de la investigación se desarrollará un modelo predictivo que permita determinar los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF de una mezcla con materiales con viscosidades muy diferentes a partir de los parámetros de los materiales de partida. De manera que disponiendo de la información de los materiales de partida, normalmente vírgenes y por tanto la información está suministrada por el fabricante se puede determinar los parámetros de Cross-WLF de la mezcla sin importar la proporción de mezcla realizada.

3.1.- Desarrollo del modelo predictivo.

En el modelo se propondrán diferentes modificaciones sobre la ecuación de Arrhenius para el cálculo de viscosidades de mezclas. Las hipótesis planteadas se comprobarán teóricamente si son viables.

3.2.- Cálculo del error del modelo.

Para la determinación del error del modelo se calcularán los parámetros del modelo de Cross-WLF de varias mezclas y con diferentes proporciones. Los resultados obtenidos se compararán con los valores reales obtenidos por experimentación, de esta manera se obtendrá el error del modelo.

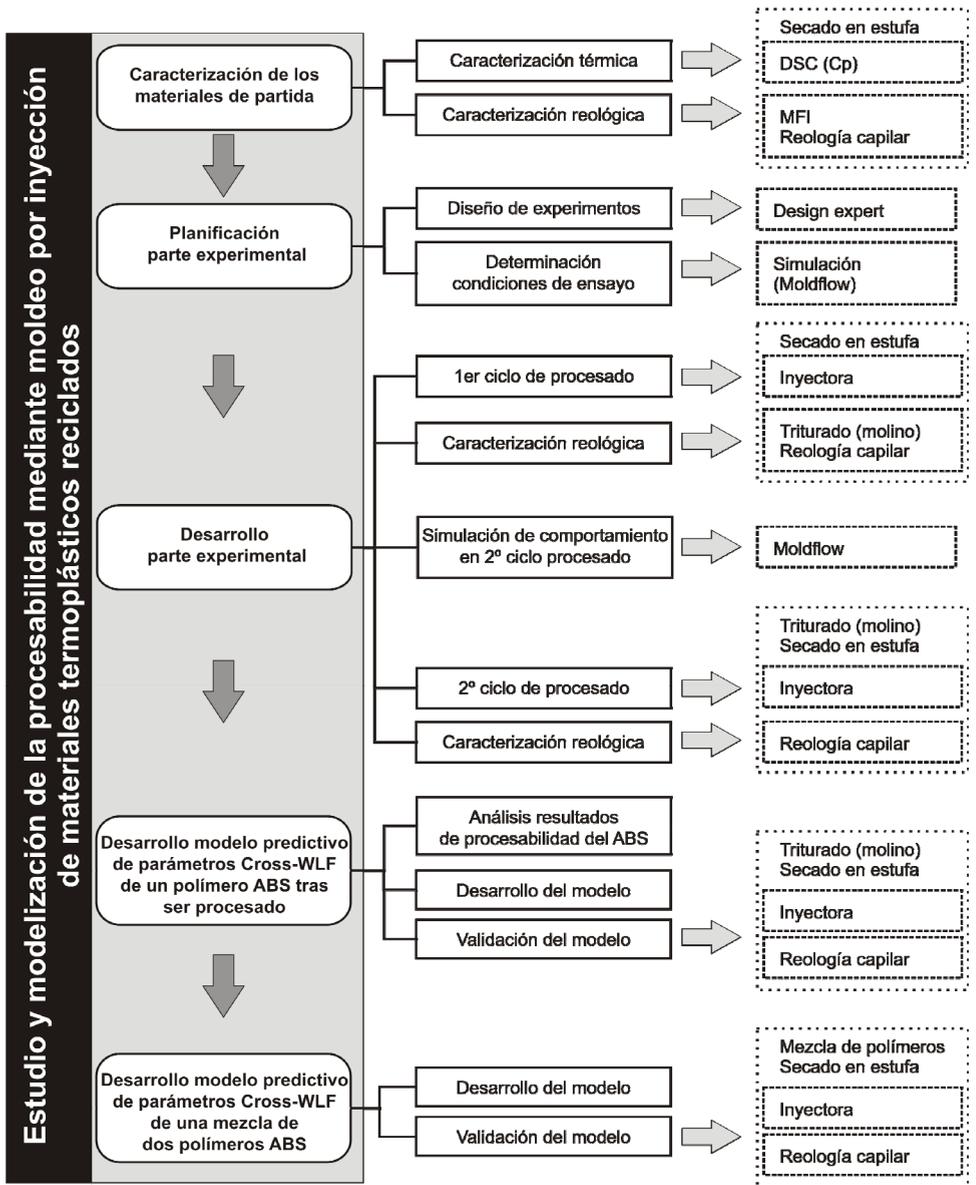


Figura II-1 Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.

III. MATERIALES, EQUIPOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS

En este apartado se describen: los materiales utilizados, los equipos utilizados y sus características técnicas, para pasar posteriormente a describir los procedimientos operatorios que han sido definidos y empleados en el desarrollo del trabajo.

1. Materiales.

1.1. Materiales experimentales.

Los materiales que se han utilizado en la parte experimental del presente estudio son dos ABS de la firma comercial Lanxess.

El primer material, cuyo nombre comercial es Novodur P2MAT[®], es un ABS de viscosidad baja (material baja viscosidad – MBV), con un índice de fluidez (MFI) de 22 cm³/10min. Este grado de ABS presenta una excelente procesabilidad en moldeo por inyección y puede ser empleado para propósitos que requieran buena fluidez a temperaturas de transformación moderadas. Las características tanto reológicas, mecánicas, térmicas y eléctricas suministradas por el fabricante se muestran en la Tabla III-1.

Por otro lado se ha utilizado un material de alta viscosidad (MAV), cuyo nombre comercial es P2HE[®], Este material presenta un índice de fluidez de 7 cm³/10min, todas las características del material suministradas por el fabricante se muestran en la Tabla III-2. Al tener una viscosidad tan alta, MAV se utiliza habitualmente para extrusión, aun que en este estudio se ha inyectado para contrastar los resultados.

Se han escogido estos dos materiales ya que todas las características (mecánicas, eléctricas y térmicas) son similares exceptuando de las reológicas, lo que permite se puede estudiar cómo afecta a la viscosidad en el reprocesado.

Tabla III-1 Características de Lanxess Novodur P2MAT® (MBV).

Propiedad	Condición de ensayo	Unidades	Estándar	Valor
Propiedades reológicas				
Índice de fluidez volumétrico	220 °C; 10 kg	cm ³ /(10min)	ISO 1133	22
Contracción del moldeo, lineal	60x60x2	%	ISO 294-4	0,4 - 0,7
Contracción del moldeo, normal	60x60x2	%	ISO 294-4	0,4 - 0,7
Propiedades mecánicas (23 °C/50 % r. h.)				
Módulo de tracción	1 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	2300
Esfuerzo de fluencia	50 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	39
Alargamiento en límite elástico	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	2,1
Alargamiento a la rotura	50 mm/min	%	acc.ISO 527-1,-2	> 15
Resistencia al impacto Charpy	23 °C	kJ/m	ISO 179-1eU	180
Resistencia al impacto Charpy	-30 °C	kJ/m	ISO 179-1eU	120
Res. impacto Charpy c/entalla	23 °C	kJ/m	ISO 179-1eA	22
Res. impacto Charpy c/entalla	-30 °C	kJ/m	ISO 179-1eA	11
Res. impacto Izod c/entalla	23 °C	kJ/m	ISO 180-1A	23
Res. impacto Izod c/entalla	-30 °C	kJ/m	ISO 180-1A	11
Módulo de flexión	2 mm/min	MPa	ISO 178	2100
Resistencia a flexión	2 mm/min	MPa	ISO 178	62
Dureza por penetración de bola	N/mm		ISO 2039-1	95
Propiedades térmicas				
Estabilidad al calor	1,80 MPa	°C	ISO 75-1,-2	93
Estabilidad al calor	0,45 MPa	°C	ISO 75-1,-2	97
Temperatura reblandecimiento Vicat	50 N; 50 °C/h	°C	ISO 306	98
Coefficiente de expansión térmica lineal (paralelo)	23 to 55 °C	10 ⁻⁴ /K	ISO 11359-1,-2	1,0
Combustibilidad a UL 94 (1.6 mm)	1,6 mm	Class	UL 94	HB
Combustibilidad a (US-FMVSS)	2,0 mm	mm/min	ISO 3795	55
Propiedades eléctricas (23 °C/50 % r. h.)				
Constante dieléctrica	100 Hz	-	IEC 60250	3,1
Constante dieléctrica	1 MHz	-	IEC 60250	3,0
Factor de pérdidas dieléctricas	100 Hz	10 ⁻⁴	IEC 60250	60
Factor de pérdidas dieléctricas	1 MHz	10 ⁻⁴	IEC 60250	80
Resistividad volumétrica específica	Ohm·m		IEC 60093	1E13
Resistividad superficial específica	Ohm		IEC 60093	1E15
Resistividad dieléctrica	1 mm	kV/mm	IEC 60243-1	33
Índice comparativo de línea de fuga	Solution A	Rating	IEC 60112	600
Otras propiedades (23 °C)				
Densidad	kg/m	ISO 1183	1040	
Condiciones de transformación				
Moldeo por inyección, temperatura del material		°C	ISO 294	240
Moldeo por inyección, temperatura del molde		°C	ISO 294	70
Moldeo por inyección, velocidad de inyección		mm/s	ISO 294	240

Tabla III-2 Características de Lanxess P2HE® (MAV)

Propiedad	Condición de ensayo	Unidades	Estándar	Valor
Propiedades reológicas				
Índice de fluidez volumétrico	220 °C; 10 kg	cm ³ /(10min)	ISO 1133	7
Contracción del moldeo, lineal	60x60x2	%	ISO 294-4	0,4 - 0,7
Contracción del moldeo, normal	60x60x2	%	ISO 294-4	0,4 - 0,7
Propiedades mecánicas (23 °C/50 % r. h.)				
Módulo de tracción	1 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	2500
Esfuerzo de fluencia	50 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	44
Alargamiento en límite elástico	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	2,4
Alargamiento a la rotura	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	> 15
Resistencia al impacto Charpy	23 °C	kJ/m	ISO 179-1eU	160
Resistencia al impacto Charpy	-30 °C	kJ/m	ISO 179-1eU	90
Res. impacto Charpy c/entalla	23 °C	kJ/m	ISO 179-1eA	19
Res. impacto Charpy c/entalla	-30 °C	kJ/m	ISO 179-1eA	11
Res. impacto Izod c/entalla	23 °C	kJ/m	ISO 180-1A	19
Res. impacto Izod c/entalla	-30 °C	kJ/m	ISO 180-1A	10
Módulo de flexión	2 mm/min	MPa	ISO 178	2400
Resistencia a flexión	2 mm/min	MPa	ISO 178	70
Dureza por penetración de bola	N/mm		ISO 2039-1	110
Propiedades térmicas				
Estabilidad al calor	1,80 MPa	°C	ISO 75-1,-2	96
Estabilidad al calor	0,45 MPa	°C	ISO 75-1,-2	100
Temperatura reblandecimiento Vicat	50 N; 50 °C/h	°C	ISO 306	99
Coefficiente de expansión térmica lineal (paralelo)	23 to 55 °C	10 ⁻⁴ /K	ISO 11359-1,-2	0,9
Combustibilidad a UL 94 (1.6 mm)	1,6 mm	Class	UL 94	HB
Combustibilidad a (US-FMVSS)	2,0 mm	mm/min	ISO 3795	45
Glow wire test (GWFI)	2,0 mm	°C	IEC 60695-2-12	700
Propiedades eléctricas (23 °C/50 % r. h.)				
Constante dieléctrica	100 Hz	-	IEC 60250	3,0
Constante dieléctrica	1 MHz	-	IEC 60250	2,9
Factor de pérdidas dieléctricas	100 Hz	10 ⁻⁴	IEC 60250	50
Factor de pérdidas dieléctricas	1 MHz	10 ⁻⁴	IEC 60250	80
Resistividad volumétrica específica	Ohm·m		IEC 60093	1E13
Resistividad superficial específica	Ohm		IEC 60093	1E15
Resistividad dieléctrica	1 mm	kV/mm	IEC 60243-1	37
Índice comparativo de línea de fuga	Solution A	Rating	IEC 60112	600
Otras propiedades (23 °C)				
Densidad	kg/m		ISO 1183	1040
Condiciones de transformación				
Moldeo por inyección, temperatura del material		°C	ISO 294	240
Moldeo por inyección, temperatura del molde		°C	ISO 294	70
Moldeo por inyección, velocidad de inyección		mm/s	ISO 294	240

1.2. Materiales de validación.

Los materiales que se muestran a continuación son dos materiales ABS fabricados por Repsol. Estos polímeros se han utilizado para validar los resultados obtenidos por los modelos matemáticos propuestos en esta tesis. En este caso también se ha escogido un polímero ABS de baja y otro de alta viscosidad.

El ABS de baja viscosidad, cuya denominación comercial es Polidux A_342, se caracteriza por tener una altísima fluidez ($35 \text{ cm}^3/10\text{min}$) y especialmente adecuado para piezas de pared delgada dimensiones importantes y gran complejidad, las principales características suministradas por el fabricante se muestran en la Tabla III-3.

Tabla III-3 Características de Polidux A_342.

Propiedad	Condición de ensayo	Unidades	Estándar	Valor
Propiedades reológicas				
Índice de fluidez volumétrico	220 °C; 10 kg	$\text{cm}^3/10\text{min}$	ISO 1133	35
Propiedades mecánicas (23 °C/50 % r. h.)				
Módulo de tracción	1 mm/min	Kg/cm^2	ISO 527-1,-2	25000
Esfuerzo de fluencia	50 mm/min	Kg/cm^2	ISO 527-1,-2	370
Esfuerzo en rotura	50 mm/min	Kg/cm^2	ISO 527-1,-2	320
Alargamiento en límite elástico	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	2,9
Alargamiento a la rotura	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	30
Res. impacto Izod c/entalla	23 °C	kJ/m	ISO 180-1A	15
Propiedades térmicas				
Estabilidad al calor	18,6 Kg/cm^2	°C	ISO 75-1,-2	85
Temperatura reblandecimiento Vicat	1 Kg; 50 °C/h	°C	ISO 306	100
Temperatura reblandecimiento Vicat	5 Kg; 50 °C/h	°C	ISO 306	91

Para la validación del modelo matemático también se ha utilizado un ABS de alta viscosidad, con un índice de fluidez de $8 \text{ cm}^3/10\text{min}$. Este polímero también ha sido fabricado por Repsol y su denominación comercial es Polidux A_164. Este material está indicado para extrusión o inyección de piezas con altísima resistencia al impacto y buen alargamiento, muy adecuado para piezas de gran superficie sometidas a esfuerzos mecánicos. Las características suministradas por el fabricante se muestran en la Tabla III-4.

Tabla III-4 Características de Polidux A_164.

Propiedad	Condición de ensayo	Unidades	Estándar	Valor
<u>Propiedades reológicas</u>				
Índice de fluidez volumétrico	220 °C; 10 kg	cm ³ /10min	ISO 1133	8
<u>Propiedades mecánicas (23 °C/50 % r. h.)</u>				
Módulo de tracción	1 mm/min	Kg/cm ²	ISO 527-1,-2	19000
Esfuerzo de fluencia	50 mm/min	Kg/cm ²	ISO 527-1,-2	340
Esfuerzo en rotura	50 mm/min	Kg/cm ²	ISO 527-1,-2	290
Alargamiento en límite elástico	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	2,9
Alargamiento a la rotura	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	35
Res. impacto Izod c/entalla	23 °C	kJ/m	ISO 180-1A	35
<u>Propiedades térmicas</u>				
Estabilidad al calor	18,6 Kg/cm ²	°C	ISO 75-1,-2	85
Temperatura reblandecimiento Vicat	1 Kg; 50 °C/h	°C	ISO 306	102
Temperatura reblandecimiento Vicat	5 Kg; 50 °C/h	°C	ISO 306	92
<u>Propiedades eléctricas (23 °C/50 % r. h.)</u>				
Factor de pérdidas dieléctricas	1 MHz	10 ⁻⁴	IEC 60250	80
Resistividad superficial específica	Ohm	IEC 60093	10 ^{1b}	0,6·10 ¹⁴

2. Equipos utilizados.

En este apartado se describen los equipos utilizados para la realización experimental del trabajo: equipos para el acondicionamiento y tratamiento del ABS, equipos para la transformación de la granza en producto final, equipos auxiliares de laboratorio y los equipos específicos de caracterización de los polímeros.

2.1. Molino de cuchillas.

La operación del triturado de las piezas inyectadas es necesaria para disminuir su tamaño y posteriormente poder ser reprocessadas o analizadas con equipos de caracterización.

El molino de trituración utilizado ha sido fabricado por Maype (Manises, España). La función básica del molino es triturar los polímeros reciclados y dejar su tamaño en forma adecuada para obtener granza inyectable.

El molino está constituido por un sistema de cuchillas cortantes giratorias con su eje de giro perpendicular a la entrada de las fibras. En la parte inferior de la cámara donde giran las cuchillas hay un tamiz a partir del cual se obtiene el material a diferentes tamaños de corte.

El tamiz que hemos utilizado para cortar las fibras tiene un diámetro de luz de 4 mm. La alimentación del molino se realiza manualmente por la tolva superior que conduce a la cámara de corte donde giran las cuchillas.

2.2. Estufa para el secado de la granza.

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.

2.3. Máquina de inyección

Para la conformación de los polímeros estudiados se emplea la operación de moldeo por inyección. La máquina de inyección utilizada es el modelo Mateu & Solé Meteor 270/75 (Barcelona, España).

2.3.1. Características técnicas de la máquina de inyección.

Grupo de inyección.

- Diámetro del husillo [mm]: 35
- Presión máxima de Inyección [bar]: 1735
- Volumen teórico de Inyección [cm³]: 155
- Velocidad regulable del husillo [min⁻¹]: 252
- Par de giro del husillo [Nm]: 696
- Zonas de calefacción (n°): 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]: 380 x 300
- Fuerza máxima de expulsión [Kn]: 23
- Carrera máxima de expulsión [mm]: 100

Otros.

- Ciclos en vacío (Euromap 6a) [min⁻¹]: 33
- Potencia total instalada [kW]: 24,58
- Peso neto de la máquina [kg]: 4200

2.3.2. Descripción de la máquina de inyección.

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).

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 viscoelástica, con una fluidez que permite ser inyectada en el molde cerrado y así poder obtener la forma deseada de una pieza.

Para lograr lo anteriormente dicho la máquina se subdivide en las siguientes partes:

Unidad de plastificación e inyección.

Esta unidad tiene por función preparar el material plástico para ser fundido, homogeneizado, y finalmente inyectado. Está formada por los diferentes componentes que se describen a continuación:

Tolva de alimentación.

Es el recipiente de alimentación del material a la inyectora. La tolva 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.

Cilindro.

Es un cuerpo cilíndrico metálico por el interior del cual se sitúa el tornillo sinfín de inyección. Dispone de un sistema triple de calefacción situado en tres zonas para calentar y llevar al estado viscoelástico el material para permitir ser fundido.

Tornillo sinfín.

Este elemento tiene dos sistemas de actuación. En el primero permite la carga del material y lo transporta desde la zona donde está situada la tolva hasta la cámara de inyección, mediante un movimiento giratorio a una velocidad ajustable que permite la homogeneización y plastificación del polímero como consecuencia de la temperatura en las zonas de calefacción y también por la fricción que el tornillo produce.

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 tornillo de la inyectora se divide en tres zonas: alimentación, plastificación y dosificación.

La zona de alimentación ocupa la mitad de la longitud total. En esta zona los filetes del tornillo están muy pronunciados. La zona de plastificación ocupa, aproximadamente, una cuarta parte de la longitud. En ella el material plastifica por la acción conjunta de la fricción y compresión que produce el movimiento del tornillo. En la zona de dosificación, el material termina de fundirse y pasa a la cámara de inyección de forma adecuada para ser inyectado. En este tramo los filetes del tornillo son menores.

Sistema de calefacción del cilindro.

El cilindro que, como ya se ha comentado, se divide en tres zonas (alimentación, plastificación y dosificación) está equipado con un sistema de calefacción eléctrica mediante resistencias, además de un último aporte de calor que se le da a la zona de la boquilla para mantenerla caliente.

Este aporte de calor individual permite mantener diferentes temperaturas ajustables en cada una de las zonas. El control de estas temperaturas se efectúa mediante termosondas y controladores PID con salida todo-nada.

Boquilla de inyección.

Es la última unidad del cilindro de inyección, su misión es conducir el material plastificado hacia la entrada del molde.

Rotámetros de control de caudal de refrigerante.

Mediante los rotámetros se consigue el efecto de controlar el caudal de refrigerante y de la zona de alimentación del material y del fluido oleohidráulico.

Termorregulador del molde.

La regulación de la temperatura en el molde es una parte importante en la inyección de materias plásticas, ya que permite una plastificación uniforme en toda la superficie del molde y asegura la repetibilidad del ciclo de producción y la alta calidad de las piezas obtenidas. El termorregulador utilizado es el modelo TW9 fabricado por Piován (Santa María Di Sala, Italy).

El termorregulador permite calentar el molde mediante la circulación de fluido en un circuito cerrado en forma continua. El fluido utilizado es agua con glicol en una concentración del 35% para evitar corrosiones e impurezas en el circuito.

Control de carga y descompresión del material.

Este mando se utiliza para graduar la cantidad del material que se desea inyectar y el volumen que este material ocupa dentro del cilindro. El peso máximo inyectable es de 190 gramos de ABS utilizado como valor de referencia. La unidad que se utiliza en este control es el recorrido del tornillo expresado en milímetros.

Graduación del recorrido de la segunda presión.

Este control permite ajustar el recorrido deseado a partir del cual se aplicará la segunda presión sobre el polímero.

Control de la segunda presión.

Se utiliza para ajustar el valor de la segunda presión que se quiere aplicar al material una vez inyectado.

Mandos de accionamiento de la inyectora.

Consta de un panel de pulsadores con autorretención después de ser presionados. Con ellos se ajusta el régimen manual, semiautomático o régimen automático. Con el primero cada fase del ciclo de inyección debe ser ordenada manualmente. Con el segundo, la máquina realiza automáticamente todo el ciclo de inyección. Y con el tercero la máquina realiza continuos ciclos de producción en régimen de fabricación continua.

Control de la velocidad de inyección y de la carga del material.

Este control se utiliza para fijar la velocidad deseada de desplazamiento de dosificación del material al molde y también la velocidad del tornillo cuando efectúa la carga del material desde la tolva.

Unidad de cierre.

Es la zona de la máquina donde se aloja el molde que permite obtener las piezas inyectadas. Su misión consiste en cerrar, abrir el molde y expulsar las piezas inyectadas después de haber solidificado y enfriado.

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.

Equipo de mando y control.

Está compuesto por los controladores de temperatura y aquellos elementos de ajuste que permiten lograr la velocidad de inyección, la carga del material, la

presión de inyección, la segunda presión, la cantidad de material a inyectar, y los tiempos de las diferentes fases del proceso de inyección. Además, también se alojan en esta unidad los elementos de protección y corte de la alimentación eléctrica.

2.3.3. Molde 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 con dos placas planas, una completa y otra con un agujero en el centro de la geometría. Cada una de las placas dispone de dos entradas de material, una puntual y otra laminar, cada una en cada extremo de la placa.

Este molde presenta la ventaja de poder seleccionar la pieza (o piezas) que se desea inyectar, así como el tipo de entrada que se desea utilizar. De modo que permite el estudio individual de cada una de las geometrías y de los distintos tipos de entrada de material gracias a la disposición de un conjunto de válvulas de cierre dispuestas en los canales de entrada de cada cavidad.

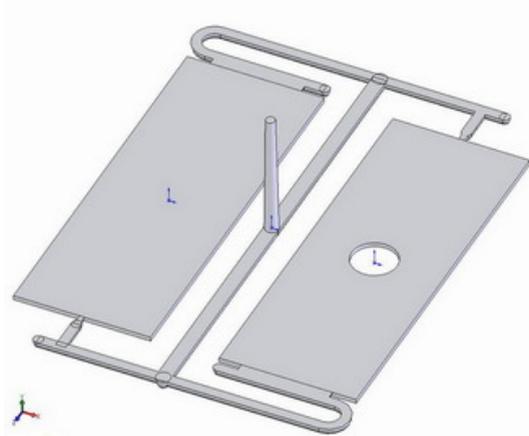


Figura III-1 Geometría del molde.

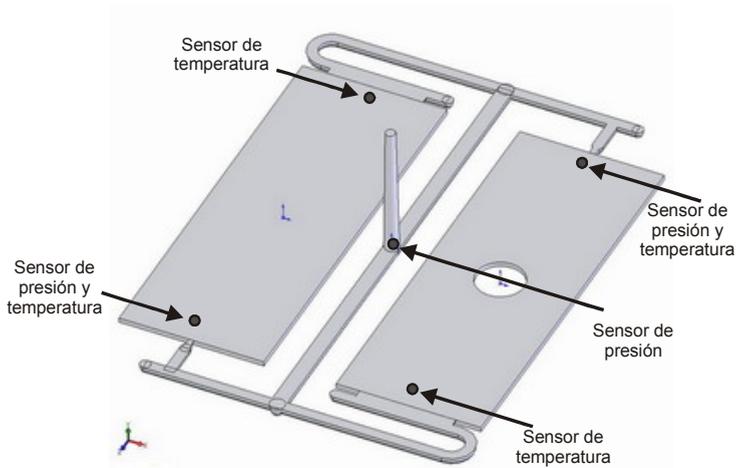


Figura III-2 Disposición de los sensores en el molde.

Tabla III-5 Características de los sensores utilizados.

Transductores de presión y temperatura KISTLER 6190A	
Rango	0÷2000 bar
T _{max}	450°C
Linealidad	≤±1%FSO
Sensibilidad	~2,5pC/bar
Longitud cable	0,4 metros
Termopar	Tipo: K
Transductor de presión KISTLER 6157BA	
Rango	0÷2000 bar
Linealidad	≤±1%FSO
Sensibilidad	~9,4pC/bar
Longitud cable	0,4 metros
Diámetro	4 mm
Transductores de temperatura KISTLER 6192A	
T _{max}	450°C
Longitud cable	0,4 metros
Termopar	Tipo: K

El molde está equipado con un conjunto de sensores de presión y temperatura para la captación de información durante el proceso, cuya localización se puede observar en la Figura III-2. Este conjunto de sensores se complementa con un sistema de

adquisición de datos para el archivo y visualización de las señales. En la Tabla III-5 se muestran las características de los sensores utilizados.

Para este estudio se ha optado por inyectar únicamente la placa que no tiene agujero en su interior por la entrada puntual. Se ha escogido esta geometría porque permite controlar la velocidad de cizalla en toda la geometría, ya que una pieza con aristas o con agujeros en el interior provocaría que no toda la pieza mantuviera un perfil de velocidades de cizalla uniforme.

Por lo tanto, la cavidad empleada para estudio y modelización es la que se muestra en la Figura III-3. Dicha geometría es la que ha sido modelizada y mallada mediante el software Moldflow para el estudio de simulación.

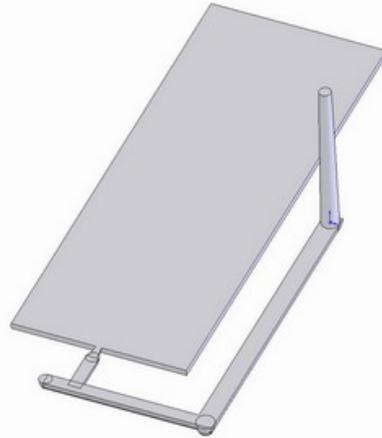


Figura III-3 Geometría de la cavidad a estudio.

2.4. Equipo 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 pruebas isotérmicas a una velocidad constante de calentamiento.

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.

2.4.1. Características técnicas del equipo DSC.

Las características principales son las siguientes:

- Rango de temperatura: T_{amb} hasta 700 °C
- Precisión en temperatura: $\pm 0,2$ °C
- Reproducibilidad temperatura: $\pm 0,1$ °C
- Velocidad de calentamiento: 0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C/min
- Velocidad de enfriamiento (aire): Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
- Velocidad de enfriamiento (N_2 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 μ W

2.4.2. Descripción del equipo.

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-4 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.

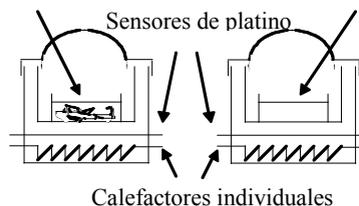


Figura III-4 Esquema de un sistema de medida DSC.

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 oquedad se encuentra alojado un porta probeta, así como los sistemas calefactor y sensor de temperaturas, todo ello de platino y independiente para cada oquedad. Es importante en esta técnica que la masa térmica de los porta probetas sean lo más pequeña posible, de forma que la resistencia térmica entre el crisol y el porta probetas 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 porta probetas con el entorno, y esta, 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.

El control de atmósfera se realiza mediante la purga del cabezal por un flujo de 100ml/min de gas nitrógeno. 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.

Crisoles.

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

Calibración.

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

2.5. Plastómetro para cálculo de índice de fluidez (MFI).

El índice de fluidez en masa (Melt Flow Index MFI) es la velocidad de extrusión de una resina fundida a través de una boquilla con una longitud y un diámetro determinados bajo unas condiciones específicas de temperatura, carga y posición del pistón en el cilindro de un fluidímetro, determinándose la velocidad como la masa extruída durante un tiempo especificado.

La realización del ensayo se ha realizado utilizando un plastómetro de extrusión standard (Ats Faar S.p.a., Vignate, Italy).

2.5.1. Características técnicas del plastómetro.

- Control de temperaturas por PID.
- Rango de temperatura de trabajo: $50^{\circ} \div 400^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$).
- Estabilidad térmica: $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ en el área de trabajo
- Dimensiones del cilindro de ensayo: $\varnothing 9,55$ mm interior ($\pm 0,007$ mm)
- Material del cilindro de ensayo: Acero (52/55 HRC).
- Dimensiones del pistón: $\varnothing 9,47$ mm ($\pm 0,007$ mm)
- Material del pistón: Acero (45/50 HRC)
- Peso del pistón: 325 g
- Dimensiones de la boquilla: 2,095 mm ($\pm 0,005$ mm)
- Material de la boquilla: Acero (60/65 HRC).
- Equipado con puerto RS232
- Dimensiones totales: 600x330x630 mm.
- Peso total: 30 kg.

2.5.2. Descripción del plastómetro.

El plastómetro es un equipo que funciona a una temperatura fija. El diseño general se muestra en la Figura III-5. El material termoplástico, que se encuentra dentro de un cilindro vertical, es extruído a través de una boquilla por un pistón cargado con un peso conocido. El aparato se compone de las siguientes partes esenciales:

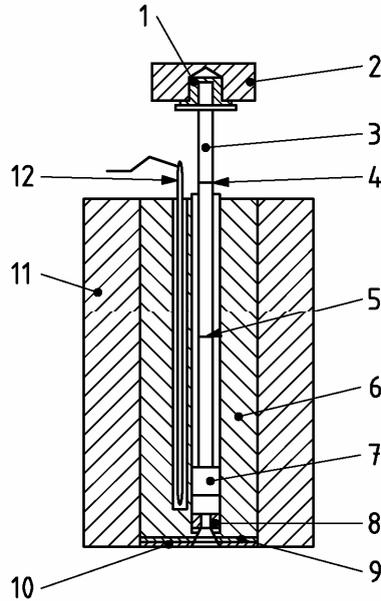


Figura III-5 Esquema del plastómetro

Leyenda Figura III-5:

- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 1.- Aislamiento | 7.- Cabezal del pistón |
| 2.- Peso movable | 8.- Boquilla |
| 3.- Pistón | 9.- Placa de retención de la boquilla |
| 4.- Marca de referencia superior | 10.- Placa/lámina aislante |
| 5.- Marca de referencia inferior | 11.- Aislamiento |
| 6.- Cilindro | 12.- Sensor de temperatura |

Cilindro.

El cilindro está fijado en posición vertical garantizado por un nivel de burbuja bidimensional, fijado en posición normal al eje del cilindro, y apoyos ajustables al aparato son apropiados para este propósito. El cilindro debe estar fabricado con un material resistente al desgaste y a la corrosión a la temperatura máxima del sistema de calefacción y el acabado, propiedades y dimensiones de su superficie no se ven afectadas por el material que está siendo ensayado.

Pistón.

El pistón tiene una longitud efectiva superior a la del cilindro. El pistón está fabricado con un material resistente al desgaste y a la corrosión hasta la

temperatura máxima del sistema de calefacción y sus propiedades y dimensiones no deben verse afectadas por el material que está siendo ensayado. A lo largo de tallo del pistón, hay dos finas marcas anulares de referencia separadas por 30 mm y posicionadas de tal manera que la que está en la parte superior esté alineada con la parte de arriba del cilindro cuando la distancia entre el borde inferior del cabezal del pistón y la parte superior de la boquilla sea de 20 mm. Estas marcas anulares del pistón son usadas como puntos de referencia durante las mediciones.

Sistema de control de temperatura.

Para todas las temperaturas del cilindro que se pueden establecer, el control de temperatura está dispuesto de tal manera que las diferencias de temperatura medidas entre los 10 mm y los 75 mm por encima de la parte superior de la boquilla, no excedan aquellas dadas en la Tabla III-6 durante la duración del ensayo.

Tabla III-6 Variación máxima permitida en temperatura con respecto a la distancia y con respecto al tiempo de ensayo.

Variación máxima en la temperatura de ensayo		
Temperatura de ensayo, T [°C]	En el espacio, entre 10mm y 75mm sobre la superficie de la boquilla [°C]	En el tiempo a 10 mm sobre la superficie de la boquilla [°C]
$125 \leq T < 250$	$\pm 2,0$	$\pm 0,5$
$250 \leq T < 300$	$\pm 2,5$	$\pm 0,5$
$300 \leq T$	$\pm 3,0$	$\pm 1,0$

El sistema de control de temperatura debe permitir que la temperatura de ensayo se fije con saltos inferiores o iguales a 0,2°C.

Boquilla.

La boquilla está hecha de carburo de tungsteno o de acero endurecido, de 8,000 mm \pm 0,025 mm de longitud. El diámetro interior debe ser circular, recto y uniforme de manera que cualquiera de sus puntos esté, con una tolerancia \pm 0,005 mm, dentro de un verdadero cilindro con un diámetro nominal de 2,095 mm. El diámetro interior tiene que revisarse regularmente con un calibre pasa/no pasa. Si está fuera de los límites de tolerancia, la boquilla se debe desechar. La boquilla debe tener los extremos planos, perpendiculares al eje del diámetro interior y libre de cualquier marca de mecanizado.

Para la determinación de las medidas reológicas se han utilizado tres boquillas diferentes. Todas las boquillas tienen un diámetro de 1mm, pero las longitudes varían, teniendo longitudes de 10, 20 y 30 mm.

Carga.

Un conjunto de pesos movibles, que pueden ajustarse para que las masas combinadas de los pesos y el pistón proporcionen la carga nominal seleccionada con una exactitud de $\pm 0,5\%$, se montan en la parte superior del pistón.

2.6. Reómetro capilar.

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 nuestro estudio se ha utilizado un reómetro capilar modelo Rheoflizer (Thermo Haake, Karlsruhe, Germany) que cumple la norma ISO 11443:1995.

2.6.1. Características técnicas del reómetro capilar.

- Motor:
 - Fabricante: Baumüller
 - Tipo: DS-56-S
 - RPM: 3000 min^{-1}
- Caja de cambios - Ratio de cambio: 28:1
- Diámetro Eje: 10 mm
- Fuerza Máxima: 20Kn
- Velocidad:
 - Mínima: 0,00179 mm/s
 - Máxima: 17,851 mm/s

2.6.2. Descripción del reómetro capilar.

El RheoCap Rheoflizer 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 Rheoflizer 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-6 se muestra esquemáticamente las principales partes de un reómetro capilar.

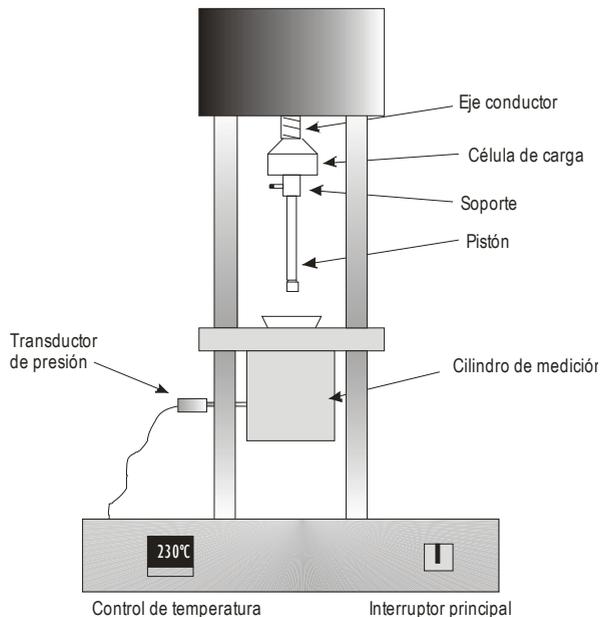


Figura III-6 Esquema del reómetro capilar.

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 y con longitudes entre 10 y 30 mm a intervalos de 10mm.

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, 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 equipo 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.

Como referencia de la velocidad de calentamiento del sistema se estima que esta aumenta 10°C por minuto, pero cuando se superan los 250°C la velocidad de calentamiento disminuye. Aproximadamente para calentar el cilindro desde temperatura ambiente hasta 200°C se necesitan sobre 30 minutos. Este tiempo incluye el tiempo de espera necesario para alcanzar un valor final estable.

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. Técnicas y determinaciones. Procedimientos operativos.

3.1. Triturado de las piezas inyectadas con molino.

Las piezas que han sido inyectadas experimentalmente son trituradas en el molino de cuchillas para su posterior reprocesado o análisis en equipos de caracterización. En el triturado se procesan tanto la pieza inyectada como el bebedero y canales de alimentación. La longitud máxima que presenta la nueva granza es de 5 mm, longitud adecuada para un posterior procesado por inyección ó análisis con equipos de caracterización de materiales.

3.2. Secado de la granza.

La necesidad de la estufa de secado viene dada por que el ABS 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 ABS por inyección, los niveles de humedad tienen que ser muy bajos.

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

3.3. Proceso de inyección.

Los ajustes de la máquina de inyección aplicados en el desarrollo experimental del estudio varían en función del material, del tiempo de inyección y de la temperatura utilizada.

3.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En la actualidad es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos ([72] Charsley and Warrington, 1992; [73] Mathot, 1994). Esta

técnica además de permitir la identificación de polímeros permite determinar el calor específico (C_p) de un material.

3.4.1. Fundamentos de la técnica DSC.

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-7). 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 (T_p).

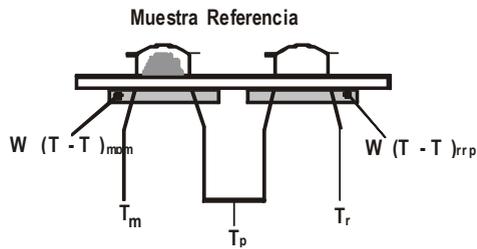


Figura III-7 Esquema básico de una célula DSC.

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:

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

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

Donde:

- E_m Energías eléctricas suministradas por la muestra a estudio.
- E_r Energías eléctricas suministradas por el polímero de referencia.
- T_m Temperatura del polímero a estudio.
- T_r Temperatura del polímero de referencia.
- T_p Temperatura programada.
- W_m Constante del polímero a estudio.

W_r Constante del polímero de referencia.

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 ([74] Balart et al., 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.

3.4.2. Fundamentos matemáticos de aplicación.

C_p es la energía necesaria para incrementar en una unidad de temperatura una cantidad de sustancia (calor específico); usando el SI es la energía necesaria para elevar en un 1 K la temperatura de 1 kg de masa. El valor de C_p está dado por la ecuación (3).

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \cdot \frac{1}{m} \quad (3)$$

Donde: C_p [J/(g·K)], Calor específico.
 m [g], Masa del material.

$\left(\frac{dQ}{dT} \right)$ [J/K], Cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura del material por cada grado K.

El sufijo $_p$ indica que el proceso es isobárico.

Para la determinación del calor específico de un material se han realizado tres ensayos tal y como marca la norma ISO 11357-4:2005.

1.- Ensayo en vacío. Se colocan crisoles vacíos tanto en el recipiente de la muestra como en el de referencia.

2.- Ensayo de calibración. Se coloca un crisol con material de calibración (α -alumina) en el recipiente de la muestra y un crisol vacío en el recipiente de referencia.

3.- Ensayo de medida. Se coloca un crisol con la muestra del material del que se desea obtener el C_p en el recipiente de la muestra y un crisol vacío en el recipiente de referencia.

Tras realizar los tres ensayos se utiliza la expresión (4) para calcular el calor específico:

$$C_p^m = C_p^r \frac{m_r (H_m - H_{\text{vacío}})}{m_m (H_r - H_{\text{vacío}})} \quad (4)$$

Donde:	C_p^m	[J/(g·K)],	Calor específico del polímero a estudio.
	C_p^r	[J/(g·K)],	Calor específico del polímero de referencia.
	m_m	[g],	Masa del polímero a estudio.
	m_r	[g],	Masa del polímero de referencia.
	H_m	[J/g],	Flujo de calor (dQ/dt) del polímero a estudio.
	H_r	[J/g],	Flujo de calor (dQ/dt) del polímero de referencia.
	$H_{\text{vacío}}$	[J/g],	Flujo de calor (dQ/dt) del crisol vacío.

3.5. Determinación del índice de fluidez (MFI).

El ensayo consiste en hacer pasar a través de una boquilla de geometría definida un material polímero, que inicialmente se encuentra sólido en el interior de un cilindro calefactor, pero que, por la acción de la temperatura y de un peso aplicado, facilita el flujo plástico del polímero a través de la boquilla. Es una medida indirecta de la viscosidad del material y suele expresarse como cantidad de material (en peso o en volumen) que fluye a través de la boquilla en una unidad de tiempo. Habitualmente, los resultados se expresan en g/10 min o en cm³ /10 min.

El MFI es un ensayo que tiene sentido a nivel cualitativo y para comparar diferentes polímeros de la misma familia en las mismas condiciones de ensayo, pero no puede emplearse con la finalidad de obtener parámetros de procesado, puesto que el ensayo se realiza a poca velocidad de cizalla, y en los procesos de transformación suelen aplicarse velocidades altas de cizalla.

La realización del ensayo se ha realizado siguiendo la norma UNE-EN ISO 1133:2006.

3.5.1. Fundamentos de la técnica.

Se carga el cilindro con el polímero a estudiar, durante la carga se debe comprimir el mismo con la varilla de carga, haciendo presión manualmente. El tiempo de precalentamiento comienza inmediatamente después de que el cilindro haya sido cargado de material, la temperatura normalizada para el ABS es de 265 °C. Se coloca el pistón en el cilindro, se coloca cargado para el material de bajo índice de fluidez y descargado para el material de alto índice de fluidez, ya que si se colocara cargado la pérdida de muestra durante el calentamiento sería apreciable. La carga normalizada para el ABS es de 10 Kg.

Una vez se han superado los cinco minutos de calentamiento, se carga el pistón con los 10 Kg establecidos por norma y se deja fluir el material hasta que la marca inferior de referencia del pistón alcanza el borde superior del cilindro, en ese instante se pone en marcha el cronómetro. Se realizan sucesivos cortes para medir la velocidad de extrusión en un intervalo de tiempo determinado. El intervalo de tiempo debe permitir que la longitud del material extruido sea superior a 10 mm e inferior a 20 mm.

Se deja de cortar cuando la marca superior del tallo del pistón alcanza el borde superior del cilindro.

3.5.2. Fundamentos matemáticos de aplicación.

Una vez enfriados los cortes obtenidos, preferiblemente tres o más, se pesan individualmente con una aproximación de 1 mg y se calcula la masa promedio. Si la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo de los pesos individuales supera el 15% del promedio, se descartan los resultados y se repite el ensayo en una porción nueva de la muestra.

El índice de fluidez (MFI), expresado en gramos por 10 min, viene dado por la siguiente ecuación.

$$MFI(T, m_{nom}) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (5)$$

Donde:

- T [°C], es la temperatura del ensayo.
- m_{nom} [kg], es la carga nominal.
- m [g], es la masa promedio de los cortes.
- t [s], es el intervalo de tiempo entre los cortes.
- 600 es el factor utilizado para convertir gramos por segundo en gramos por 10 min (600s).

3.6. Determinación de la viscosidad con un reómetro capilar.

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de un material sometido a esfuerzos externos ([75] Macosko, 1994). 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 11443:95.

3.6.1. Fundamentos de la técnica de reología capilar.

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⁻¹, que son las que aparecen 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 (ΔP) alcanzada al extruir la muestra a una velocidad constante a través del capilar.

Los ensayos reológicos se van a realizar con dos temperaturas distintas, 230 y 250 °C, estas temperaturas son las escogidas para la posterior inyección de los polímeros de ABS. Para cada una de las temperaturas escogidas se realizan mediciones en el rango de velocidades de cizalla entre 100 y 10.000 s⁻¹, 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⁻¹). 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.

Los valores aparentes se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P \cdot R}{2 \cdot L} \quad (6)$$

$$\gamma_{app} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot R^3} \quad (7)$$

$$\eta_{app} = \frac{\tau_{app}}{\gamma_{app}} \quad (8)$$

donde: τ_{app} [Pa], Tensión de cizalla aparente.
 ΔP [bar], Variación de presión dentro de la boquilla.
 R [mm], Radio de la boquilla del reómetro.
 L [mm], Longitud de la boquilla del reómetro.
 γ_{app} [s^{-1}], Velocidad de cizalla aparente.
 Q [mm^3/s], Caudal de fluido que pasa por la boquilla.
 η_{app} [Pa/s], Viscosidad aparente.

3.6.2. Modelos matemáticos de aplicación.

Para determinar los valores reales de viscosidad con un reómetro capilar se deben realizar dos correcciones. Estas correcciones se deben aplicar 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 ([76] Bagley, 1957). Esta corrección cuantifica y corrige la sobrepresión que se produce al pasar el material de un cilindro de mayor diámetro 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 (9).

$$\tau_{corr} = \frac{\Delta P}{2 \left(\frac{L}{R} + e \right)} \quad (9)$$

Siendo: τ_{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 ([77] *Eisenschitz et al., 1929*) 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 (10).

$$\gamma_{corr} = \left(3 + \frac{1}{n} \right) \frac{\gamma_{app}}{4} \quad (10)$$

Siendo: γ_{corr} [s^{-1}] 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 (η) utilizando la expresión (11).

$$\eta = \frac{\tau_{corr}}{\gamma_{corr}} \quad (11)$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Diseño de experimentos.

Para la planificación de la parte experimental del estudio se ha utilizado la metodología de “diseño de experimentos” (Design Of Experiments - DOE). Los modelos de DOE además de permitir planificar la secuenciación de los ensayos, son modelos estadísticos cuyo objetivo es averiguar si unos determinados factores influyen en la variable de interés y, si existe influencia de algún factor, cuantificarla.

La metodología del diseño de experimentos se basa en la experimentación ([78] *Del Vecchio, 1997*). Es conocido que si se repite un experimento, en condiciones indistinguibles, los resultados presentan variabilidad que puede ser grande o pequeña. Si la experimentación se realiza en un laboratorio donde la mayoría de las causas de variabilidad están muy controladas, el error experimental será pequeño y habrá poca variación en los resultados del experimento. Pero si se experimenta en procesos industriales, administrativos, ... la variabilidad es grande en la mayoría de los casos.

El objetivo del diseño de experimentos es estudiar si utilizar un determinado tratamiento produce una mejora en el proceso o no. Para ello se debe experimentar utilizando el tratamiento y no utilizándolo. Si la variabilidad experimental es grande, sólo se detectará la influencia del uso del tratamiento cuando éste produzca grandes cambios en relación con el error de observación.

La metodología del diseño de experimentos estudia cómo variar las condiciones habituales de realización de un proceso empírico para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos en la respuesta, de esta forma se obtiene un mayor conocimiento del comportamiento del proceso de interés.

La metodología del diseño de experimentos además permite obtener un modelo estadístico-matemático que permita hacer predicciones de respuestas futuras.

1.1. Planificación de los experimentos.

La experimentación forma parte natural de la mayoría de las investigaciones científicas e industriales, en muchas de las cuales, los resultados del proceso de interés se ven afectados por la presencia de distintos factores, cuya influencia puede estar oculta por la variabilidad de los resultados muestrales. Es fundamental conocer los factores que influyen realmente y estimar esta influencia. Para conseguir esto es necesario experimentar, variar las condiciones que afectan a las unidades experimentales y observar la variable respuesta. Del análisis y estudio de la información recogida se obtienen las conclusiones.

1.1.1. Objetivos.

Para una correcta planificación de los ensayos es necesario definir el objetivo que se desea conseguir. En nuestro caso consiste en determinar y cuantificar los efectos de la temperatura y de la velocidad de cizalla tras dos ciclos de reprocesado sobre dos tipos de polímeros ABS de distinto índice de fluidez.

1.1.2. Factores.

En el presente trabajo se han considerado tres factores en todo el conjunto de parámetros que pueden ser considerados dentro del proceso de inyección:

Temperatura de inyección (T) [°C].

Es la temperatura programada del material a la entrada de la cavidad. Dicha temperatura se corresponde con la temperatura programada sobre máquina en la boquilla y última resistencia del cilindro. No se consideran las temperaturas de las restantes resistencias del cilindro en las distintas secciones del mismo, cuyos valores programados se establecen siguiendo las recomendaciones de los fabricantes del material.

Índice de Fluidez del material virgen (MFI) [g/(10min)].

El índice de fluidez se define como la tasa de flujo másico de polímero que pasa a través de un capilar en condiciones de temperatura y presión controladas, y se determina a partir de la masa de termoplástico fundido que se escurre por el capilar durante un determinado período de tiempo.

Esta propiedad se utiliza particularmente para indicar la uniformidad de la tasa de flujo del polímero en un proceso de transformación, y por lo tanto es un dato indicativo de otras propiedades físicas del polímero. Así, el índice de fluidez es una medida indirecta de la masa molecular y de la procesabilidad de los termoplásticos.

El índice de fluidez no es una propiedad intrínseca del polímero sino un parámetro empírico que depende de las propiedades físicas y de la estructura molecular del polímero. La medida del índice de fluidez es inversamente proporcional a la viscosidad del material en estado fundido, y ésta también lo es al peso molecular del polímero.

El índice de fluidez del ABS comercial se determina en las condiciones de ensayo y según el procedimiento operatorio de acuerdo con las especificaciones contenidas en la norma UNE-EN ISO 1133:2006.

Tiempo de inyección (t) [s].

En los objetivos se considera deseable estudiar el efecto de la velocidad de cizalla, pero es un parámetro muy difícil de controlar en un proceso de inyección. Por lo tanto se ha optado por utilizar el tiempo de inyección que es un parámetro fácilmente controlable tanto a efectos de simulación como de inyección real. Es indiferente utilizar la velocidad de cizalla o el tiempo de inyección ya que un parámetro es inversamente proporcional al otro y evaluable indirectamente mediante simulación.

El tiempo de inyección, es el tiempo programado para el llenado del molde mientras la máquina mantiene el control de la velocidad de desplazamiento del husillo. Dicho tiempo es el límite inferior del tiempo de llenado efectivo de la cavidad, que incluye además la fase final de llenado bajo control de la presión de inyección. La diferencia entre ambos depende del conjunto de condiciones de proceso restantes.

Dicho tiempo, que a efectos del simulador se introduce directamente como parámetro de entrada, debe ser expresado en máquina en forma de velocidad de inyección del husillo. Para ello debe ser tenido en cuenta el perfil de velocidad de inyección que se desea emplear para poder efectuar el llenado de la cavidad.

A efectos del presente trabajo se ha considerado un perfil de velocidad constante, de modo que la transformación entre ambos parámetros es directa mediante la expresión:

$$V_{inyección} = \frac{V_{inyección}}{A_{cilindro} \cdot t_{inyección}} \quad (12)$$

Siendo: $V_{inyección}$ [cm/s], Velocidad de inyección
 $V_{inyección}$ [cm³], Volumen del material que se inyecta durante la fase de llenado. Dicho volumen difiere del volumen total inyectado en función de la compactación sufrida por el material y de la geometría y sección de la cavidad.

$A_{cilindro}$ [cm²], Sección interior del cilindro de inyección.

$t_{inyección}$ [s], Tiempo de inyección.

1.1.3. Niveles de los factores.

A cada uno de los factores estudiados se le han asignado dos niveles dentro su intervalo de trabajo, uno alto y uno bajo.

Temperatura de inyección (T) [°C].

Para determinar los niveles alto y bajo de la temperatura de inyección se ha consultado la información proporcionada por el fabricante del polímero, así como la información disponible en la base de datos *CAMPUS* ([79] *CAMPUS*) y la información disponible en el software de simulación *Moldflow*.

La temperatura de procesamiento recomendada de los dos materiales vírgenes es 240°C, y el intervalo de temperaturas apto para procesar por inyección los dos materiales se encuentra entre 220 y 260 °C. Se ha desestimado utilizar los valores extremos del intervalo como valores de trabajo ya que, los resultados obtenidos a 260 °C se muestran irregulares por lo que se ha escogido otra pareja de temperaturas equidistantes a la recomendada y que estén dentro del intervalo sugerido. Los valores escogidos se muestran en la Tabla IV-1.

Tabla IV-1 Niveles alto y bajo de las temperaturas utilizadas experimentalmente.

	Temperatura [°C]
Nivel bajo (-1)	230
Nivel alto (1)	250

Índice de Fluidez del material virgen (MFI) [cm³/(10min)].

Los valores alto y bajo del índice de fluidez del material están dados por los materiales escogidos. Uno de los materiales presenta un índice de fluidez alto, es decir es un material que fluye fácilmente y que se utiliza en inyección para todo tipo de piezas, aunque presenten paredes delgadas, grandes dimensiones o sean muy complejas.

El otro material escogido presenta un índice de fluidez bajo, es decir fluye menos volumen en el mismo periodo de tiempo. Los materiales con índice de fluidez bajos se utilizan habitualmente en procesos de extrusión, aunque se pueden utilizar también en inyección de piezas no muy complejas y que presenten altas propiedades mecánicas.

Tabla IV-2 Niveles alto y bajo del MFI de los polímeros utilizados experimentalmente

	MFI [cm ³ /(10min)]
Nivel bajo (-1)	7
Nivel alto (1)	22

Tiempo de inyección (t) [s].

Como ya se ha comentado anteriormente, el tiempo de inyección ha sido utilizado en lugar de la velocidad de cizalla, ya que es la inversa de este.

Para determinar los niveles alto y bajo del tiempo de inyección se han utilizado la simulación. Como se ha utilizado una geometría muy simple, los resultados obtenidos por simulación no difieren de los resultados reales por lo tanto se ha determinado los valores altos y bajos de velocidad de cizalla a partir de simulación.

Para determinar el intervalo de trabajo de tiempo de inyección se ha utilizado como primera aproximación el análisis de la ventana de trabajo "Molding Window" en el intervalo de temperaturas que ya se ha especificado (230÷250°C). Al analizar la ventana de trabajo se han tomado como datos preliminares los tiempos de inyección de 1 y 2 segundos hasta switch-over.

Para comprobar la viabilidad de los tiempos preliminares se ha analizado la fase de llenado con Moldflow. Este estudio se ha realizado para las dos temperaturas, para los dos materiales propuestos anteriormente y para los tiempos a estudio, por lo que han sido necesarias ocho simulaciones. El objetivo de estas simulaciones es determinar la viabilidad de utilizar los tiempos de llenado propuestos en combinación con el resto de parámetros. Para comprobar la viabilidad se han analizado los siguientes factores:

- Llenado de pieza.
- Fuerza de cierre < 75 T.
- Presión de inyección < 173 Mpa.
- Velocidad de cizalla < $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.
- Tensión de cizalla < 0,30 Mpa.
- Temperatura en el intervalo 200÷280 °C
- Diferencia de temperaturas del frente de avance.

Los anteriores factores se han analizado tanto para la cavidad de la pieza como para el sistema de alimentación, en la Tabla IV-3 y en la Tabla IV-4 se muestran los resultados obtenidos en las simulaciones.

Tabla IV-3 Análisis de llenado del material P2MAT[®] (MBV).

	T ^a =230°C t=1s		T ^a =230°C t=2s		T ^a =250°C t=1s		T ^a =250°C t=2s	
	Valor	Instante [s]						
ANÁLISIS DE LLENADO DE LA CAVIDAD DE LA PIEZA								
Tiempo inyección con switch-over [s]	1,110		2,250		2,214		2,220	
Fuerza de cierre [T]	21,06		23,93		17,38		19,65	
Presión de inyección [Mpa]	94,77	1,04	101,4	2,08	81,52	1,03	86,32	2,07
Velocidad cizalla 95% máximo [s ⁻¹]	52,41·10 ²	0,25	19,10·10 ²	0,41	38,07·10 ²	0,21	23,80·10 ²	0,40
Tensión de cizalla 95% máxima [Mpa]	0,27	0,25	0,30	2,08	0,27	0,21	0,26	2,07
Temperatura 95% [°C]	245,1	0,25	242,8	0,50	263,4	0,45	261,2	2,07
Max dif T ^a del frente de avance [°C]	1,1		1,4		1,5		1,7	
ANÁLISIS DE LLENADO DEL SISTEMA DE ALIMENTACIÓN								
Tensión de cizalla 95% máxima [Mpa]	3,188·10 ³	0,25	1,564·10 ³	0,50	3,136·10 ³	0,25	1,556·10 ³	2,00
Temperatura 95% [°C]	0,33	0,25	0,30	0,50	0,26	0,25	0,23	2,00
Max dif T ^a del frente de avance [°C]	246,1	0,40	242,5	0,70	264,6	0,45	260,9	0,71

Tabla IV-4 Análisis de llenado del material P2HE[®] (MAV)

	T ^a =230°C t=1s		T ^a =230°C t=2s		T ^a =250°C t=1s		T ^a =250°C t=2s	
	Valor	Instante [s]						
ANÁLISIS DE LLENADO DE LA CAVIDAD DE LA PIEZA								
Tiempo inyección con switch-over [s]	1,110		2,260		2,190		2,240	
Fuerza de cierre [T]	23,33		26,52		19,68		22,39	
Presión de inyección [Mpa]	104,2	1,04	111,3	2,08	90,02	1,03	96,02	2,07
Velocidad cizalla 95% máximo [s ⁻¹]	53,83·10 ²	0,25	14,47·10 ²	0,40	28,75·10 ²	0,20	19,32·10 ²	0,40
Tensión de cizalla 95% máxima [Mpa]	0,30	0,25	0,33	2,08	0,29	0,20	0,28	2,07
Temperatura 95% [°C]	247,0	0,25	243,9	0,50	264,9	0,45	262,5	2,00
Max dif T ^a del frente de avance [°C]	1,20		1,35		1,45		1,80	
ANÁLISIS DE LLENADO DEL SISTEMA DE ALIMENTACIÓN								
Tensión de cizalla 95% máxima [Mpa]	3,251·10 ³	0,25	1,572·10 ³	0,50	3,170·10 ³	0,25	1,556·10 ³	2,00
Temperatura 95% [°C]	0,39	0,25	0,35	0,50	0,30	0,25	0,26	0,51
Max dif T ^a del frente de avance [°C]	247,0	0,40	243,8	0,70	265,9	0,40	262,0	0,70

1.1.4. Ciclos de reprocesado.

En el presente estudio se va analizar los efectos del reprocesado sobre dos ciclos, por lo tanto los parámetros a estudiar aumentan, ya que se debe estudiar tanto el tiempo de inyección como la temperatura de los ciclos de reprocesado. Los niveles de los factores para los diferentes ciclos de reprocesado se mantienen tal y como se habían definido en el apartado 1.1.3. Los parámetros definitivos a analizar se muestran en la Tabla IV-5.

Tabla IV-5 Parámetros a estudio.

Material	
Temperatura 1 ^{er} ciclo de reprocesado	T_1
Temperatura 2 ^o ciclo de reprocesado	T_2
Tiempo de inyección 1 ^{er} ciclo de reprocesado	t_1
Tiempo de inyección 2 ^o ciclo de reprocesado	t_2

1.1.5. Diseño factorial.

Una vez se han escogido los factores que se van a estudiar (material, temperaturas y tiempos de primer y segundo ciclo) se observa que el número de factores a estudiar han ascendido a 5 y como cada uno de ellos se va a analizar a dos niveles el número de ensayos necesarios asciende a 32 (2^5).

Para facilitar la planificación se ha optado por plantear un diseño de experimentos para cada material y posteriormente ya se analizarán de forma conjunta. Por lo tanto para cada material es necesario realizar 16 experimentos (2^4). Este número de ensayos no es exacto, ya que para poder realizar los ensayos es necesario haber realizado un primer ciclo de procesado. En el primer ciclo de procesado solamente se pueden combinar 2 parámetros (T_1 y t_1) por lo que el número de ensayos necesarios para el primer ciclo asciende a 4 (2^2). En resumen para cada material es necesario realizar 20 ensayos (4 del primer ciclo y 16 del segundo), por lo tanto el número total de experimentos para los dos materiales asciende a 40.

1.1.5.1. Codificación de las muestras.

Para simplificar la cita de cada uno de los ensayos se ha utilizado un sistema de codificación de tres dígitos. La letra representa el material que se procesa, A para el material de alta viscosidad (P2HE) y, B para el material de baja viscosidad (P2MAT). El dígito de las unidades representa las condiciones de procesado del primer ciclo de inyección, y las decenas las condiciones del segundo ciclo. En la Tabla IV-6 se muestra los valores que representa la codificación para los dos ciclos de procesado.

Tabla IV-6 Codificación de las condiciones de procesado.

CÓDIGO	Condiciones de inyección	
	Temperatura [°C]	Tiempo de inyección [s]
1	230	1
2	230	2
3	250	1
4	250	2

En la Figura IV-1 se muestra un esquema de los ensayos realizados para los dos materiales.

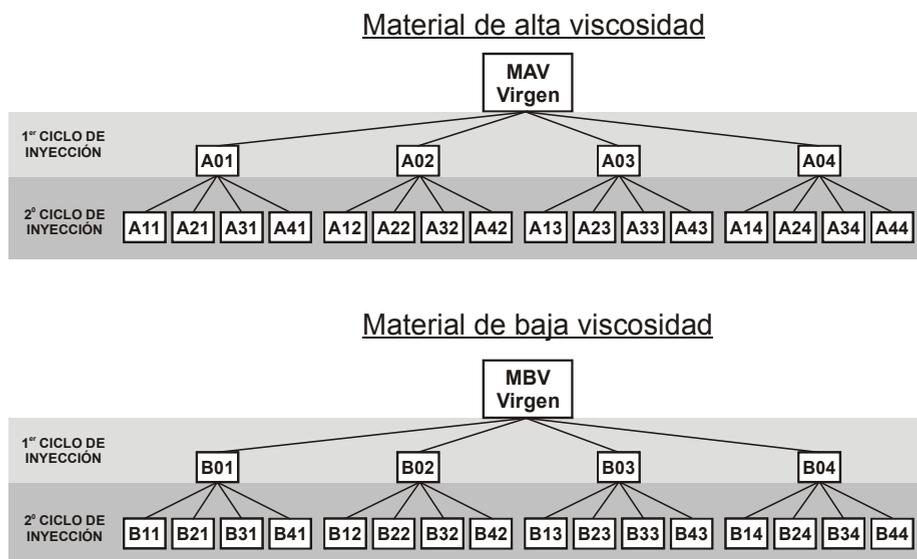


Figura IV-1 Planificación de los ensayos.

1.1.6. Aleatorización de los ensayos.

La aleatorización es la piedra angular en la que se fundamenta el uso de métodos estadísticos en el diseño experimental ([80] Montgomery, 2005). Por aleatorización se entiende que tanto la asignación del material experimental como el orden que se realizarán las corridas o ensayos individuales del experimento se realizarán al azar. La aleatorización correcta del experimento ayuda también a “sacar del promedio” los efectos de factores extraños que pudieran estar presentes.

Para construir el diseño experimental se ha utilizado el software comercial Design Expert ([81] *Design-Expert*), este software permite tanto planificar el experimento como ayudar a su posterior análisis. De la Tabla IV-7, a la Tabla IV-10 se muestra el orden que se ha utilizado para el desarrollo de los ensayos para los dos polímeros de ABS y los dos ciclos de procesado.

Tabla IV-7 Orden de los ensayos del primer ciclo de inyección del MBV.

Orden Estándar	Orden de ensayo (Aleatorio)	Código	Temperatura 1 ^{er} ciclo [°C]	Tiempo de inyección 1 ^{er} ciclo [s]
4	1	B04	250	2
2	2	B03	250	1
1	3	B01	230	1
3	4	B02	230	2

Tabla IV-8 Orden de los ensayos del primer ciclo de inyección del MAV.

Orden Estándar	Orden de ensayo (Aleatorio)	Código	Temperatura 1 ^{er} ciclo [°C]	Tiempo de inyección 1 ^{er} ciclo [s]
3	1	A02	230	2
1	2	A01	230	1
4	3	A04	250	2
2	4	A03	250	1

Tabla IV-9 Orden de los ensayos del segundo ciclo de inyección del MBV.

Orden Estándar	Orden de ensayo (Aleatorio)	Código	Temp. 1 ^{er} ciclo [°C]	Tiempo inyección 1 ^{er} ciclo [s]	Temp. 2 ^o ciclo [°C]	Tiempo inyección 2 ^o ciclo [s]
12	1	B24	250	2	230	2
4	2	B14	250	2	230	1
3	3	B12	230	2	230	1
7	4	B32	230	2	250	1
2	5	B13	250	1	230	1
6	6	B33	250	1	250	1
9	7	B21	230	1	230	2
10	8	B23	250	1	230	2
14	9	B43	250	1	250	2
13	10	B41	230	1	250	2
16	11	B44	250	2	250	2
11	12	B22	230	2	230	2
8	13	B34	250	2	250	1
5	14	B31	230	1	250	1
1	15	B11	230	1	230	1
15	16	B42	230	2	250	2

Tabla IV-10 Orden de los ensayos del segundo ciclo de inyección del MAV.

Orden Estándar	Orden de ensayo (Aleatorio)	Código	Temp. 1^{er} ciclo [°C]	Tiempo inyección 1^{er} ciclo [s]	Temp. 2^o ciclo [°C]	Tiempo inyección 2^o ciclo [s]
3	1	A12	230	2	230	1
4	2	A14	250	2	230	1
16	3	A44	250	2	250	2
7	4	A32	230	2	250	1
9	5	A21	230	1	230	2
14	6	A43	250	1	250	2
8	7	A34	250	2	250	1
6	8	A33	250	1	250	1
15	9	A42	230	2	250	2
5	10	A31	230	1	250	1
2	11	A13	250	1	230	1
11	12	A22	230	2	230	2
12	13	A24	250	2	230	2
1	14	A11	230	1	230	1
13	15	A41	230	1	250	2
10	16	A23	250	1	230	2

2. Modelización reológica utilizada y metodología de evaluación.

Una de las propiedades más influyentes desde el punto de vista del procesado por inyección es el comportamiento reológico del material, de cuyo conocimiento y estudio dependen fases cruciales de dicho proceso como el llenado de la cavidad.

La evaluación del comportamiento reológico del material en condiciones próximas a las del proceso por inyección se realiza a través del ensayo normalizado recogido en la norma ISO 11443:1995, mediante la cual se determina la viscosidad del material mediante el uso de reómetros capilares.

Mediante dicho ensayo se obtienen los valores de viscosidad del material en función de la temperatura y la velocidad de cizalla a las que éste se ve sometido, y constituyen la base para la modelización del comportamiento del material para su consideración en las simulaciones de llenado de cavidad mediante métodos numéricos.

2.1. Modelo de evaluación del comportamiento reológico.

Para la correcta simulación de las condiciones de llenado en el moldeo por inyección de materiales termoplásticos, se han propuesto diferentes tipos de modelos matemáticos que ofrecen como resultado la viscosidad del material en función de las condiciones físicas a las que éste se ve sometido.

Como es bien conocido, 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); mientras que, en condiciones de cizalla elevada, la viscosidad decrece rápidamente con la velocidad de cizalla (comportamiento pseudoplástico) (Figura IV-2).

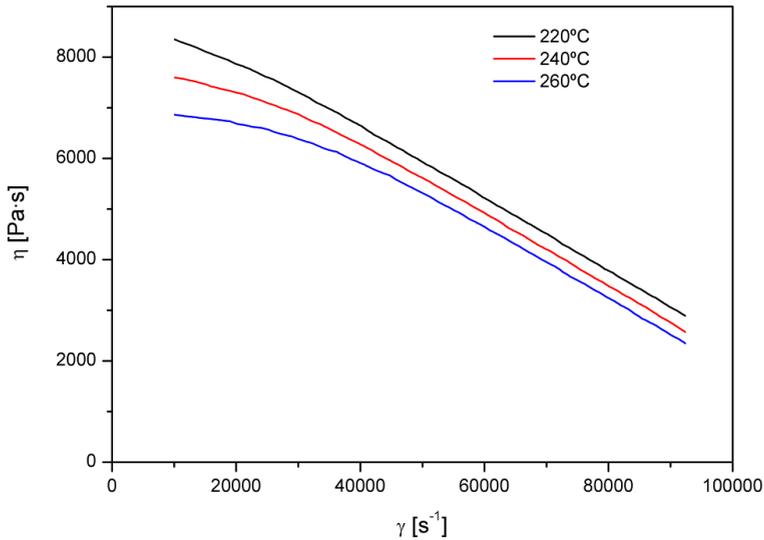


Figura IV-2 Gráfica de viscosidad del ABS, grado Lanxess – Novodur P2M-AT

Por otra parte, los parámetros de dependencia que influyen directamente en la viscosidad del material son:

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

De acuerdo con estas premisas, son varios los modelos matemáticos propuestos para la evaluación de la viscosidad del material, y cuya aplicación es fácilmente incorporada por los software comerciales de simulación. Los más comúnmente empleados son los mostrados a continuación ([20] Kennedy, 1995; [82] Advanced_CAE_Tech, 1997; [83] Potsch and Michaeli, 1995).

A) Modelo exponencial.

La expresión del modelo es la siguiente:

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m) = K \cdot e^{\left(\frac{T_{amb}}{T_m}\right)} \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (13)$$

Siendo: T_{amb} [K], la 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.

Este modelo se caracteriza por operar correctamente sólo cuando se consideran 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 ([84] Cross, 1965) es la siguiente:

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

Siendo: η_0 [Pa·s], viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.
 τ^* [Pa], constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material.
 n [-], 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 cizalla nula se considera la siguiente expresión:

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} B \cdot e^{\left(\frac{T_b}{T_m}\right)} \cdot e^{(\beta \cdot p)}, & \text{si } T_m \geq T_{trans} \\ \infty, & \text{si } T_m < T_{trans} \end{cases} \quad (15)$$

Siendo: T_{trans} [K], temperatura de transición del material.
 T_b [K], constante del modelo que marca la sensibilidad de η_0 con respecto a la temperatura.
 β [Pa], constante del modelo que señala la dependencia de η_0 con respecto a la presión.
 B [Pa·s], constante del modelo que marca el valor de partida de η_0 .

Este modelo se caracteriza por ofrecer resultados fiables en las condiciones de llenado de molde, pero está limitado cuando se consideran las condiciones de compactación. Esto se debe a que el cálculo de la viscosidad η_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:

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

Siendo: η_0 [Pa·s], la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.

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

n [-], 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 cizalla nula se considera la misma expresión que en el modelo de Cross-exponencial, por lo que este modelo presenta las mismas limitaciones que el anterior.

D) Modelo de Cross-WLF.

La expresión del modelo es la siguiente:

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma}\right)^{(1-n)}} \quad (17)$$

Siendo: η_0 [Pa·s], la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.

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

n [-], 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 cizalla nula se considera la expresión de Williams-Landel-Ferry ([85] Williams et al., 1955):

$$\eta_0(T_m, p) = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1(T_m - \tilde{T})}{A_2 + (T_m - \tilde{T})}\right)}, & \text{si } T_m \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T_m < \tilde{T} \end{cases} \quad (18)$$

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

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

Siendo: \tilde{T} [K], la temperatura de transición del material, dependiente 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.

Este modelo se caracteriza por ofrecer resultados fiables en las condiciones de llenado de molde, así como en las condiciones de compactación, por lo que resulta adecuado para su aplicación.

E) Modelo de Carreau-WLF.

La expresión del modelo es la siguiente:

$$\eta(\dot{\gamma}, T_m, p) = \frac{\eta_0(T_m, p)}{\left(1 + \left(\frac{\eta_0(T_m, p)}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma}\right)^2\right)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (19)$$

Siendo: η_0 [Pa·s], la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula.

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

n [-], 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 cizalla nula se considera la misma expresión que en el modelo de Cross-WLF, por lo que este modelo presenta las mismas características que el anterior.

Dadas las características de los cinco modelos, se considera preferible el empleo del modelo de Cross-WLF, dado que ([20] Kennedy, 1995; [82] *Advanced_CAE_Tech*, 1997; [83] Potsch and Michaeli, 1995):

- Modeliza con una gran aproximación tanto el comportamiento newtoniano como pseudoplástico del material, importantes para la evaluación tanto de las condiciones de llenado como de compactación.
- La expresión simplifica el cálculo del tramo pseudoplástico al considerar lineal la pendiente de dicho tramo en escala logarítmica, lo cual favorece la interpretación de los resultados.

El uso de este modelo supone la necesidad de determinación de un total de 7 parámetros (n , τ^* , D_1 , D_2 , D_3 , A_1 , \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.

2.2. Determinación de parámetros independientes del modelo de Cross-WLF.

Una vez seleccionado el modelo de Cross-WLF para la determinación del comportamiento del material, del estudio del significado de los diferentes parámetros del modelo, cabe diferenciar dos grupos cuya clasificación puede realizarse en base a su dependencia de las características físicas del polímero.

Una característica física que es propia del comportamiento de los materiales poliméricos termoplásticos es la temperatura de transición vítrea, T_g [$^{\circ}\text{C}$], cuya determinación se puede realizar mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido y que tiene una gran importancia en el proceso de inyección, ya que determina una referencia para el punto de extracción de piezas moldeadas.

Dicha temperatura, tal y como se aprecia en las curvas de comportamiento p-v-T del material (Figura IV-3), depende de la presión a la que está sometido el material.

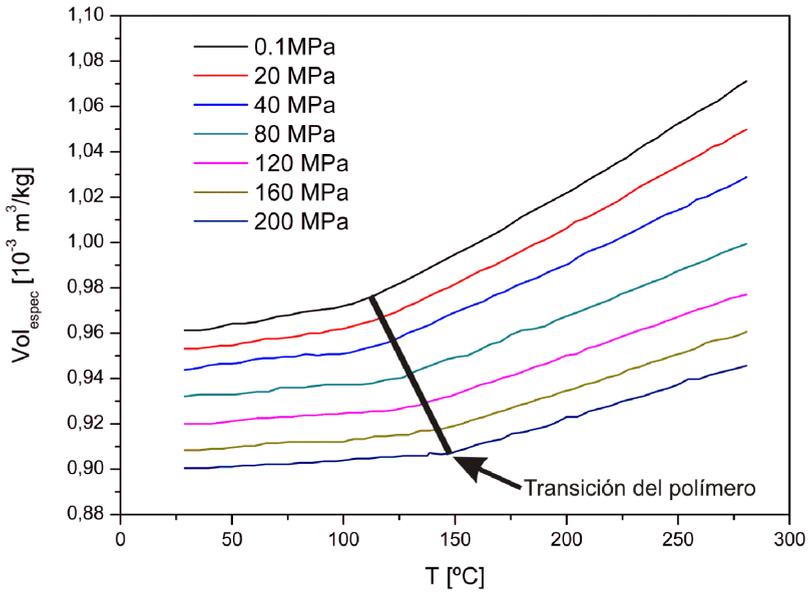


Figura IV-3 Gráfica p-v-T del ABS, grado Lanxess – Novodur P2HE

No obstante dicha dependencia, si se consideran los datos relativos a las materias vírgenes de ABS ofrecidos por los diferentes fabricantes en sus bases de datos de materiales poliméricos (Lanxess, Basf, Dow Plastics, GE), se puede concluir que:

- La temperatura de transición vítrea del ABS a presión atmosférica oscila en un intervalo muy limitado:

$$\begin{aligned} T_g &= 95^\circ C \div 115^\circ C \\ \bar{T}_g &= 105^\circ C \end{aligned} \quad (20)$$

- La variación de la temperatura de transición vítrea en función de la presión del material se mantiene prácticamente constante, independientemente del valor de la temperatura de transición vítrea a presión atmosférica:

$$\frac{\partial T_g}{\partial p} \cong 0,25 K / MPa \quad (21)$$

Estos valores de referencia pueden ser extrapolados, de forma genérica, al conjunto de materiales reciclados de ABS si se considera que:

- Los materiales reciclados proceden de cualquiera de los grados comercialmente disponibles y que se caracterizan por los valores antes citados.
- Ante una eventual mezcla de diferentes grados de ABS, el efecto final sobre dichas variables no se verá afectado dado el limitado intervalo de variabilidad de dichos parámetros.

De acuerdo con el modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF) ([85] *Williams et al., 1955*), los parámetros D_2 , D_3 reflejan el comportamiento del material con respecto al fenómeno de transición, 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.

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 ABS como material genérico, o bien, completamente independientes.
- Parámetros dependientes, n , τ^* , D_1 , A_1 , cuyos valores son particulares de cada grado de ABS.

En consecuencia, y de acuerdo con lo señalado con anterioridad, se adoptan los siguientes valores para los parámetros independientes del ABS:

$$\begin{aligned}\tilde{A}_2 &= 51,6K \\ D_2 &= \bar{T}_g = 105^\circ C = 378,15K \\ D_3 &= \frac{\partial \bar{T}_g}{\partial p} \cong 0,25K / MPa = 0,25 \cdot 10^{-6} K / Pa\end{aligned}\tag{22}$$

Con lo que el modelo WLF del ABS queda como sigue:

$$\eta_0 = \begin{cases} D_1 \cdot e^{\left(\frac{-A_1(T-\tilde{T})}{A_2+(T-\tilde{T})} \right)}, & \text{si } T \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T < \tilde{T} \end{cases}\tag{23}$$

$$\begin{aligned}A_2 &= 51,6 + 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot p \\ \tilde{T} &= 378,15 + 0,25 \cdot 10^{-6} \cdot p\end{aligned}$$

3. Caracterización de los materiales vírgenes.

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. Por otro lado también es necesario conocer el calor específico (C_p) del material a estudio, ya que este parámetro permite controlar el enfriamiento del mismo una vez ya ha sido inyectado.

3.1. Materiales experimentales.

En esta sección se va a caracterizar tanto reológicamente como térmicamente los materiales que se han utilizado en la parte experimental del presente estudio.

3.1.1. Lanxess P2MAT[®] (MBV).

3.1.1.1. Caracterización reológica.

De los dos materiales utilizados en la parte experimental, éste es el material experimental con viscosidad más baja. Se ha caracterizado a dos temperaturas, 230 y 250 °C, ya que son las temperaturas a las que posteriormente se va a procesar. En la Figura IV-4 se muestran las mediciones de presión alcanzadas al realizar el ensayo de reología capilar. Se aplica una velocidad de cizalla programada hasta que el valor de la presión se estabiliza, en ese instante se toma valor de la lectura de presión y se pasa 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 10^5s^{-1} , a medida que la velocidad de cizalla aumenta también lo hace la presión alcanzada.

En la Figura IV-4 y Figura IV-5 se muestran las presiones alcanzadas para las dos temperaturas estudiadas. En cada gráfica hay tres curvas, una para cada una de las tres boquillas con las que se ha realizado el ensayo. La presión alcanzada para una velocidad de cizalla aumenta cuando aumenta la relación L/D. Las presiones alcanzadas a 230 °C son mayores que las conseguidas a 250 °C, esto es debido a que el material a mayores temperaturas es más fluido, por tanto opone menos resistencia y es necesario aplicar menos presión para que fluya.

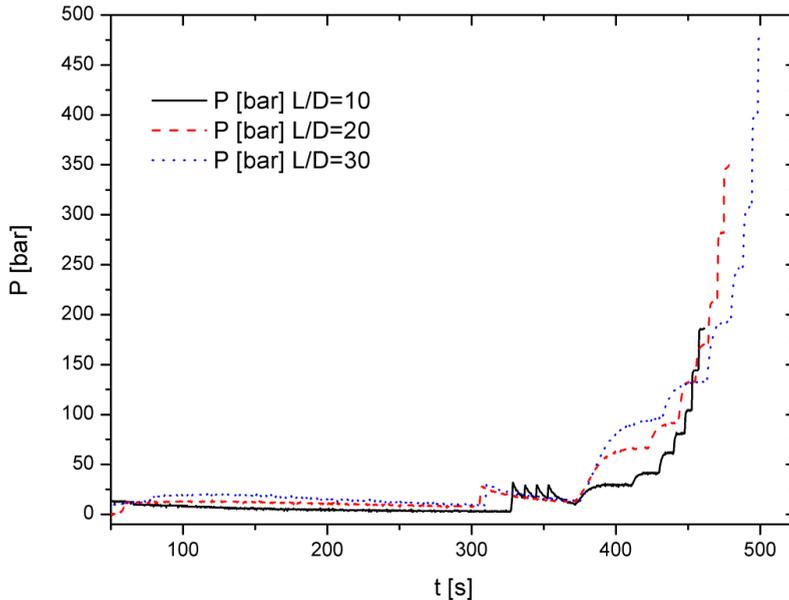


Figura IV-4 Curvas de presiones en réómetro para P2MAT a 230°C.

Son necesarias al menos tres mediciones para poder aplicar la corrección de Bagley ([76] Bagley, 1957) y así poder calcular la sobrepresión producida al pasar el material del cilindro a la boquilla, y posteriormente poder eliminarla y de esta manera poder determinar 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-6 se observa 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 (9), 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 250 °C. En la Tabla IV-11 se muestran los valores de las presiones medidas, los valores de la recta ajustada y los valores de los esfuerzos cortantes aparentes y corregidos.

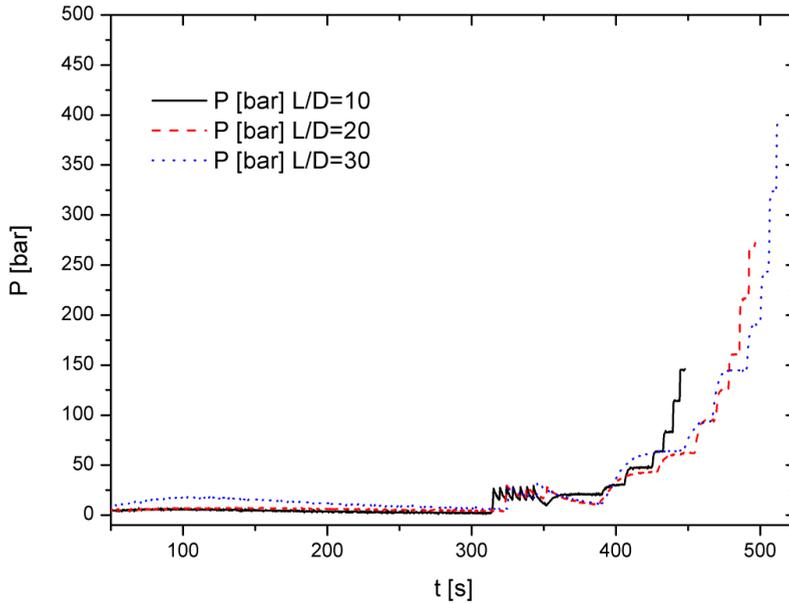


Figura IV-5 Curvas de presiones en reómetro para P2MAT a 250°C.

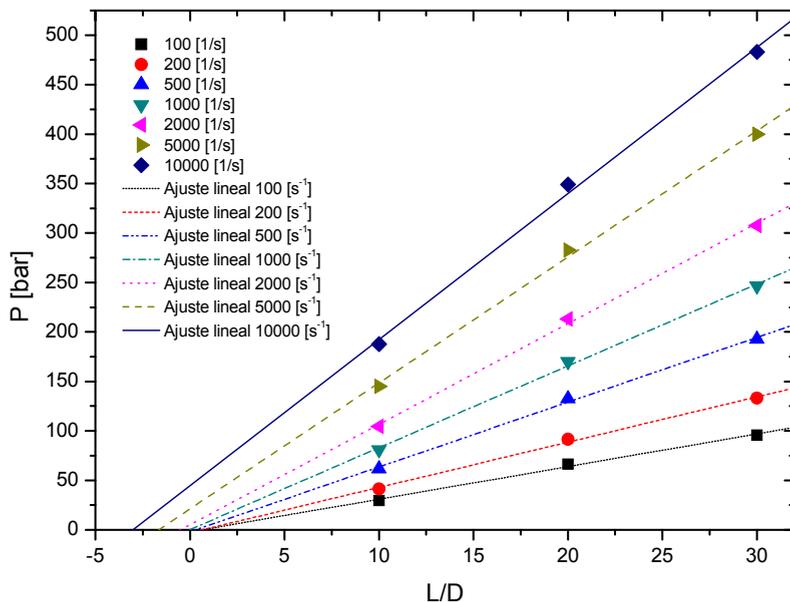


Figura IV-6 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2MAT 230°C).

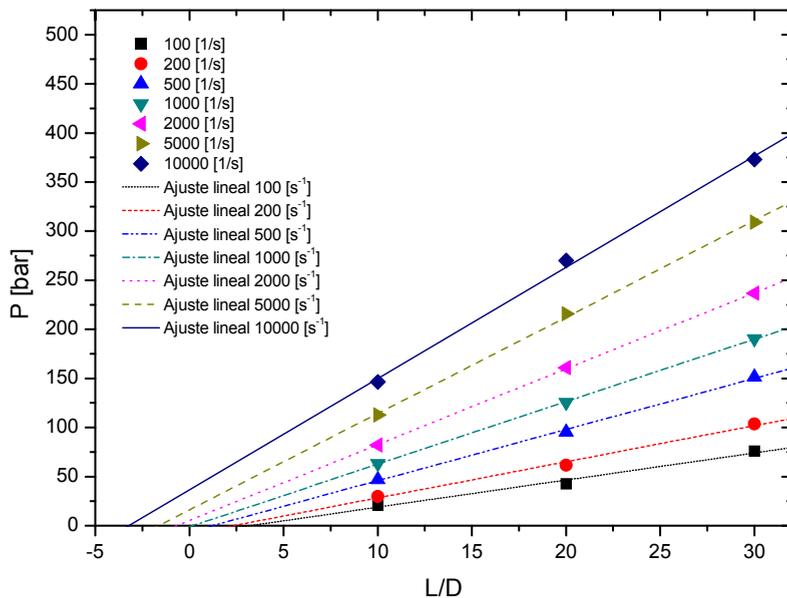


Figura IV-7 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2MAT 250°C).

Tabla IV-11 Valores de la Corrección de Bagley P2MAT 230 °C.

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	29,32	41,27	61,50	80,57	103,9	144,8	188,4
20	66,55	91,75	132,7	170,0	213,0	282,5	348,9
30	95,70	133,00	192,8	246,4	307,6	399,9	483,2
Ajuste presiones a una recta (P = a · L/D + b)							
a	3,320	4,580	6,570	8,290	10,19	12,76	14,74
b	-2,520	-3,030	-2,320	-0,160	4,470	20,63	45,28
e	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,440	-1,620	-3,070
L/D	Esfuerzo cortante aparente τ_{app} [Pa]						
10	$7,330 \cdot 10^4$	$1,032 \cdot 10^5$	$1,537 \cdot 10^5$	2,014E5	2,598E5	3,620E5	4,709E5
20	$8,318 \cdot 10^4$	$1,147 \cdot 10^5$	$1,658 \cdot 10^5$	2,124E5	2,663E5	3,531E5	4,361E5
30	$7,975 \cdot 10^4$	$1,108 \cdot 10^5$	1,607E5	2,053E5	2,563E5	3,333E5	4,027E5
L/D	Esfuerzo cortante corregido $\tau_{corr.}$ [Pa]						
10	$7,666 \cdot 10^4$	$1,070 \cdot 10^5$	$1,583 \cdot 10^5$	$2,068 \cdot 10^5$	$2,546 \cdot 10^5$	$3,189 \cdot 10^5$	$3,686 \cdot 10^5$
20	$7,982 \cdot 10^4$	$1,108 \cdot 10^5$	$1,612 \cdot 10^5$	$2,070 \cdot 10^5$	$2,546 \cdot 10^5$	$3,189 \cdot 10^5$	$3,686 \cdot 10^5$
30	$8,087 \cdot 10^4$	$1,121 \cdot 10^5$	$1,622 \cdot 10^5$	$2,071 \cdot 10^5$	$2,546 \cdot 10^5$	$3,189 \cdot 10^5$	$3,686 \cdot 10^5$

Tabla IV-12 Valores de la Corrección de Bagley P2MAT 250 °C.

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	20,79	29,94	47,05	63,03	81,98	112,7	146,37
20	42,51	61,76	95,45	125,5	161,0	215,8	270,0
30	75,94	103,5	151,3	190,3	236,6	309,0	373,0
Ajuste presiones a una recta (P = a · L/D + b)							
a	2,760	3,680	5,210	6,360	7,730	9,810	11,33
b	-8,730	-8,500	-6,290	-1,000	5,220	16,19	36,49
e	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,680	-1,650	-3,220
L/D	Esfuerzo cortante aparente τ_{app} [Pa]						
10	$5,198 \cdot 10^4$	$7,484 \cdot 10^4$	$1,176 \cdot 10^5$	$1,576 \cdot 10^5$	$2,050 \cdot 10^5$	$2,817 \cdot 10^{5v}$	$3,659 \cdot 10^5$
20	$5,313 \cdot 10^4$	$7,719 \cdot 10^4$	$1,193 \cdot 10^5$	$1,569 \cdot 10^5$	$2,012 \cdot 10^5$	$2,698 \cdot 10^5$	$3,375 \cdot 10^5$
30	$6,328 \cdot 10^4$	$8,625 \cdot 10^4$	$1,260 \cdot 10^5$	$1,586 \cdot 10^5$	$1,972 \cdot 10^5$	$2,575 \cdot 10^5$	$3,108 \cdot 10^5$
L/D	Esfuerzo cortante corregido $\tau_{corr.}$ [Pa]						
10	$4,710 \cdot 10^4$	$7,071 \cdot 10^4$	$1,145 \cdot 10^5$	$1,566 \cdot 10^5$	$1,933 \cdot 10^5$	$2,454 \cdot 10^5$	$2,833 \cdot 10^5$
20	$5,802 \cdot 10^4$	$8,133 \cdot 10^4$	$1,224 \cdot 10^5$	$1,578 \cdot 10^5$	$1,933 \cdot 10^5$	$2,454 \cdot 10^5$	$2,833 \cdot 10^5$
30	$6,166 \cdot 10^4$	$8,487 \cdot 10^4$	$1,250 \cdot 10^5$	$1,583 \cdot 10^5$	$1,933 \cdot 10^5$	$2,454 \cdot 10^5$	$2,833 \cdot 10^5$

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 ABS en estado fundido no se comporta de manera Newtoniana y su perfil de velocidades no es

parabólico. En la Figura IV-8 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.

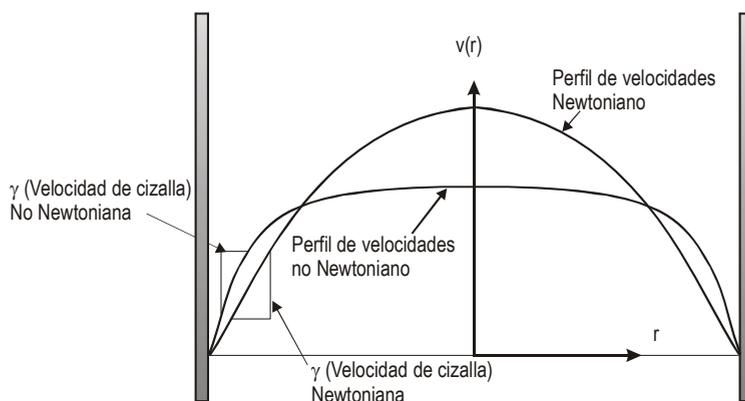


Figura IV-8 Perfil de velocidades para un fluido Newtoniano y para uno no Newtoniano

En la ecuación (10) se observa que para calcular la velocidad de cizalla corregida es necesario conocer la pendiente de la curva $\log (\tau_{\text{corr}} - \log \gamma_{\text{app}})$. Para poder calcular la pendiente de la curva se ha ajustado la misma a una ecuación de tercer grado, en la Figura IV-9 y en la Tabla IV-13 se observa 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-13 Ajuste de la velocidad de cizalla P2MAT 230 °C (Corrección de Rabinowitch).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
$\log \gamma_{\text{app}}$ [1/s]	2,000	2,300	2,700	3,000	3,300	3,700	4,000
$\log \tau_{\text{corr}}$ [Pa]	4,890	5,030	5,200	5,320	5,410	5,500	5,570
$\log \tau_{\text{ajustado}}$ [Pa]	4,880	5,030	5,200	5,310	5,410	5,510	5,570
n (pendiente)	0,520	0,460	0,390	0,340	0,290	0,220	0,170
γ [1/s]	123,3	257,9	693,5	1486,1	3239,8	9448,5	22327,3

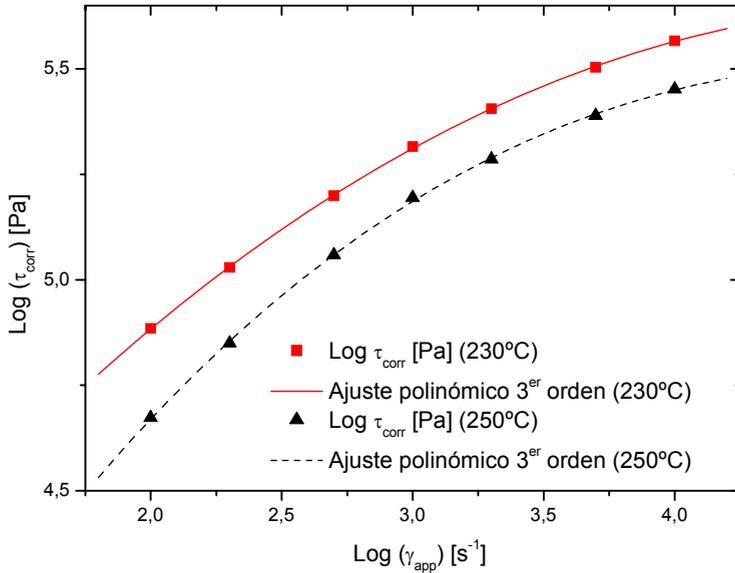


Figura IV-9 Ajuste polinómico para el cálculo de pendientes (P2MAT 230 y 250 °C).

En la Tabla IV-14 y en la Figura IV-9 se muestra los resultados de la Corrección de Rabinowitch para el material P2MAT a 250°C. Se observa que los resultados son consistentes ya que el comportamiento es similar que para 230 °C. La curva $\text{Log } \tau \text{ Vs } \text{Log } \gamma$ a 250 °C está ligeramente desplazada hacia abajo, esto es debido a que a mayores temperaturas para la misma velocidad de cizalla el esfuerzo cortante necesario es menor. En la figura se aprecia que aunque la curva está desplazada la forma es igual, es decir el comportamiento que presenta el polímero de ABS frente a la velocidad de cizalla y esfuerzo cortantes es el mismo independiente de la temperatura. Esto se ratifica con los valores de las pendientes, ya que para el mismo tramo ambas curvas presentan valores similares.

Tabla IV-14 Ajuste de la velocidad de cizalla P2MAT 250 °C (Corrección de Rabinowitch).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
$\log \gamma_{app}$ [1/s]	2,000	2,300	2,700	3,000	3,300	3,700	4,000
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	4,673	4,849	5,059	5,195	5,286	5,390	5,452
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	4,670	4,855	5,060	5,186	5,289	5,394	5,450
n (pendiente)	0,660	0,570	0,459	0,381	0,307	0,218	0,156
γ [1/s]	112,9	237,7	647,3	1406,7	3127,0	9482,0	23485,8

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

(11). Los valores de las viscosidades reales se muestran en la Tabla IV-15 y en la Tabla IV-16. Como es lógico el material presenta menos viscosidad a mayores temperaturas.

Tabla IV-15 Valores de viscosidad real (P2MAT 230 °C).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
τ_{corr} [Pa]	$7,666 \cdot 10^4$	$1,070 \cdot 10^5$	$1,583 \cdot 10^5$	$2,068 \cdot 10^5$	$2,546 \cdot 10^5$	$3,189 \cdot 10^5$	$3,686 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	123,3	257,9	693,5	1486,2	3239,8	9448,5	22327,4
η [Pa/s]	621,7	414,9	228,3	139,2	78,59	33,75	16,51

Tabla IV-16 Valores de viscosidad real (P2MAT 250 °C).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
τ_{corr} [Pa]	$4,710 \cdot 10^4$	$7,071 \cdot 10^4$	$1,145 \cdot 10^5$	$1,566 \cdot 10^5$	$1,933 \cdot 10^5$	$2,454 \cdot 10^5$	$2,833 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	112,9	237,7	647,3	1406,7	3127,0	9482,0	23485,8
η [Pa/s]	417,3	297,5	176,9	111,3	61,81	25,88	12,06

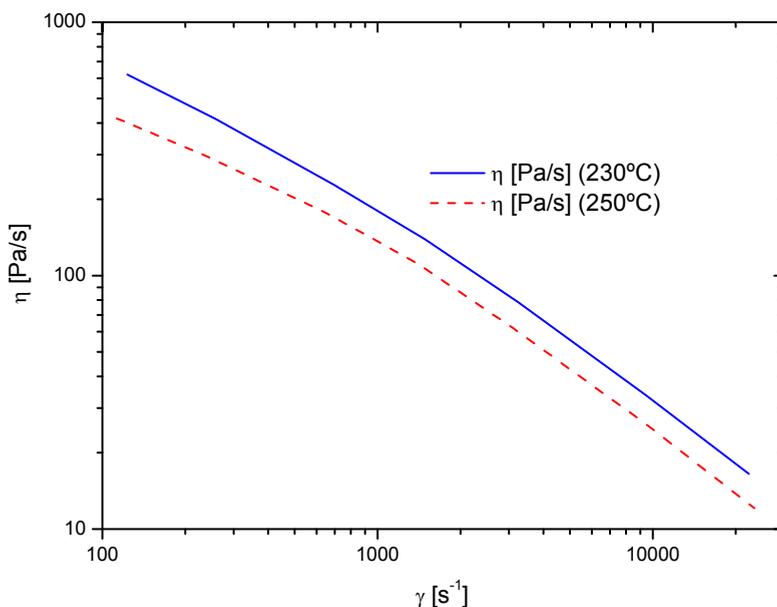


Figura IV-10 Viscosidad P2MAT.

Una vez se tienen los datos experimentales de la reología de los polímeros ABS se ha aplicado el modelo de Reig ([86] Reig et al., 2005) 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 230 °C como las de 250 °C.

El valor de la presión considerado para la evaluación de los modelos se toma nulo, como se corresponde en el caso del ensayo del material mediante reómetro capilar. En la Tabla IV-17 se muestran los valores de los parámetros obtenidos.

Tabla IV-17 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para P2MAT.

D_1 [Pa·s]	A_1 [-]	τ [Pa]	n [-]
$4,150 \cdot 10^{10}$	23,87	$9,618 \cdot 10^4$	0,2366

Para finalizar la caracterización reológica se ha determinado el Índice de fluidez (MFI) del material virgen. Esta información ya se disponía de las tablas de datos de los fabricantes, pero se ha vuelto a calcular ya que se quería determinar el error de los datos experimentales con los dados por el fabricante. Posteriormente este error será orientativo con el cálculo de índices de fluidez de los reciclados del material.

Tabla IV-18 Índice de fluidez (MFI) de P2MAT.

	Peso [Kg]	Temperatura [°C]	MFI [g/10 min]
P2MAT (fabricante)	10	220	22,0
P2MAT (experimental)	10	220	23,1

3.1.1.2. Caracterización térmica.

Al igual que ocurre con los datos reológicos del polímero, no se dispone de información suficiente de carácter térmico para simular correctamente el comportamiento del mismo en la fase de compactación y enfriamiento. En la base de datos de Moldflow existe únicamente un valor de calor específico (C_p) para la temperatura de 240 °C, esta información no permite realizar una predicción fiel del enfriamiento, por lo que se han caracterizado térmicamente los materiales en el intervalo de temperaturas de trabajo.

Para la determinación del calor específico de un material se han tenido que realizar tres mediciones, una medición con un crisol vacío, otra con el material de referencia y por último con el material que se quiere analizar. Cada uno de los ensayos consiste en un ciclo térmico entre $50 \div 250$ °C en el que se mide el flujo de calor. Como material de referencia se ha utilizado α -alúmina tal y como especifica la norma por la que se rige este ensayo (ISO 11357-4:2005).

En la Figura IV-11 podemos observar la Tg de la fase SAN del ABS, ésta se encuentra en torno a los 105 °C. Cabe destacar además, la existencia de un pico exotérmico que tiene su inicio alrededor de 210 °C, este cambio energético es debido al entrecruzamiento de la fase butadieno del ABS, donde por efecto de la temperatura se rompen los dobles enlaces del butadieno permitiendo el entrecruzamiento entre sus cadenas que implica la rigidización de su estructura.

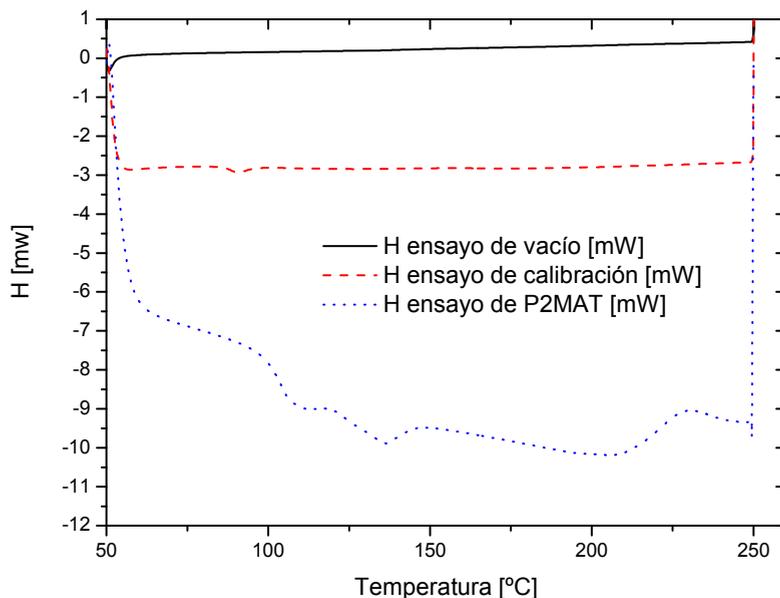


Figura IV-11 Curva DSC en vacío, con material de referencia y con P2MAT

Una vez se dispone de la transferencia de calor que admite el P2MAT y el material de referencia se procede a calcular el calor específico del material P2MAT en el intervalo de temperaturas establecido, para ello se utiliza la ecuación (4). En la Figura IV-12 se muestran los valores de C_p obtenidos.

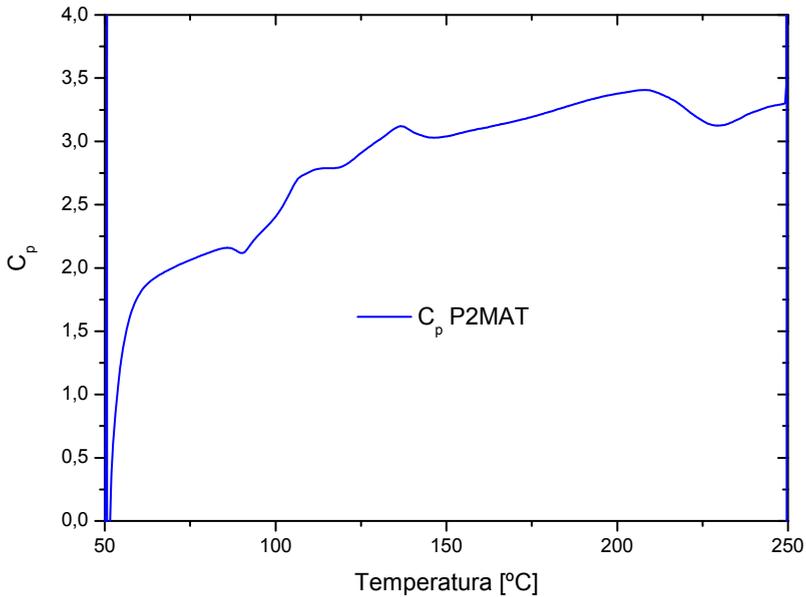


Figura IV-12 Calor específico (C_p) de P2MAT

3.1.2. Lanxess P2HE® (MAV).

3.1.2.1. Caracterización reológica.

El polímero de ABS grado P2HE es un material habitualmente utilizado para extrusión, ya que presenta un índice de fluidez bajo y por lo tanto tiene una alta viscosidad. En el presente estudio este material se ha utilizado para inyección, ya que se pretende analizar el efecto que tiene la viscosidad del polímero virgen sobre los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF, tras varios ciclos de reprocesado.

En este apartado del estudio se van a presentar los resultados de la caracterización reológica, teniendo en cuenta que las condiciones de ensayo que se han aplicado son las mismas que las utilizadas para el material de baja viscosidad (P2MAT).

Al igual que se hizo con el ABS de baja viscosidad, en el reómetro capilar se han tomado medidas de presión para siete velocidades de cizalla preestablecidas. En la Figura IV-13 y en la Figura IV-14 se muestran los resultados de las mediciones. Se observa que para este polímero de ABS-P2HE (MAV) también se alcanzan presiones más bajas cuando se eleva la temperatura.

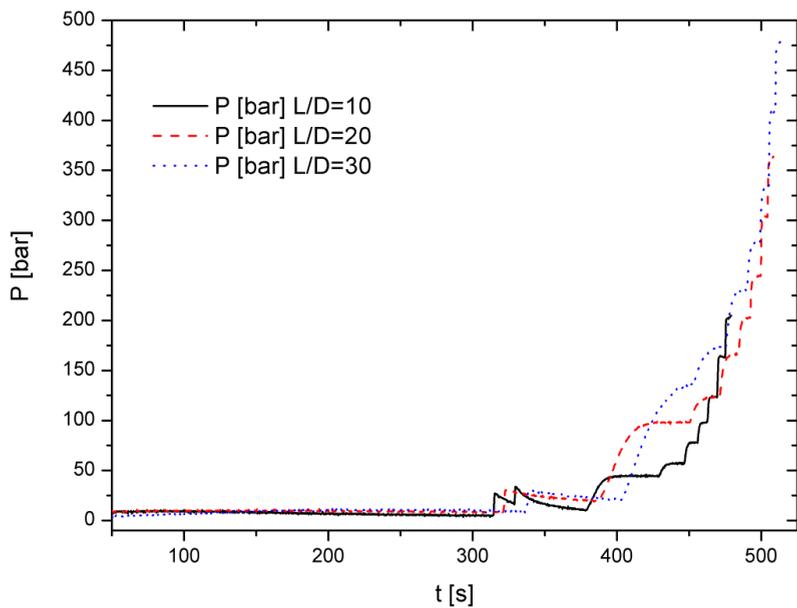


Figura IV-13 Curvas de presiones para P2HE a 230 °C.

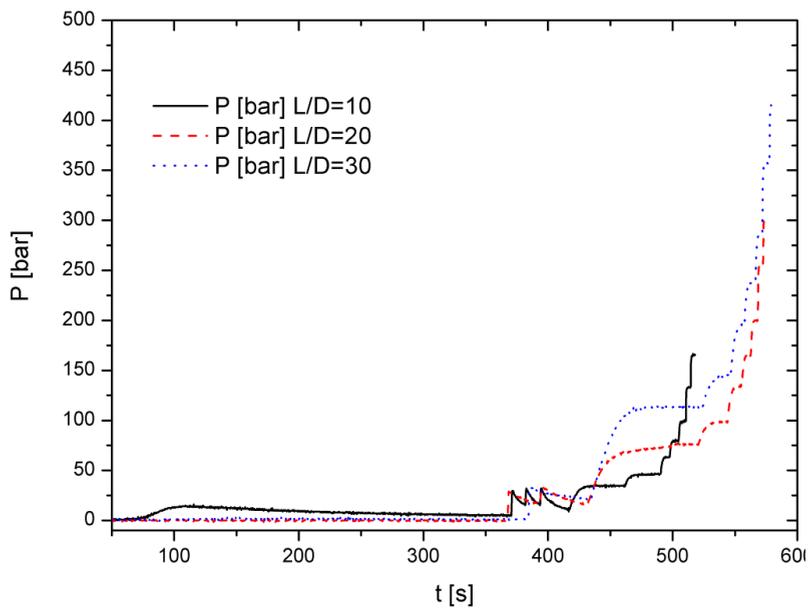


Figura IV-14 Curvas de presiones para P2HE a 250 °C.

Una vez se dispone de las presiones alcanzadas para las velocidades de cizalla aplicadas, se aplica la corrección de Bagley para determinar el esfuerzo cortante corregido (τ_{corr}). En la Tabla IV-50 y en la Figura IV-15 se muestran los resultados para 230 °C y en la Tabla IV-20 y en la Figura IV-16 para 250 °C.

Tabla IV-19 Valores de la Corrección de Bagley P2HE 230 °C.

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	45,93	58,76	79,50	99,05	123,5	162,3	205,9
20	99,80	125,5	167,2	202,9	244,2	303,9	362,6
30	136,0	172,9	228,6	277,0	330,1	407,2	477,3
Ajuste presiones a una recta ($P = a \cdot L/D + b$)							
a	4,50	5,71	7,46	8,90	10,33	12,24	13,57
b	3,84	4,92	9,33	15,02	26,04	46,27	77,27
e	-0,850	-0,860	-1,250	-1,690	-2,520	-3,780	-5,700
L/D	Esfuerzo cortante aparente τ_{app} [Pa]						
10	$1,148 \cdot 10^5$	$1,469 \cdot 10^5$	$1,988 \cdot 10^5$	$2,476 \cdot 10^5$	$3,088 \cdot 10^5$	$4,058 \cdot 10^5$	$5,148 \cdot 10^5$
20	$1,248 \cdot 10^5$	$1,569 \cdot 10^5$	$2,090 \cdot 10^5$	$2,536 \cdot 10^5$	$3,053 \cdot 10^5$	$3,798 \cdot 10^5$	$4,532 \cdot 10^5$
30	$1,133 \cdot 10^5$	$1,441 \cdot 10^5$	$1,905 \cdot 10^5$	$2,308 \cdot 10^5$	$2,750 \cdot 10^5$	$3,393 \cdot 10^5$	$3,977 \cdot 10^5$
L/D	Esfuerzo cortante corregido τ_{corr} [Pa]						
10	$1,126 \cdot 10^5$	$1,427 \cdot 10^5$	$1,864 \cdot 10^5$	$2,224 \cdot 10^5$	$2,582 \cdot 10^5$	$3,061 \cdot 10^5$	$3,391 \cdot 10^5$
20	$1,126 \cdot 10^5$	$1,427 \cdot 10^5$	$1,864 \cdot 10^5$	$2,224 \cdot 10^5$	$2,582 \cdot 10^5$	$3,061 \cdot 10^5$	$3,391 \cdot 10^5$
30	$1,126 \cdot 10^5$	$1,427 \cdot 10^5$	$1,864 \cdot 10^5$	$2,224 \cdot 10^5$	$2,582 \cdot 10^5$	$3,061 \cdot 10^5$	$3,391 \cdot 10^5$

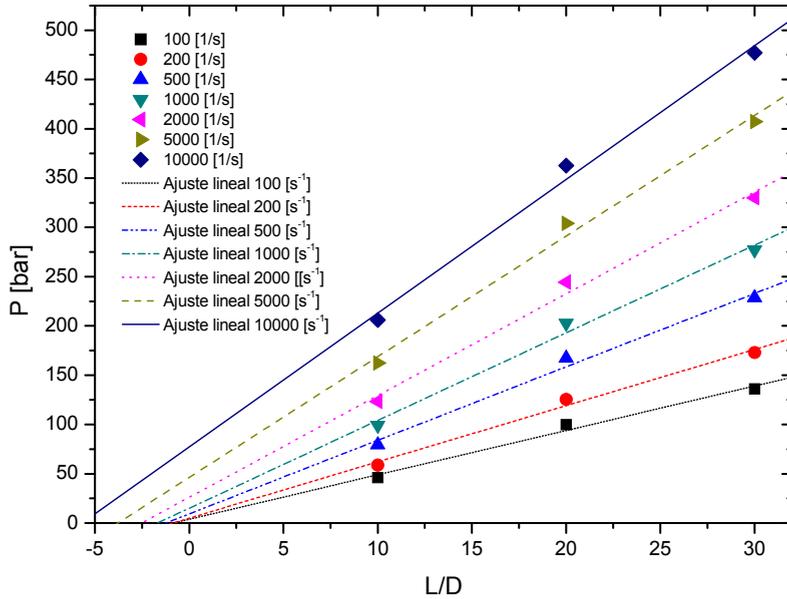


Figura IV-15 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2HE 230°C).

Tabla IV-20 Valores de la Corrección de Bagley P2HE 250 °C.

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	34,34	45,63	63,63	80,26	100,5	134,4	166,4
20	76,37	98,77	134,7	165,6	200,7	256,7	301,6
30	109,6	142,6	192,5	235,7	284,9	358,1	417,7
Ajuste presiones a una recta ($P = a \cdot L/D + b$)							
a	3,760	4,850	6,440	7,770	9,220	11,18	12,56
b	-1,790	-1,280	1,450	5,130	10,99	26,07	43,91
e	0,000	0,000	-0,220	-0,660	-1,190	-2,330	-3,490
L/D	Esfuerzo cortante aparente τ_{app} [Pa]						
10	$8,584 \cdot 10^4$	$1,141 \cdot 10^5$	$1,591 \cdot 10^5$	$2,007 \cdot 10^5$	$2,513 \cdot 10^5$	$3,360 \cdot 10^5$	$4,159 \cdot 10^5$
20	$9,547 \cdot 10^4$	$1,235 \cdot 10^5$	$1,684 \cdot 10^5$	$2,070 \cdot 10^5$	$2,509 \cdot 10^5$	$3,209 \cdot 10^5$	$3,770 \cdot 10^5$
30	$9,129 \cdot 10^4$	$1,188 \cdot 10^5$	$1,604 \cdot 10^5$	$1,964 \cdot 10^5$	$2,374 \cdot 10^5$	$2,984 \cdot 10^5$	$3,480 \cdot 10^5$
L/D	Esfuerzo cortante corregido τ_{corr} [Pa]						
10	$8,953 \cdot 10^4$	$1,180 \cdot 10^5$	$1,610 \cdot 10^5$	$1,942 \cdot 10^5$	$2,305 \cdot 10^5$	$2,796 \cdot 10^5$	$3,141 \cdot 10^5$
20	$9,178 \cdot 10^4$	$1,196 \cdot 10^5$	$1,610 \cdot 10^5$	$1,942 \cdot 10^5$	$2,305 \cdot 10^5$	$2,796 \cdot 10^5$	$3,141 \cdot 10^5$
30	$9,252 \cdot 10^4$	$1,201 \cdot 10^5$	$1,610 \cdot 10^5$	$1,942 \cdot 10^5$	$2,305 \cdot 10^5$	$2,796 \cdot 10^5$	$3,141 \cdot 10^5$

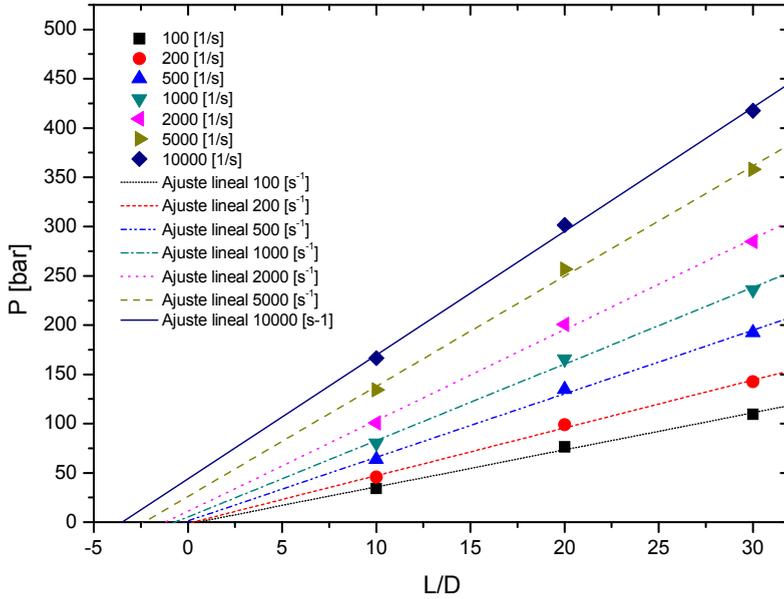


Figura IV-16 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2HE 250°C).

Al igual que en material de baja viscosidad es necesario realizar la corrección de Rabinowitch, en la Tabla IV-21, en la Tabla IV-22 y en la Figura IV-17 se muestra los resultados del ajuste. Se observa que las velocidades de cizalla reales son mayores que las alcanzadas en el material de baja viscosidad.

Tabla IV-21 Ajuste de la velocidad de cizalla P2HE 230 °C (Corrección de Rabinowitch).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
$\log \gamma_{app}$ [1/s]	2,000	2,300	2,700	3,000	3,300	3,700	4,000
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	5,051	5,154	5,270	5,347	5,412	5,486	5,530
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	5,052	5,154	5,271	5,347	5,413	5,485	5,531
n (pendiente)	0,3600	0,3190	0,2700	0,2350	0,2030	0,1640	0,1380
γ_{corr} [1/s]	$1,445 \cdot 10^2$	$3,066 \cdot 10^2$	$8,387 \cdot 10^2$	$1,815 \cdot 10^3$	$3,968 \cdot 10^3$	$1,138 \cdot 10^4$	$2,568 \cdot 10^4$

Tabla IV-22 Ajuste de la velocidad de cizalla P2HE 250 °C (Corrección de Rabinowitch).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
$\log \gamma_{app}$ [1/s]	2,000	2,300	2,700	3,000	3,300	3,700	4,000
$\log \tau_{corr}$ [Pa]	4,952	5,072	5,207	5,288	5,363	5,446	5,497
$\log \tau_{ajustado}$ [Pa]	4,952	5,072	5,205	5,290	5,363	5,445	5,498
n (pendiente)	0,4260	0,3690	0,3040	0,2610	0,2250	0,1870	0,1660
γ_{corr} [1/s]	$1,337 \cdot 10^2$	$2,854 \cdot 10^2$	$7,867 \cdot 10^2$	$1,707 \cdot 10^3$	$3,721 \cdot 10^3$	$1,043 \cdot 10^4$	$2,260 \cdot 10^4$

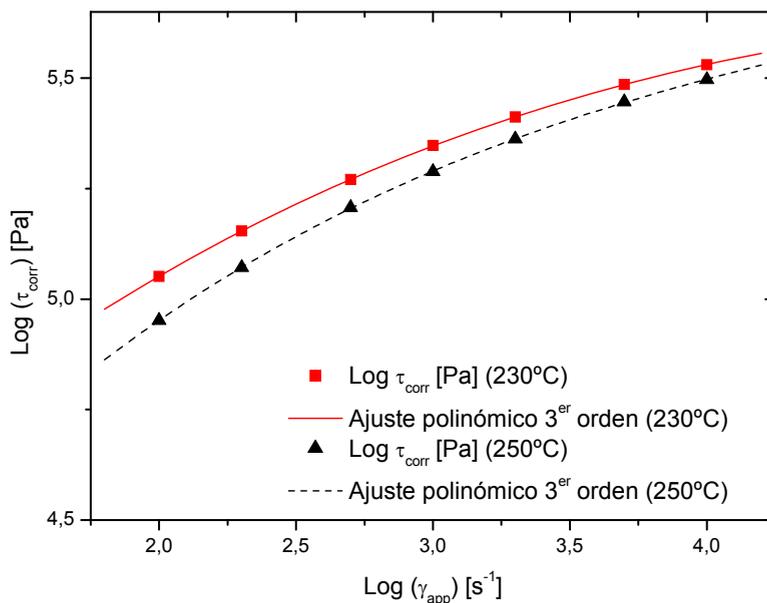


Figura IV-17 Ajuste polinómico para el cálculo de pendientes (P2HE 230 y 250 °C).

Con los datos de las velocidades de cizalla y esfuerzo cortantes corregidos se determina la viscosidad real. En la Figura IV-18 se muestra la viscosidad real del material para las dos temperaturas a estudio.

Tabla IV-23 Valores de viscosidad real (P2HE 230 °C).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
τ_{corr} [Pa]	$1,126 \cdot 10^5$	$1,427 \cdot 10^5$	$1,864 \cdot 10^5$	$2,224 \cdot 10^5$	$2,582 \cdot 10^5$	$3,061 \cdot 10^5$	$3,391 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	144,5	306,6	838,7	$1,815 \cdot 10^3$	$3,968 \cdot 10^3$	$1,138 \cdot 10^4$	$2,568 \cdot 10^4$
η [Pa/s]	779,4	465,4	222,2	122,6	65,07	26,9	13,21

Tabla IV-24 Valores de viscosidad real (P2HE 250 °C).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
τ_{corr} [Pa]	$8,953 \cdot 10^4$	$1,180 \cdot 10^5$	$1,610 \cdot 10^5$	$1,942 \cdot 10^5$	$2,305 \cdot 10^5$	$2,796 \cdot 10^5$	$3,141 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	133,7	285,4	786,7	$1,707 \cdot 10^3$	$3,721 \cdot 10^3$	$1,043 \cdot 10^4$	2,2604
η [Pa/s]	669,9	413,3	204,7	113,8	61,95	26,80	13,90

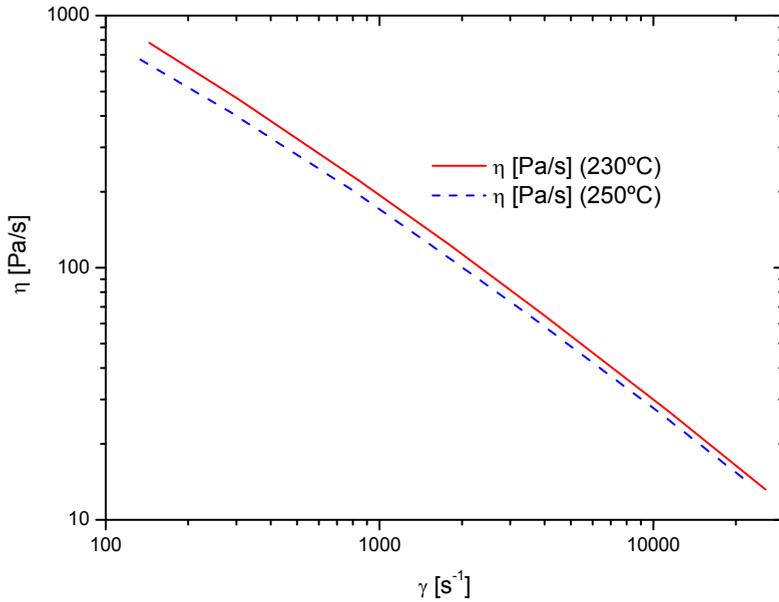


Figura IV-18 Viscosidad P2HE.

En la Tabla IV-25 se muestran los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para el material de alta viscosidad. Para la determinación de estos parámetros se han utilizado todas las mediciones realizadas, tanto las de 230 °C como las de 250 °C.

Tabla IV-25 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para P2MAT.

D_1	A_1	τ	n
[Pa·s]	[-]	[Pa]	[-]
$1,260 \cdot 10^9$	17,95	$1,070 \cdot 10^5$	0,1810

El último paso que se ha realizado para caracterizar reológicamente el material P2HE es determinar el índice de fluidez y se ha comparado con el valor ofrecido por el fabricante.

Tabla IV-26 Índice de fluidez (MFI) de P2HE.

	Peso [Kg]	Temperatura [°C]	MFI [g/10 min]
P2HE (fabricante)	10	220	7,0
P2HE (experimental)	10	220	8,4

3.1.2.2. Caracterización térmica.

El polímero ABS grado P2HE (alta viscosidad) también ha sido caracterizado térmicamente para una correcta simulación de la fase de enfriamiento.

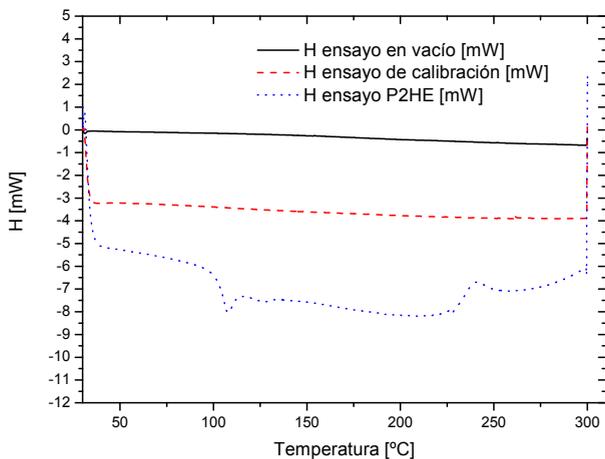


Figura IV-19 Curva DSC en vacío, con material de referencia y con P2HE.

Disponiendo de la transferencia de calor que se produce tanto para el polímero que deseamos como para la α -alúmina de la que ya disponemos el calor específico podemos calcular el calor específico deseado aplicando la fórmula (4). En la Figura IV-20 se muestra el resultado.

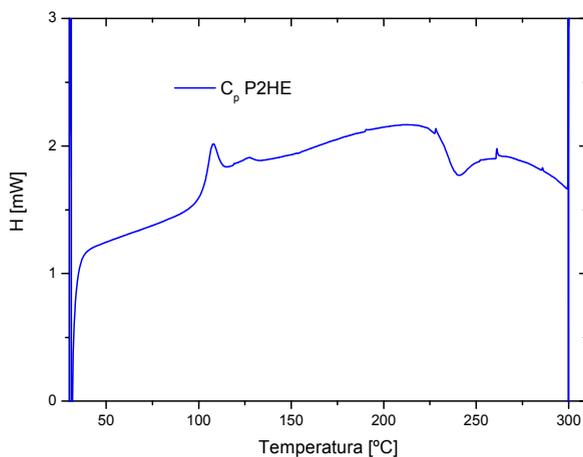


Figura IV-20 Calor específico (C_p) de P2HE.

3.2. Materiales de validación.

Se han escogido dos polímeros para validar los resultados obtenidos por los modelos matemáticos propuestos en este estudio. Los materiales escogidos son también dos materiales ABS de alta y baja viscosidad, pero en este caso son fabricados por Repsol, por lo que las características y comportamiento varían de los suministrados por Lanxess que han sido utilizados en la fase experimental del estudio.

3.2.1. Polidux A_342

El material Repsol Polidux A_342 es un material con una altísima fluidez. Al tener una viscosidad tan baja permite inyectar piezas con paredes delgadas y también permite inyectar piezas de dimensiones importantes y con gran complejidad.

3.2.1.1. Caracterización reológica.

Se han caracterizado reológicamente los polímeros ABS de validación ya que para comprobar el modelo matemático es necesario disponer de los parámetros de Cross-WLF de estos materiales.

La caracterización reológica también se ha realizado con dos temperaturas, una alta y otra baja dentro del intervalo de temperaturas de ensayo, en este caso las temperaturas que se han utilizado son 220 y 240 °C.

Para simplificar la exposición de resultados, se han resumido las mediciones y resultados, ya que el procedimiento seguido es el mismo que para el empleado para los materiales experimentales. En la Tabla IV-27 se muestran los resultados de las mediciones reológicas a 220 °C, y en la Tabla IV-28 se exponen los valores obtenidos a 240 °C.

Tabla IV-27 Valores mediciones reológicas (Polidux A_342 220 °C).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	41,30	56,00	79,48	98,49	122,4	165,8	202,7
20	72,81	103,74	150,5	186,1	225,6	283,5	345,9
30	112,7	152,1	212,7	263,5	320,1	403,3	477,7
τ_{corr} [Pa]	$8,925 \cdot 10^4$	$1,201 \cdot 10^5$	$1,665 \cdot 10^5$	$2,063 \cdot 10^5$	$2,471 \cdot 10^5$	$2,969 \cdot 10^5$	$3,438 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	128,5	275,4	762,4	1657,0	3603,9	9956,9	21050,6
η [Pa/s]	694,3	436,0	218,4	124,5	68,55	29,82	16,33

Tabla IV-28 Valores mediciones reológicas (Polidux A_342 240 °C).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	23,26	32,32	49,11	65,6	85,65	116,3	146,4
20	44,92	63,33	95,41	124,9	158,8	209,3	264,3
30	72,8	99,6	145,6	189,0	238,9	311,4	375,3
τ_{corr} [Pa]	$5,556 \cdot 10^4$	$7,863 \cdot 10^4$	$1,206 \cdot 10^5$	$1,543 \cdot 10^5$	$1,916 \cdot 10^5$	$2,439 \cdot 10^5$	$2,861 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	119,3	252,5	688,3	1482,4	3213,0	8976,5	19470,55
η [Pa/s]	465,8	311,5	175,3	104,1	59,62	27,18	14,69

En la Tabla IV-29 se muestran los valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF.

Tabla IV-29 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para Polidux A_342.

D_1 [Pa·s]	A_1 [-]	τ [Pa]	n [-]
$3,787 \cdot 10^8$	17,21	$6,074 \cdot 10^4$	0,2631

3.2.2. Polidux A_164

El polidux ABS A_164 es un polímero termoplástico especialmente indicado para inyección, con altísima resistencia al impacto y buen alargamiento, muy adecuado para piezas con gran superficie sometidas a esfuerzos mecánicos.

3.2.2.1. Caracterización reológica.

Tabla IV-30 Valores mediciones reológicas (Polidux A_164 220 °C).

γ_{app} [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	59,63	76,56	104,6	131,3	164,45	221,3	271,9
20	118,1	149,5	201,2	246,1	299,8	386,8	468,6
30	174,15	222,3	297,7	362,4	435,1	549,5	652,6
τ_{corr} [Pa]	$1,432 \cdot 10^5$	$1,822 \cdot 10^5$	$2,414 \cdot 10^5$	$2,889 \cdot 10^5$	$3,383 \cdot 10^5$	$4,103 \cdot 10^5$	$4,759 \cdot 10^5$
γ_{corr} [1/s]	140,1	301,3	830,8	1778,6	3756,5	9755,6	19446,99
η [Pa/s]	1022,0	604,5	290,5	162,4	90,05	42,05	24,47

Tabla IV-31 Valores mediciones reológicas (Polidux A_164 240 °C).

$\dot{\gamma}_{app}$ [1/s]	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	10^4
L/D	Presiones P [bar]						
10	40,13	53,36	75,5	97,2	123,35	165,0	207,6
20	81,43	106,65	147,2	183,4	224,8	291,1	348,5
30	125,15	164,7	228,1	282,0	340,8	427,4	503,4
τ_{corr} [Pa]	$9,930 \cdot 10^4$	$1,314 \cdot 10^5$	$1,849 \cdot 10^5$	$2,310 \cdot 10^5$	$2,718 \cdot 10^5$	$3,280 \cdot 10^5$	$3,698 \cdot 10^5$
$\dot{\gamma}_{corr}$ [1/s]	130,4	276,0	755,1	1641,1	3626,9	10723,1	25321,57
η_{corr} [Pa/s]	761,8	476,2	244,9	140,8	74,94	30,59	14,6

Tabla IV-32 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para Polidux A_164

D_1 [Pa·s]	A_1 [-]	τ [Pa]	n [-]
$7,043 \cdot 10^{10}$	23,72	$1,171 \cdot 10^9$	0,2046

4. Proceso de inyección.

4.1. Ajuste del equipo de inyección.

Para el desarrollo del presente estudio se ha inyectado la geometría descrita en el capítulo III.2.3.3. Tal y como se ha explicado en el apartado I.1, la inyección se ha realizado con diferentes condiciones de procesado, además se ha realizado para dos materiales distintos. Por lo tanto, se ha diferenciado entre los ajustes de la máquina que no son sensibles al polímero y a las condiciones que se han aplicado en este estudio, de los ajustes que si lo son.

Ni el perfil de velocidades de cierre del molde ni la fuerza aplicada sufren variaciones en función del polímero de ABS ni de las condiciones de ensayo.

Las variaciones del material ABS y la modificación las condiciones de ensayo no afectan al perfil de velocidades aplicado para el cierre del molde ni la fuerza ejercida.

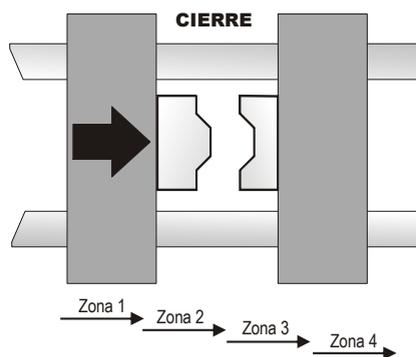


Figura IV-21 Esquema de cierre del molde.

Tabla IV-33 Ajuste del cierre del molde.

Fuerza de cierre			
Cons. fuerza		75 [T]	
Perfil de velocidades de cierre			
Zona 1	Posición	310 [mm]	
	Velocidad	20 [%]	
	Presión	$50 \cdot 10^5$ [Pa]	
Zona 2	Posición	100 [mm]	
	Velocidad	50 [%]	
	Presión	$20 \cdot 10^5$ [Pa]	
Zona 3	Posición	72 [mm]	
	Velocidad	15 [%]	
	Presión	$70 \cdot 10^5$ [Pa]	
	Tiempo	0,2 [s]	
Zona 4	Posición	0 [mm]	
	Velocidad	15 [%]	
	Presión	$120 \cdot 10^5$ [Pa]	

La apertura del molde también se ha mantenido independiente a la modificación de los parámetros. Las condiciones aplicadas se muestran en la Tabla IV-34.

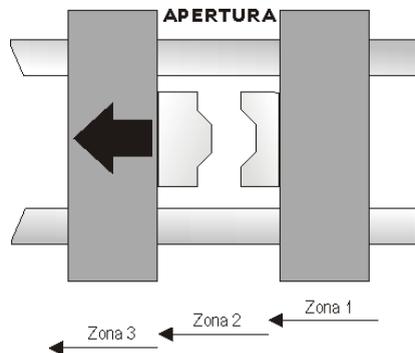
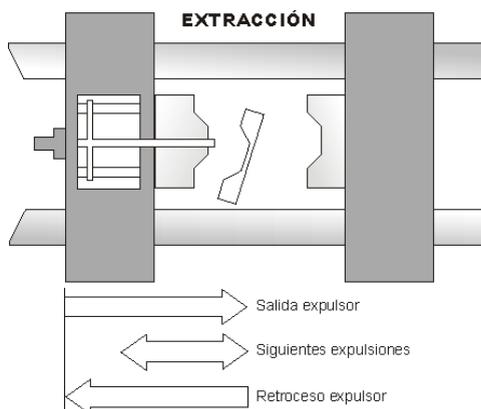
**Figura IV-22** Esquema de apertura del molde de inyección.

Tabla IV-34 Condiciones de apertura del molde.

Perfil de velocidades de apertura		
Zona 1	Posición	30 [mm]
	Velocidad	20 [%]
	Presión	$100 \cdot 10^5$ [Pa]
Zona 2	Posición	200 [mm]
	Velocidad	25 [%]
	Presión	$100 \cdot 10^5$ [Pa]
Zona 3	Posición	72 [mm]
	Velocidad	15 [%]
	Presión	$70 \cdot 10^5$ [Pa]

En todos los ensayos se trabaja con ABS, la única diferencia consiste en que varía su comportamiento reológico en estado fundido. Por lo tanto la extracción que se realiza en estado sólido no se ve afectada y los datos se pueden resumir en una única tabla.

**Figura IV-23** Esquema de expulsión de pieza.**Tabla IV-35** Condiciones de expulsión de pieza.

Salida expulsor	70[%]
	$100 \cdot 10^5$ [Pa]
	27 [mm]
Retroceso entre repeticiones	2 repeticiones
	2 [mm]
Retroceso expulsor	30 [%]
	$40 \cdot 10^5$ [Pa]

El ajuste de los movimientos del grupo de inyección se mantiene constante para los dos materiales y para todas las combinaciones de los parámetros de inyección.

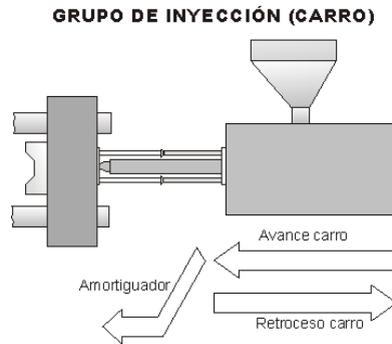


Figura IV-24 Esquema de movimientos del grupo de inyección.

Tabla IV-36 Parámetros el movimiento del carro de inyección.

Avance carro	Velocidad	35 [%]
	Presión	$60 \cdot 10^5$ [Pa]
Posición antes amortiguación		15 [mm]
Amortiguador	Velocidad	10 [%]
	Presión	$40 \cdot 10^5$ [Pa]
Retroceso	Velocidad	50 [%]
	Presión	$35 \cdot 10^5$ [Pa]

Las condiciones de remanencia para asegurar la correcta compactación de la pieza también se han mantenido constantes para todos los ensayos realizados.

Tabla IV-37 Condiciones de remanencia.

Presión	$64 \cdot 10^5$ [Pa]
Tiempo	15 [s]

Las tablas que se presentan a continuación varían al modificar los factores propuestos en el diseño de experimentos (temperatura, velocidad de cizalla y material). Tal y como se comentaba en el apartado 1.1.5.1 existen ocho condiciones de ensayo que combinan todas las combinaciones de material, temperatura y velocidad de cizalla.

El ajuste de la temperatura en la máquina de inyección se realiza independientemente del material a ensayar. En la Tabla IV-38 se muestran las temperaturas aplicadas con las diferentes combinaciones de temperaturas y tiempos de inyección. En la Figura IV-25 se observa que el husillo se calienta con cuatro resistencias que se programan

independientemente, además existe otra resistencia más en la boquilla. Para conseguir la temperatura deseada se ha programado la última resistencia (zona 4) 5°C por encima de la temperatura que se desea, ya que se ha comprobado empíricamente con la sensórica disponible que es necesario hacer este ajuste para conseguir la temperatura deseada.

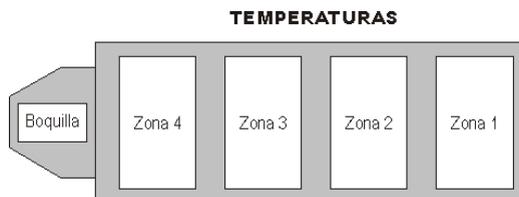


Figura IV-25 Esquema de las resistencias en el husillo de inyección.

Tabla IV-38 Ajuste de temperaturas.

		1	2	3	4
Condiciones ensayo		(T=230°C t=1s)	(T=250°C t=1s)	(T=230°C t=2s)	(T=250°C t=2s)
Temperatura en husillo	Zona 1	210 [°C]	230 [°C]	210 [°C]	230 [°C]
	Zona 2	220 [°C]	240 [°C]	220 [°C]	240 [°C]
	Zona 3	225 [°C]	245 [°C]	225 [°C]	245 [°C]
	Zona 4	235 [°C]	255 [°C]	235 [°C]	255 [°C]
Boquilla	90 [%]	90 [%]	90 [%]	90 [%]	
Temperatura molde			60 [°C]		
Aceite	Temp. paro máquina		60 [°C]		
	Temp. Refrigerante		40 [°C]		

El volumen de carga del material que se va a inyectar depende del polímero que se inyecta y de la temperatura aplicada. Se observa que el volumen de termopástico con el que se llena la cavidad está directamente influenciado por la viscosidad del material. Al aumentar la viscosidad se llena con menos cantidad la cavidad. Este efecto también se observa al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad del material y por tanto se llena con más volumen.

Tabla IV-39 Condiciones de carga de material.

		1	2	3	4
Condiciones ensayo		(T=230°C t=1s)	(T=250°C t=1s)	(T=230°C t=2s)	(T=250°C t=2s)
P2MAT	Tiempo	0,3 [s]	0,3 [s]	0,3 [s]	0,3 [s]
	Distancia	56,8 [mm]	60,8 [mm]	56,8 [mm]	60,8 [mm]
Carga					
P2HE	Tiempo	0,3 [s]	0,3 [s]	0,3 [s]	0,3 [s]
	Distancia	46,7 [mm]	51,0 [mm]	46,7 [mm]	51,0 [mm]
Succión 1		desactivada			
Succión 2	Tiempo	3,0 [mm]			
	Distancia	70 [%]			

4.2. Simulación del proceso de inyección.

Las ventajas que ofrecen las herramientas CAE (Computer Aided Engineering) para determinar las mejores condiciones de procesado de piezas realizadas por inyección de plásticos son evidentes ([7] *García et al., 2003*; [8] *Pazos et al., 2003*) ya que permiten predecir el comportamiento que va a presentar el polímero y también nos permiten optimizar el flujo en procesos de inyección de plásticos ([87] *Vagelatos et al., 2001*; [88] *Seow and Lam, 1997*), así como controlar la contracción y deformación ([89] *Zheng et al., 1999*) y supervisar muchos otros parámetros del proceso.

De manera complementaria a la realización experimental del plan de ensayos planificado en el diseño de experimentos, se han realizado todos los ensayos propuestos utilizando el software de simulación Moldflow Plastics Insight 6.1 ([71] *Moldflow*). 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 similar posible a las aplicadas en los experimentos reales. La secuencia de operaciones aplicada para cada una de las simulaciones ha sido "Flow+Cool+Flow", de esta manera el estudio abarcaba todo el proceso de inyección teniendo en cuenta la refrigeración que se ha aplicado al molde.

Respecto a la información de los materiales utilizados se ha utilizado como referencia la base de datos de materiales interna de Moldflow. Al examinar la información disponible se observa que las propiedades térmicas están mal definidas, ya que únicamente existe información del calor específico de los materiales para 240°C. Esto ha motivado la caracterización térmica de los materiales vírgenes para poder realizar una correcta simulación del enfriamiento en molde. Los valores de la caracterización

térmica del polímero virgen han sido utilizados para todos sus reprocesados ya que se ha observado que la variación de este parámetro entre el virgen y sus reprocesados era despreciable.

La información reológica de los polímeros de ABS 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 como a los reprocesados 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 debido a la no disponibilidad de ensayos particularizados.

Las condiciones de proceso empleadas son las definidas en el diseño de experimentos propuesto, 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 E.P.S. 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.

Dentro de los parámetros incluidos cabe destacar los siguientes:

- 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.
- Se ha tomado un caudal de 10 l/min en cada uno de los dos canales de refrigeración, siendo este valor el límite inferior que el equipo atemperador empleado en el Laboratorio de Procesado de Polímeros puede garantizar durante los ensayos.

4.3. Resultados de inyección.

La cavidad del molde inyectado dispone de dos sensores de presión colocados en la parte inferior del bebedero y cerca de la entrada de material en la pieza. En la cavidad hay dos sensores de temperatura, el primero está situado junto al sensor de presión

colocado en la entrada de material de la pieza, el otro sensor se encuentra en el otro extremo de la pieza.

En el presente apartado se van a presentar las lecturas de los sensores obtenidas al realizar los ensayos planificados en el diseño de experimentos. Las lecturas de los sensores se van a comparar con los resultados obtenidos de simular el mismo ensayo.

En la Tabla IV-40 se muestra la nomenclatura utilizada en las figuras que muestran los resultados de inyección, mientras que en la Figura IV-26 se muestra la ubicación de los sensores en la cavidad de la pieza.

Tabla IV-40 Nomenclatura utilizada en las figuras con resultados de inyección

T placa in	Lectura de temperatura del sensor ubicado junto a la entrada de material en la placa inyectada
T placa in sim	Valor de temperatura obtenido por simulación a la entrada de material en la placa inyectada
T placa end	Lectura de temperatura del sensor ubicado en el extremo final de la placa inyectada
T placa end sim	Valor de temperatura obtenido por simulación en el extremo final de la placa inyectada
P bebedero	Lectura de presión del sensor ubicado en la base del bebedero
P bebedero sim	Valor de presión obtenido por simulación del sensor en la base del bebedero
P placa in	Lectura de presión del sensor ubicado junto a la entrada de material en la placa inyectada
P placa in sim	Valor de presión obtenido por simulación a la entrada de material en la placa inyectada

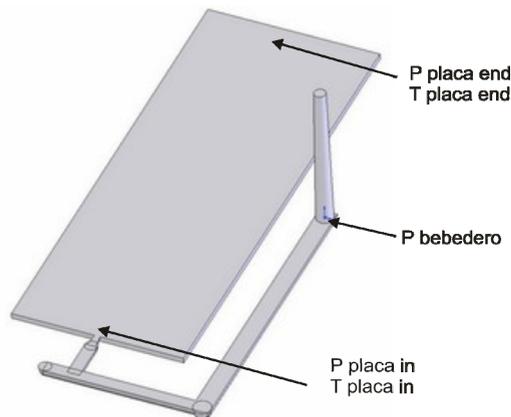


Figura IV-26 Ubicación de los sensores en la cavidad de la pieza

4.3.1. Medidas de temperatura.

En la Figura IV-28 se muestran las mediciones de las curvas de temperatura tanto las experimentales como las simuladas en los extremos de la placa para el polímero de baja viscosidad. Se aprecia que existe gran discrepancia entre los resultados experimentales y simulados, esta divergencia se presenta en todos los ensayos realizados.

La discordancia de resultados es debida a que las medidas obtenidas por simulación corresponden a una temperatura promedio ponderada de toda la sección del punto seleccionado, mientras que las medidas experimentales muestran la temperatura que medidas superficialmente.

Al analizar los resultados obtenidos por simulación se observa que la temperatura en el momento que llega el polímero fundido a la entrada de la pieza tiene un valor medio ponderado para ese punto cercano a 250°C (temperatura de inyección). En cambio las medidas experimentales presentan valores mucho más bajos que difieren de las estimaciones conseguidas por simulación, ya que únicamente muestran el valor de la temperatura en la cara superficial que está siendo enfriada por el molde, que está siendo refrigerado. En la Figura IV-27 se muestra esquemáticamente la distribución de la temperatura en la sección transversal del molde. Como puede observarse la temperatura alcanza un valor máximo en el centro de la sección y la temperatura disminuye a medida se aproxima al molde. El valor mínimo de temperatura se alcanza cuando se toca el molde, que es la medida obtenida experimentalmente. En la figura también se muestra una línea discontinua con el valor obtenido por simulación que es la media ponderada de todos los valores de la sección. Por lo tanto para la temperatura no se puede comparar los resultados experimentales y de simulación.

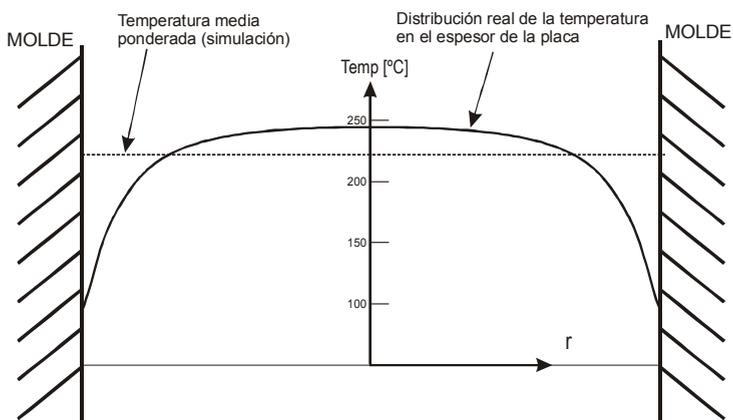


Figura IV-27 Distribución de temperatura en la sección transversal del molde en el instante 2,4 segundos para MBV

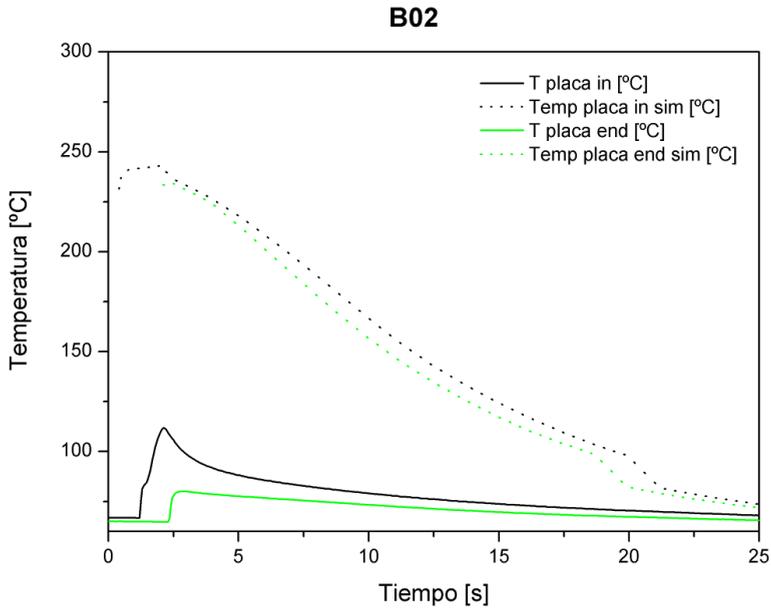


Figura IV-28 Comparación de mediciones de temperatura experimentales y por simulación (MBV).

4.3.2. Medidas de presión.

Debido a que el comportamiento reológico del material influye directamente en resultados de proceso como son la presión de inyección y el tiempo de llenado de la cavidad, que son parámetros fácilmente evaluables tanto a nivel de simulación como a nivel de molde, se ha establecido la comparativa entre curvas de presión en cavidad de ambos resultados.

Las figuras siguientes (Figura IV-29 a Figura IV-38) muestran las curvas de presión calculadas y medidas en el punto de localización de los sensores de la cavidad.

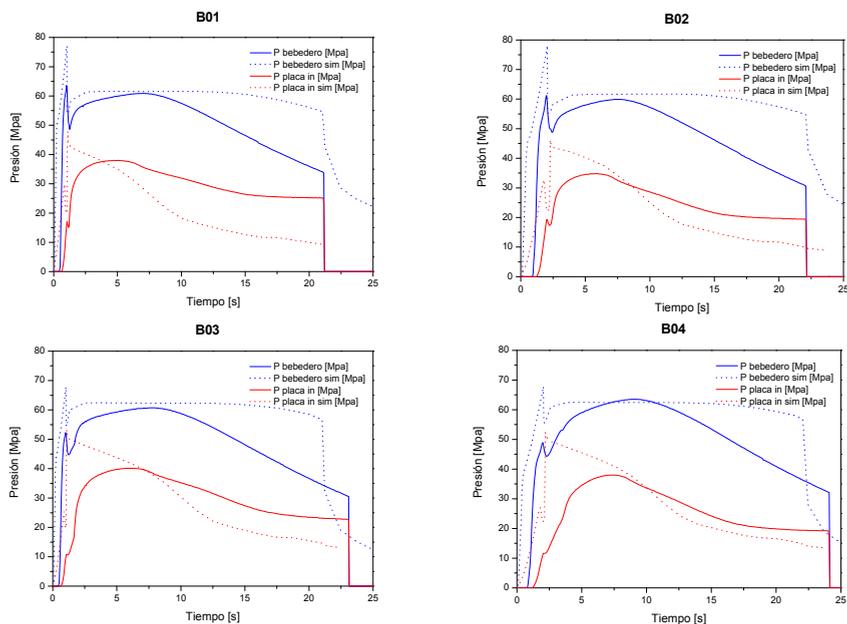


Figura IV-29 Gráficos de presiones del primer procesado de P2MAT.

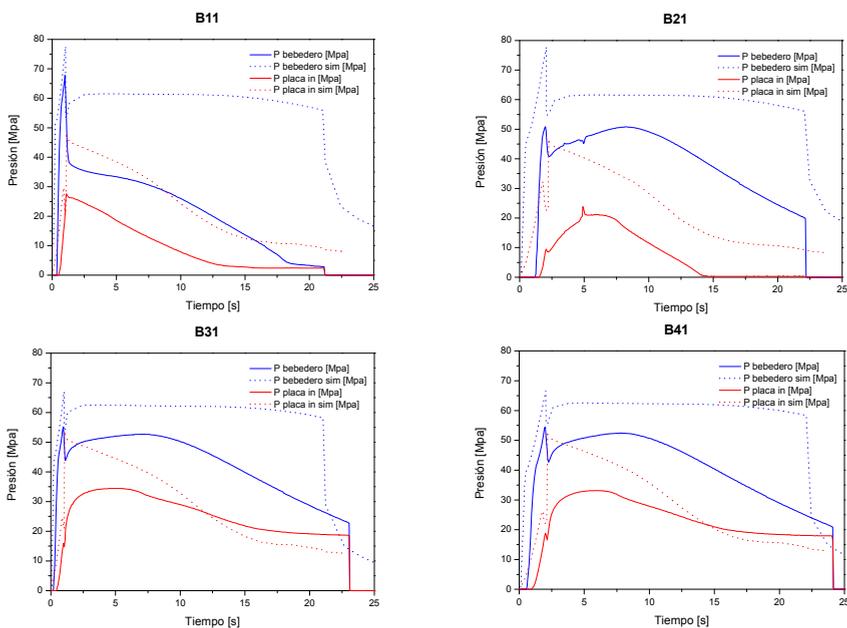


Figura IV-30 Gráficos de presiones del reprocesado de B01.

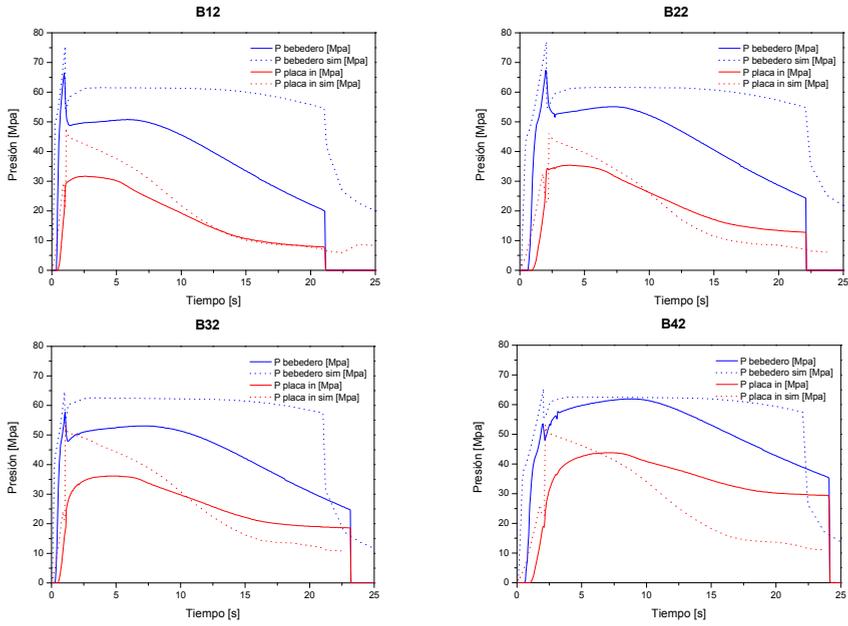


Figura IV-31 Gráficos de presiones del reprocesado de B02.

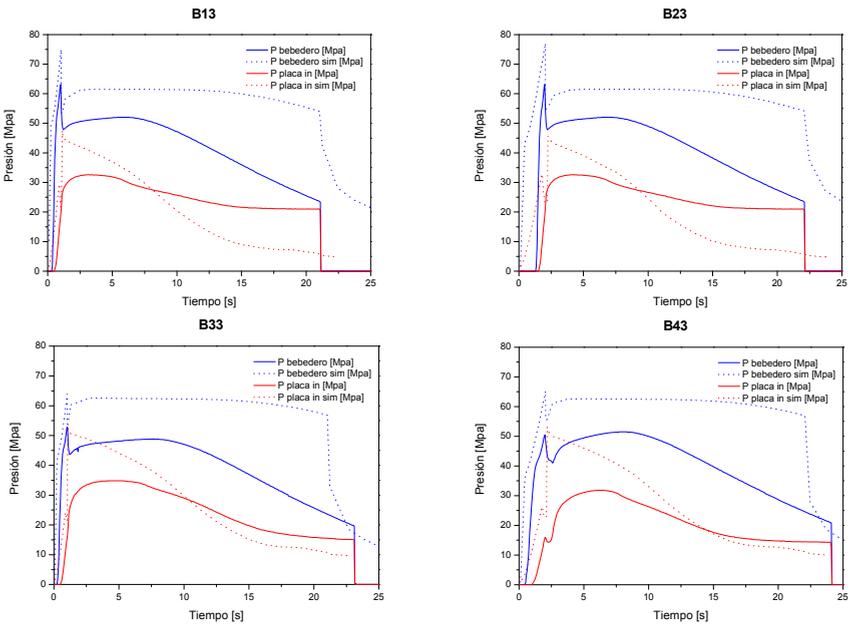


Figura IV-32 Gráficos de presiones del reprocesado de B03.

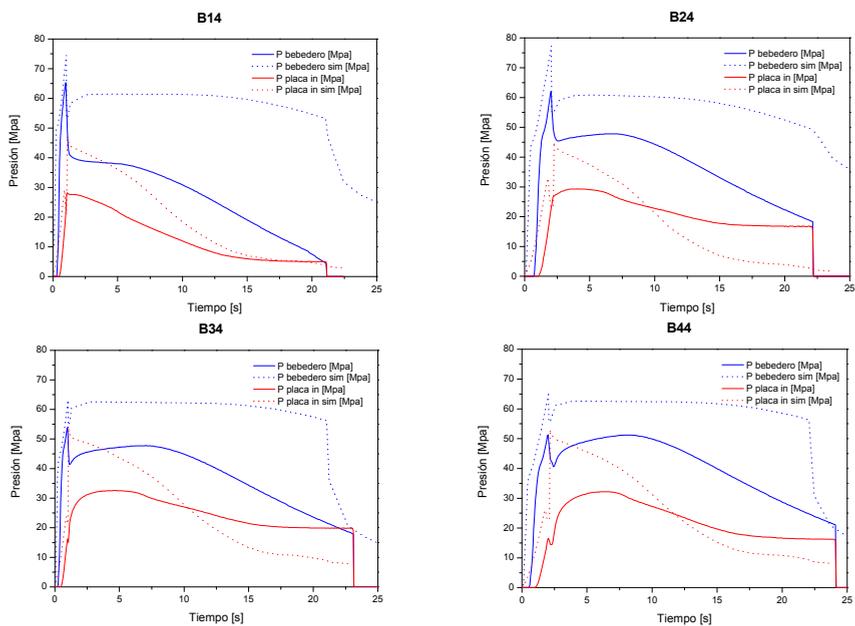


Figura IV-33 Gráficos de presiones del reprocesado de B04.

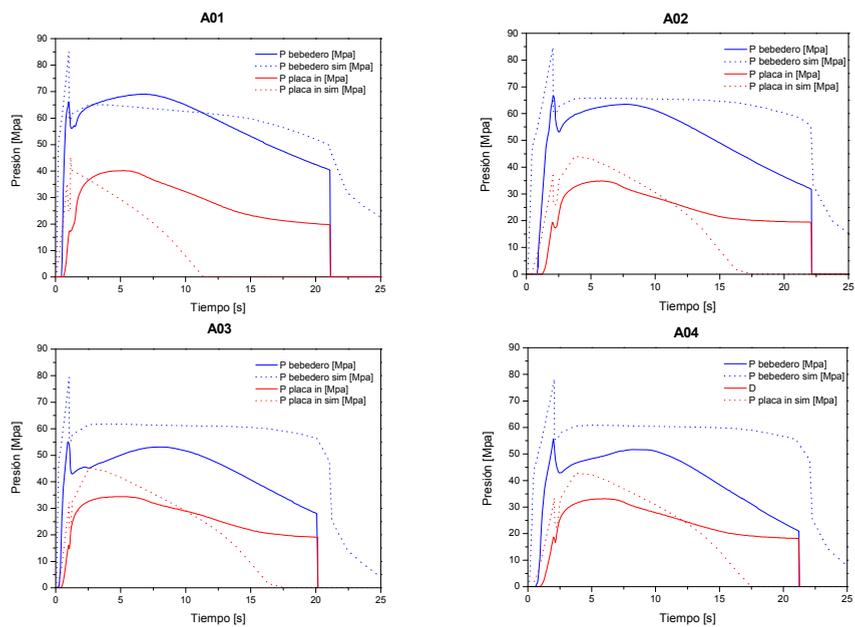


Figura IV-34 Gráficos de presiones del primer procesado de P2HE.

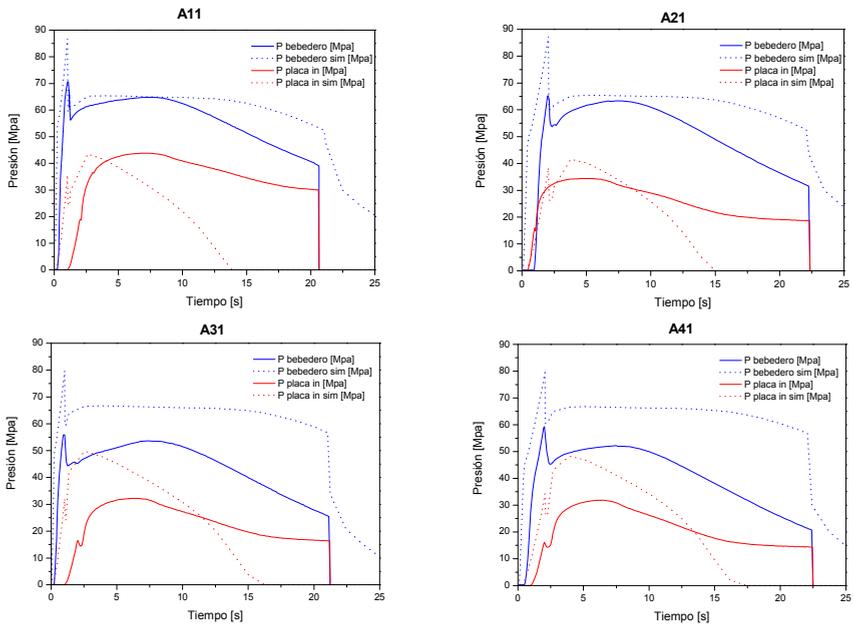


Figura IV-35 Gráficos de presiones del reprocesado de A01.

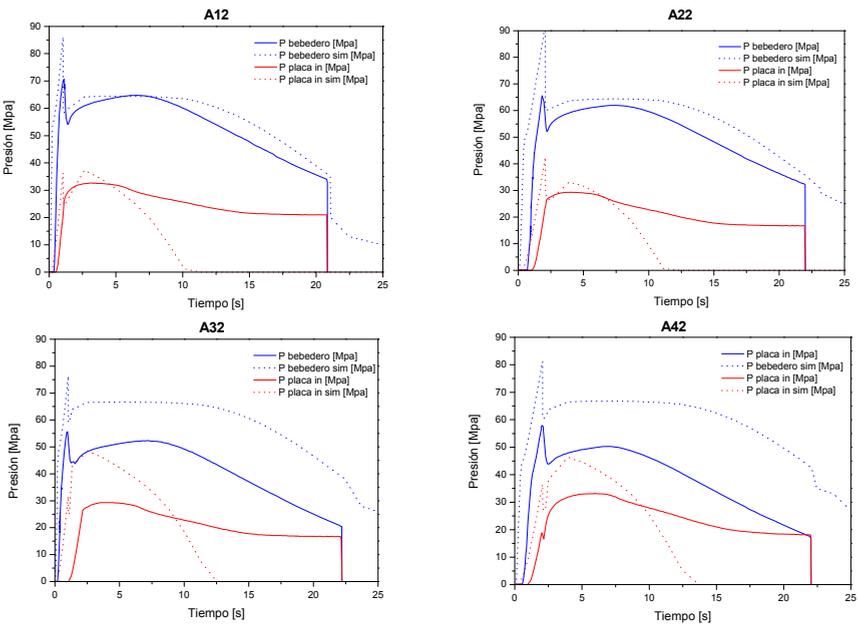


Figura IV-36 Gráficos de presiones del reprocesado de A02.

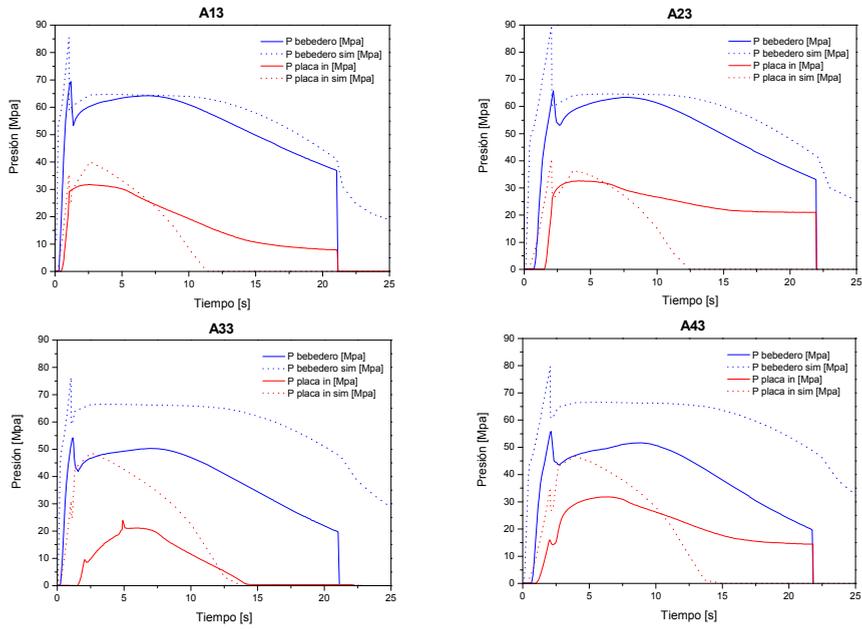


Figura IV-37 Gráficos de presiones del reprocesado de A03.

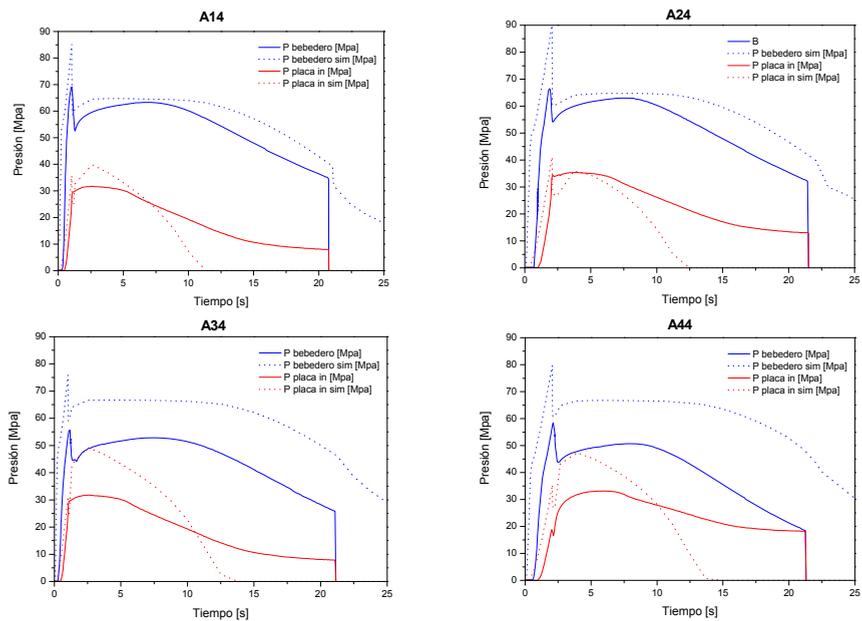


Figura IV-38 Gráficos de presiones del reprocesado de A04.

Como primer resultado observable en dichas gráficas, se constata que para los dos polímeros de ABS utilizados, y para todos los reprocesados, presentan una diferencia entre los valores de presión de simulación y los experimentales de proceso.

Al analizar las diferencias entre los resultados experimentales y los simulados de las curvas de presión en la base del bebedero (azules), se observa que la forma de las curvas es similar para los dos casos, pero que las curvas experimentales están desplazadas hacia valores inferiores. Este desplazamiento es ligeramente diferente para los dos polímeros de ABS; por un lado para el material de baja viscosidad (P2MAT) este desplazamiento en el punto de máxima presión es en torno al 20% del valor simulado y para el material de alta viscosidad la diferencia de valores asciende a 30%. Este factor de escala es aludido a las diferencias inevitables en la modelización del bebedero con respecto al molde real, los valores experimentales se pueden utilizar aplicando el correspondiente ajuste de fondo de escala en función del termoplástico.

También se observa que las curvas experimentales empiezan a mostrar valores con retraso respecto a las simuladas y que ambas alcanzan el valor máximo en el tiempo establecido (1 ó 2 segundos), esto es debido a que el sensor está en el fondo del bebedero y no registra lecturas hasta que se llena todo el canal de alimentación y el polímero de ABS empieza a ejercer presión sobre las paredes.

Observando la morfología de las curvas también se observa que las curvas experimentales presentan un comportamiento más suave del material cuando se producen variaciones.

Para el polímero de ABS de alta viscosidad y sus reprocesados se observa que la presión experimental en el proceso de compactación disminuye bruscamente, esto es debido que el material que está en contacto con el sensor ha solidificado y ya no transmite presión. Este fenómeno se observa para los dos sensores de la pieza.

Al analizar el comportamiento de las curvas de presión del sensor que se encuentra a la entrada de la pieza (rojas) se observa que la morfología de las curvas experimentales y simuladas difiere. Por un lado las curvas experimentales presentan un pico de presión máxima acusado y luego la presión empieza a caer, en cambio las curvas empíricas no presentan un pico acusado, sino una subida de presión y luego una caída suave. También se observa que la pendiente que presentan en el tramo de compactación es diferente, para las medidas experimentales es más suave que para las simuladas. Esto hace que las curvas de presión simuladas y experimentales se crucen en el tramo de compactación.

Las diferencias de comportamiento de las curvas de presión dentro de la cavidad de la pieza se explican por las diferencias con el calor específico, ya que las simulaciones de los reprocesados se han realizado utilizando los valores del calor específico del

material virgen. Los valores del calor específico introducidos en el simulador deben ser correctos para todo el intervalo de trabajo. El calor específico se muestra como un parámetro fundamental para una correcta simulación del comportamiento de un polímero.

5. Caracterización reológica de los reprocesados de ABS.

En el presente apartado se presentan los resultados de la caracterización reológica de todos los reprocesados a los que han sido sometidos los dos ABS, tanto en un primer ciclo de inyección como en un segundo ciclo. Al igual que en los polímeros vírgenes, la caracterización reológica ha sido realizada en el reómetro capilar Rheoflizer con tres boquillas y con temperaturas de 230 y 250°C. Los ensayos han sido realizados en el intervalo de velocidades de cizalla que se encuentra entre 100 y 10.000 s^{-1} . Las medidas de presión obtenidas experimentalmente han sido corregidas con la corrección de Bagley y la velocidad de cizalla con la corrección de Rabinowitch.

En la Tabla IV-41 y en la Tabla IV-42 se muestran los valores de viscosidad real obtenidos tras haber sido corregidos. De la Figura IV-39 a la Figura IV-48 se han representado gráficamente los resultados.

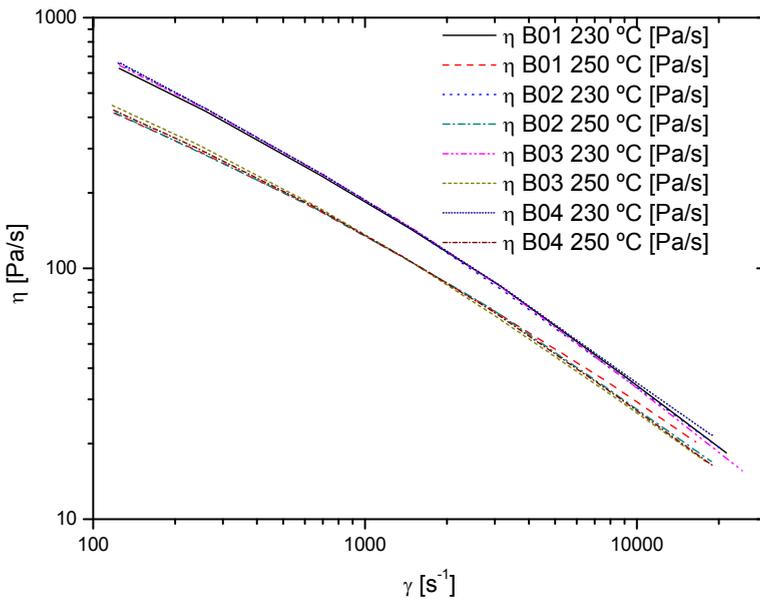


Figura IV-39 Curvas de viscosidad de P2MAT tras el primer procesado.

Tabla IV-41 Valores de viscosidad de los reprocesados del material de baja viscosidad.

γ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
230°C							
B01	597,5	425,6	251,6	161,9	101,7	53,67	32,74
B02	594,2	423,8	249,3	159,3	99,09	51,55	31,08
B03	597,9	426,1	250,0	159,2	98,66	51,06	30,65
B04	597,6	424,3	249,2	159,4	99,49	52,07	31,55
B11	578,8	415,3	246,4	158,4	99,11	51,93	31,47
B21	594,9	423,1	248,8	159,2	99,34	51,94	31,45
B31	588,1	421,0	248,8	159,4	99,35	51,80	31,27
B41	580,6	416,7	247,2	158,9	99,33	52,00	31,48
B12	593,1	420,9	247,4	158,6	99,14	52,04	31,62
B22	591,0	422,7	249,6	159,9	99,64	51,97	31,38
B32	594,8	424,0	249,3	159,2	98,96	51,44	31,00
B42	589,4	421,9	248,9	159,2	99,01	51,46	30,99
B13	551,8	397,3	236,2	151,8	94,84	49,54	29,94
B23	583,6	414,9	243,9	156,0	97,28	50,83	30,76
B33	576,7	415,3	246,4	157,9	98,22	51,01	30,67
B43	578,7	415,5	246,0	157,7	98,25	51,16	30,85
B14	549,7	397,1	237,0	152,7	95,54	50,00	30,25
B24	581,0	418,3	248,3	159,2	99,24	51,66	31,13
B34	586,2	419,5	247,8	158,8	98,99	51,63	31,18
B44	597,8	426,4	250,6	159,9	99,21	51,44	30,93
250°C							
B01	389,2	298,2	189,2	125,6	79,92	42,16	25,47
B02	391,4	296,7	187,5	125,2	80,60	43,43	26,73
B03	371,0	284,5	181,3	121,0	77,62	41,40	25,23
B04	365,5	281,3	179,7	120,0	76,82	40,82	24,79
B11	359,7	275,6	176,0	117,9	75,91	40,76	24,99
B21	350,2	270,9	174,8	117,8	76,13	40,98	25,13
B31	360,9	276,8	176,8	118,4	76,24	40,90	25,04
B41	364,0	280,4	179,8	120,5	77,48	41,45	25,30
B12	353,2	273,1	176,1	118,6	76,59	41,17	25,23
B22	361,5	276,2	175,9	117,8	75,90	40,84	25,08
B32	365,6	281,3	180,2	120,7	77,63	41,53	25,36
B42	346,7	268,5	173,1	116,3	74,92	40,10	24,47
B13	349,0	270,7	174,8	117,5	75,72	40,50	24,70
B23	346,1	267,5	172,1	115,6	74,52	39,93	24,40
B33	343,5	264,5	169,8	114,0	73,53	39,50	24,20
B43	344,4	268,4	174,2	117,4	75,72	40,48	24,66
B14	339,7	264,4	171,6	115,8	74,78	40,11	24,50
B24	331,7	258,4	168,1	113,6	73,60	39,61	24,27
B34	347,6	270,6	175,5	118,3	76,38	40,92	24,97
B44	346,1	268,3	173,3	116,7	75,32	40,42	24,72

Tabla IV-42 Valores de viscosidad de los reprocesados del material de alta viscosidad.

γ [1/s]	100	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000
230°C							
A01	910,8	590,8	312,1	186,5	109,6	53,54	30,94
A02	1003,8	646,9	337,4	199,3	115,7	55,59	31,72
A03	953,0	611,1	320,8	191,7	113,0	55,53	32,27
A04	957,1	618,3	324,2	192,5	112,4	54,44	31,26
A11	966,7	631,8	334,2	199,0	116,3	56,19	32,20
A21	953,7	620,9	328,4	196,0	115,0	55,93	32,22
A31	949,3	614,2	323,5	192,9	113,2	55,16	31,83
A41	962,3	620,7	326,1	194,3	114,0	55,56	32,07
A12	934,7	609,9	323,9	194,1	114,3	55,94	32,36
A22	859,0	550,2	285,3	168,1	97,42	46,71	26,63
A32	905,4	601,0	323,4	194,6	114,8	56,04	32,34
A42	905,6	593,2	316,7	190,4	112,5	55,29	32,08
A13	946,7	621,5	330,3	197,3	115,5	56,01	32,16
A23	943,5	612,1	322,8	192,5	112,8	54,88	31,62
A33	956,6	615,4	323,0	192,6	113,2	55,30	31,99
A43	975,3	626,9	328,2	195,2	114,4	55,66	32,10
A14	976,1	621,8	323,9	192,7	113,1	55,24	31,98
A24	962,6	618,5	323,9	192,8	113,0	55,09	31,80
A34	932,0	601,2	317,7	190,6	112,8	55,63	32,42
A44	949,5	617,0	325,7	194,2	113,8	55,34	31,87
250°C							
A01	704,2	479,5	264,7	161,5	96,14	47,39	27,49
A02	654,0	459,5	260,0	159,7	94,99	46,44	26,69
A03	673,0	459,2	255,0	156,4	93,70	46,59	27,21
A04	651,9	453,9	255,3	156,7	93,43	45,93	26,53
A11	638,8	453,3	259,5	160,5	96,09	47,28	27,29
A21	697,0	482,1	269,7	165,3	98,61	48,57	28,12
A31	689,1	473,8	263,9	161,5	96,36	47,52	27,56
A41	626,1	438,1	248,3	153,4	92,03	45,61	26,50
A12	696,1	480,1	268,5	164,8	98,59	48,78	28,35
A22	574,4	399,1	223,2	136,2	80,71	39,32	22,56
A32	596,6	429,1	249,9	156,3	94,51	47,03	27,34
A42	651,5	453,7	256,5	158,5	95,32	47,43	27,67
A13	645,3	456,9	261,2	161,5	96,74	47,68	27,55
A23	698,1	479,9	267,0	163,2	97,19	47,82	27,68
A33	701,6	477,9	264,2	161,4	96,26	47,56	27,64
A43	691,2	474,2	263,4	161,1	96,01	47,32	27,43
A14	686,8	466,4	257,2	157,0	93,67	46,32	26,94
A24	660,7	455,6	254,6	156,2	93,32	46,11	26,77
A34	612,4	425,7	240,9	149,4	90,18	45,17	26,49
A44	635,6	446,3	253,5	156,5	93,78	46,34	26,86

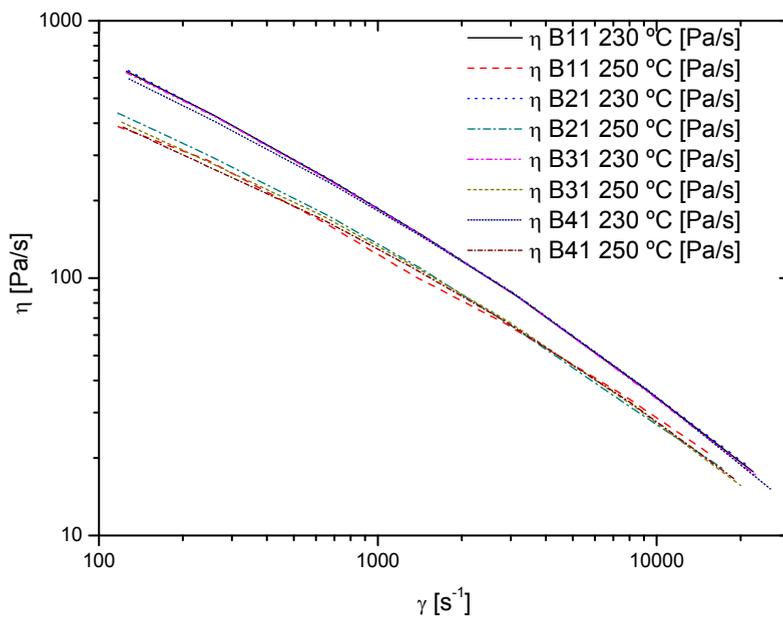


Figura IV-40 Curvas de viscosidad de B01.

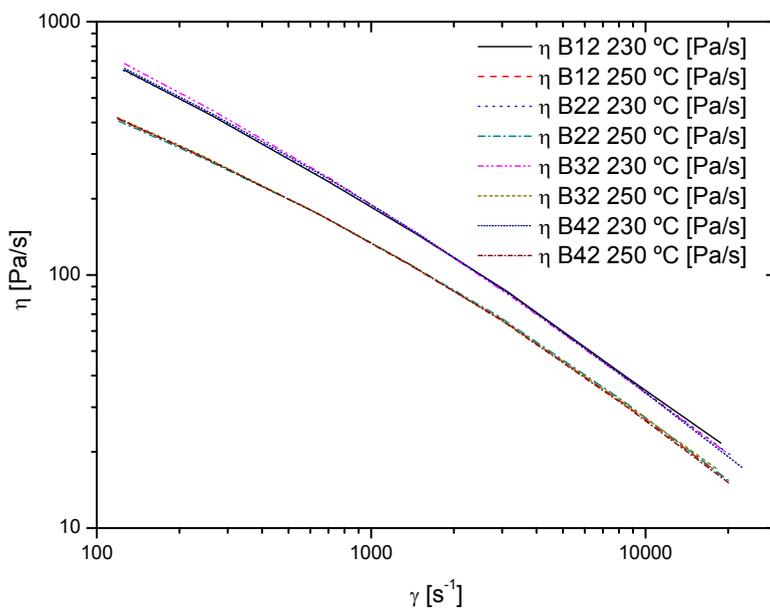


Figura IV-41 Curvas de viscosidad de B02.

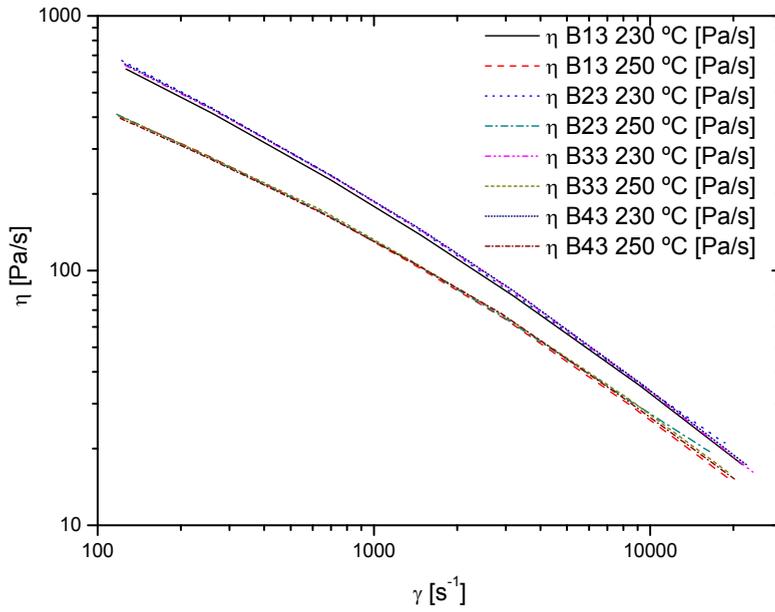


Figura IV-42 Curvas de viscosidad de B03.

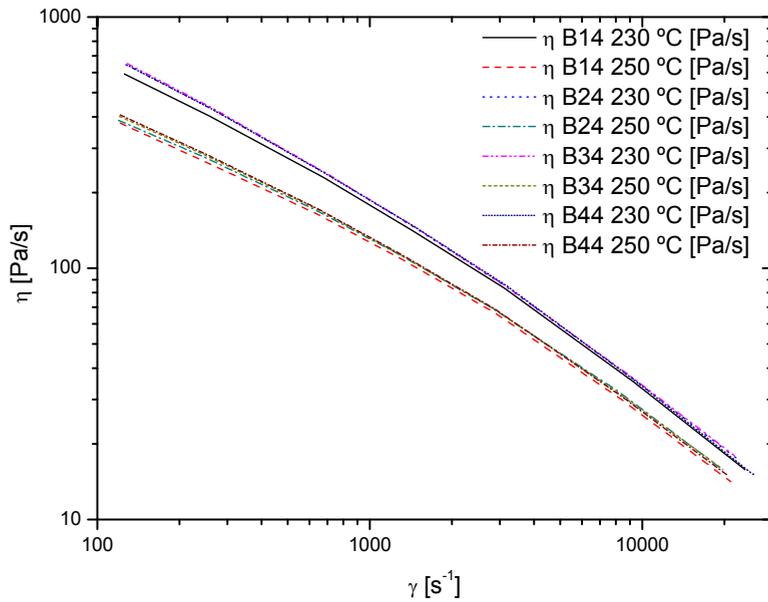


Figura IV-43 Curvas de viscosidad de B04.

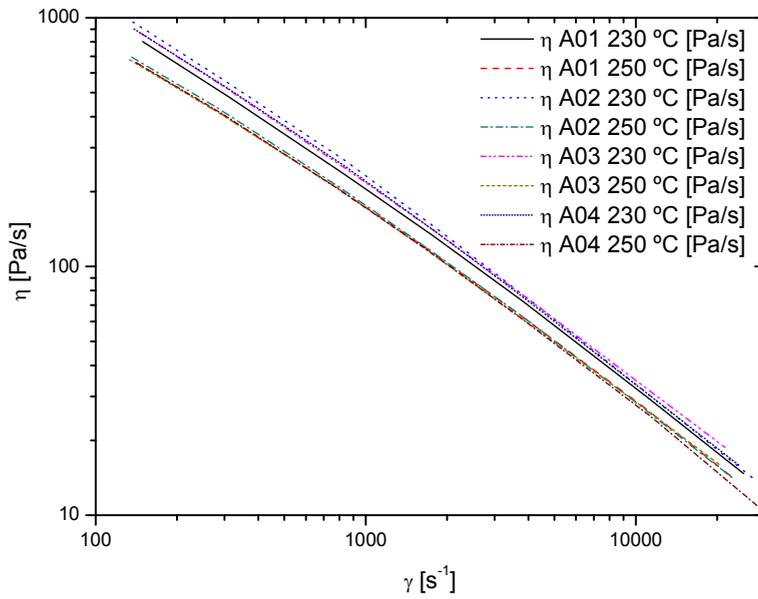


Figura IV-44 Curvas de viscosidad de P2HE tras el primer procesado.

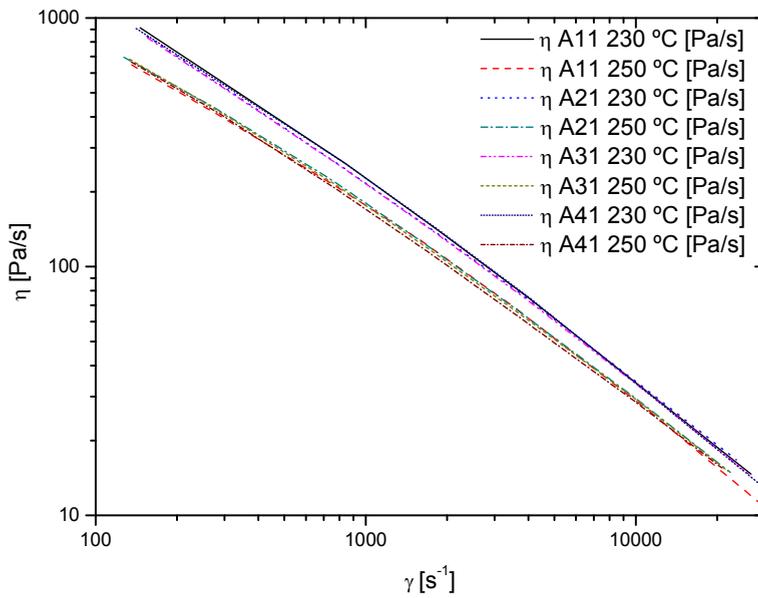
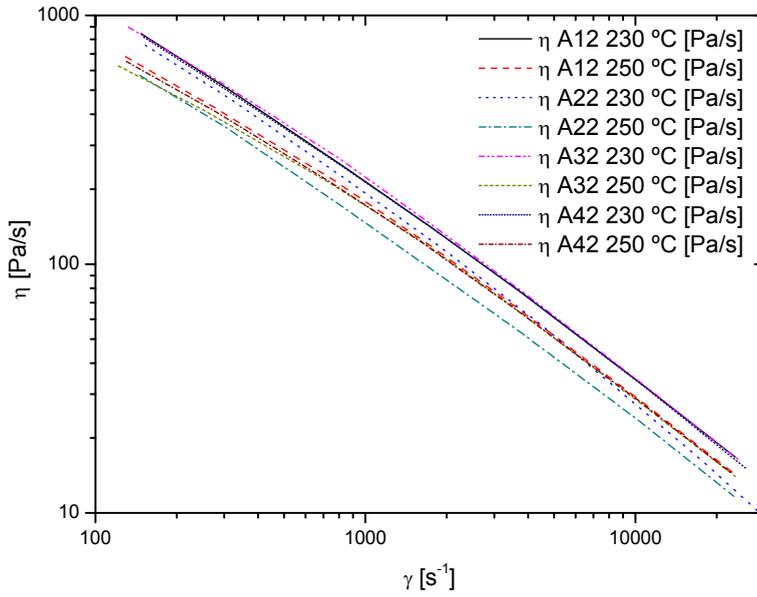
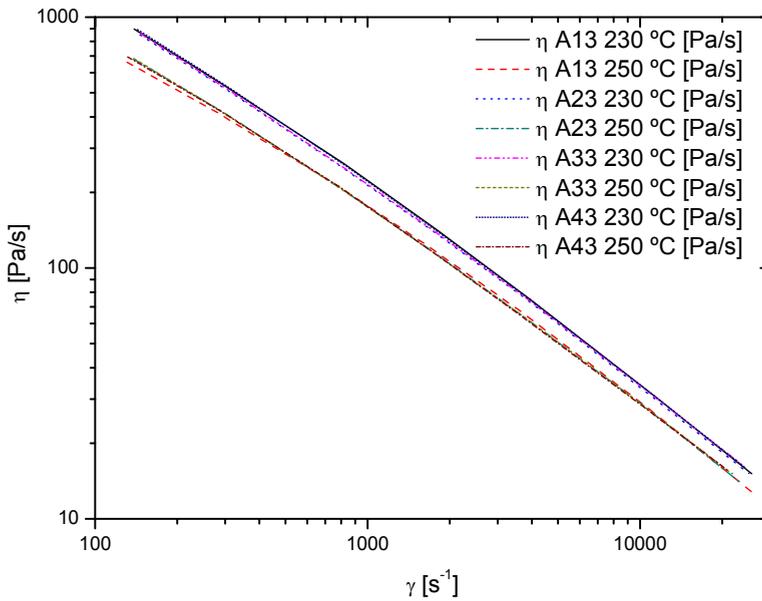


Figura IV-45 Curvas de viscosidad de A01.

**Figura IV-46** Curvas de viscosidad de A02.**Figura IV-47** Curvas de viscosidad de A03.

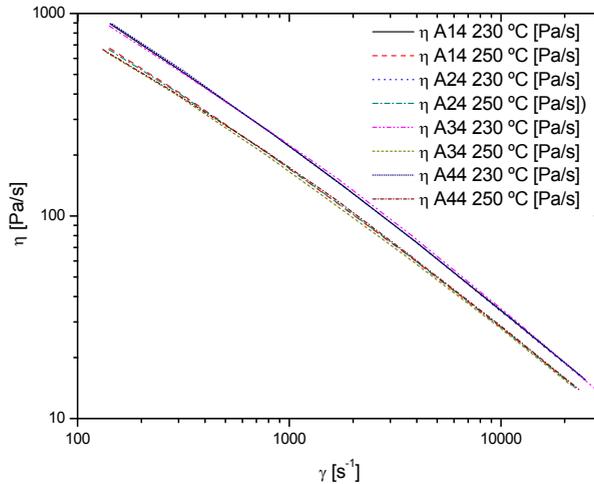


Figura IV-48 Curvas de viscosidad de A04.

En las gráficas de resultados se observa que existe dispersión de resultados como consecuencia de la temperatura utilizada en los ensayos, en todas las gráficas se muestran dos grupos de curvas, uno para las temperaturas de 230°C, y otro para los ensayos realizados a 250°C.

Al analizar la curva de Figura IV-39 se observa que los ensayos realizados a 230°C presentan unas curvas que se superponen, coincidiendo incluso la pendiente del tramo termoplástico, en cambio las curvas de los ensayos realizados a 250°C presentan un ligero esparcimiento de las curvas en la fase termoplástica a altas velocidades de cizalla.

En la Figura IV-40 se observa que las curvas que corresponden a bajas temperaturas se comportan de manera similar y se encuentran superpuestas, pero en cambio para altas temperaturas existe dispersión en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

En la Figura IV-43 en las curvas de los ensayos a bajas temperaturas se muestra dispersión a bajas velocidades de cizalla, mientras que para las curvas de alta temperatura se muestra dispersión en todo el intervalo de estudio.

Para el material de alta viscosidad se mantiene el comportamiento errático de las curvas tal y como se observa en las curvas de la Figura IV-44 a la Figura IV-48.

Por lo tanto se concluye como consecuencia del análisis visual de las gráficas que el comportamiento de los dos polímeros y sus reprocesados es errático y por tanto no se puede obtener ningún patrón de comportamiento. Este hecho nos lleva a realizar en los apartados posteriores un análisis más profundo utilizando otras técnicas.

6. Análisis del comportamiento reológico de los reprocesados de ABS.

Tras analizar las curvas del apartado anterior las conclusiones que se pueden extraer son limitadas ya que diferencias sobre las curvas son difíciles de apreciar, lo que provoca que el tiempo a invertir para analizar todas las curvas sea excesivo. Para poder analizar los reprocesados se ha realizado un análisis estadístico utilizando técnicas de diseño de experimentos (DOE).

El análisis estadístico se ha realizado utilizando los parámetros dependientes del modelo de Cross de cada uno de los polímeros de ABS una vez han sido procesados. El valor de estos parámetros se ha determinado utilizando la modelización descrita en el apartado I.1 del presente capítulo.

Los valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross tras ser procesado el ABS una vez se muestran en la Tabla IV-43, y los parámetros tras ser inyectado dos veces se muestran en la Tabla IV-44.

Tabla IV-43 Parámetros dependientes del modelo de Cross de los materiales tras un primer ciclo de inyección.

Material	D_1 [Pa·s]	A_1 [-]	τ [Pa]	n [-]	η_0 [240°C] [Pa·s]
A01	$2,948 \cdot 10^{11}$	26,37	$8,334 \cdot 10^4$	0,2666	1056,5
A02	$1,592 \cdot 10^{12}$	28,78	$8,959 \cdot 10^4$	0,2490	964,0
A03	$3,637 \cdot 10^{12}$	29,93	$9,175 \cdot 10^4$	0,2429	944,1
A04	$1,026 \cdot 10^{13}$	31,28	$8,472 \cdot 10^4$	0,2574	978,8
B01	$1,514 \cdot 10^{10}$	21,17	$9,754 \cdot 10^4$	0,1991	2500,7
B02	$1,378 \cdot 10^{14}$	33,68	$1,126 \cdot 10^4$	0,1810	2247,5
B03	$6,757 \cdot 10^{12}$	29,35	$9,113 \cdot 10^4$	0,2086	2690,4
B04	$1,452 \cdot 10^{13}$	30,61	$1,045 \cdot 10^5$	0,1899	2284,3

Tabla IV-44 Parámetros dependientes del modelo de Cross de los materiales tras un segundo ciclo de inyección.

Material	D ₁ [Pa·s]	A ₁ [-]	τ [Pa]	n [-]	η ₀ [240°C] [Pa·s]
A11	4,251 · 10 ¹²	30,19	8,859 · 10 ⁴	0,2554	907,0
A21	6,521 · 10 ¹²	30,68	8,593 · 10 ⁴	0,2557	968,7
A31	1,831 · 10 ¹²	29,01	9,047 · 10 ⁴	0,2502	935,6
A41	3,351 · 10 ¹²	29,86	8,939 · 10 ⁴	0,2542	910,4
A12	6,624 · 10 ¹²	30,67	8,261 · 10 ⁴	0,2612	991,8
A22	2,019 · 10 ¹²	29,13	9,010 · 10 ⁴	0,2509	944,9
A32	2,555 · 10 ¹³	32,61	8,968 · 10 ⁴	0,2482	914,8
A42	1,045 · 10 ¹³	31,42	9,167 · 10 ⁴	0,2467	900,1
A13	7,535 · 10 ¹¹	27,91	8,790 · 10 ⁴	0,2506	868,1
A23	2,210 · 10 ¹³	32,40	8,427 · 10 ⁴	0,2552	928,4
A33	5,003 · 10 ¹²	30,48	9,424 · 10 ⁴	0,2435	860,7
A43	1,241 · 10 ¹³	31,70	9,139 · 10 ⁴	0,2478	869,7
A14	2,994 · 10 ¹²	29,84	8,907 · 10 ⁴	0,2516	831,0
A24	4,995 · 10 ¹²	30,46	9,372 · 10 ⁴	0,2465	874,9
A34	1,258 · 10 ¹³	31,67	8,963 · 10 ⁴	0,2510	902,4
A44	1,370 · 10 ¹³	31,76	9,166 · 10 ⁴	0,2449	919,5
B11	2,237 · 10 ¹³	31,33	1,142 · 10 ⁵	0,1856	2064,9
B21	2,281 · 10 ¹¹	24,93	1,066 · 10 ⁵	0,1939	2365,7
B31	5,456 · 10 ¹¹	26,06	1,012 · 10 ⁵	0,1971	2461,5
B41	2,078 · 10 ¹⁴	34,21	1,005 · 10 ⁵	0,1979	2286,9
B12	8,106 · 10 ¹⁰	23,51	1,028 · 10 ⁵	0,2002	2389,2
B22	5,556 · 10 ¹³	32,58	9,370 · 10 ⁴	0,1802	2039,7
B32	8,802 · 10 ¹²	30,23	1,119 · 10 ⁵	0,1943	1832,9
B42	3,870 · 10 ¹¹	25,73	9,994 · 10 ⁴	0,2041	2215,8
B13	3,660 · 10 ¹²	28,88	1,133 · 10 ⁵	0,1880	2051,2
B23	1,518 · 10 ¹¹	24,34	1,033 · 10 ⁵	0,1945	2426,1
B33	5,516 · 10 ¹¹	25,97	9,660 · 10 ⁴	0,2016	2658,3
B43	3,425 · 10 ¹²	28,48	1,003 · 10 ⁵	0,1970	2575,9
B14	1,359 · 10 ¹³	30,23	9,235 · 10 ⁴	0,2034	2810,4
B24	2,000 · 10 ¹³	30,93	9,795 · 10 ⁴	0,1986	2485,0
B34	1,876 · 10 ¹⁴	34,02	9,052 · 10 ⁴	0,2122	2382,1
B44	2,264 · 10 ¹³	31,27	1,053 · 10 ⁵	0,1935	2180,3

A continuación se va a analizar cada uno de los parámetros dependientes del modelo de Cross, cada uno de los parámetros se va a analizar de manera aislada, diferenciando el material y el ciclo de inyección.

6.1. Análisis de los resultados del diseño de experimentos.

6.1.1. Análisis de A_1 .

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. Al aumentar el valor A_1 las curvas de viscosidad (viscosidad Vs velocidad de cizalla) se desplazan disminuyendo la viscosidad y aumentando la procesabilidad. Si mantenemos A_1 constante y únicamente variamos la temperatura observamos que para valores bajos de A_1 las diferencias entre las viscosidades medidas entre diferentes temperaturas son mayores que cuando A_1 tiene un valor más alto. Por lo tanto con valores bajos de A_1 el material es menos sensible a cambios de temperatura.

6.1.1.1. Material de baja viscosidad.

Se ha estudiado que parámetros afectan a A_1 en el primer y segundo ciclo de inyección. Para realizar este estudio se han utilizado gráficas de superficies de respuesta y de Pareto. En dichas representaciones se han codificado los parámetros de proceso que se han modificado en la planificación de los experimentos. La codificación utilizada se muestra en la Tabla IV-45. Las interacciones entre parámetros se representan con la combinación de códigos que están involucrados en la interacción.

Tabla IV-45 Codificación de parámetros.

Parámetro	Código
Temperatura 1 ^{er} ciclo de reprocesado (T_1)	A
Tiempo de inyección 1 ^{er} ciclo de reprocesado (t_1)	B
Temperatura 2 ^o ciclo de reprocesado (T_2)	C
Tiempo de inyección 2 ^o ciclo de reprocesado (t_2)	D

Para analizar el primer ciclo de procesado se analiza la Figura IV-49, en la que se muestra que en el primer ciclo de inyección el polímero de ABS de baja viscosidad (P2MAT) muestra dependencia de la temperatura aplicada en el primer ciclo de procesado. En el segundo ciclo de inyección al analizar el diagrama de Pareto de la Figura IV-50, se observa que el parámetro A_1 tiene gran dependencia en el historial de velocidades de cizalla al que ha sido sometido el ABS (interacción BD). Por lo tanto este material es sensible a los cambios de la velocidad de cizalla en ciclos consecutivos.

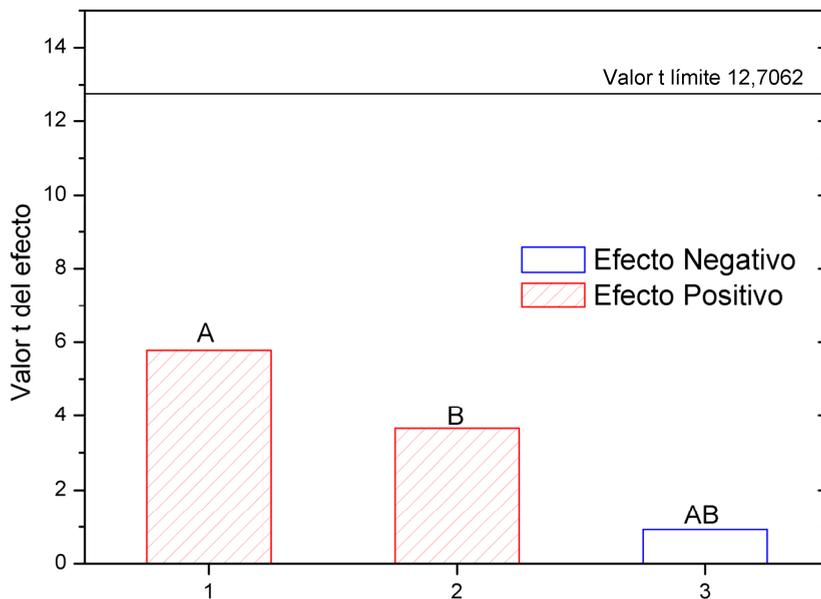


Figura IV-49 Pareto de A_1 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.

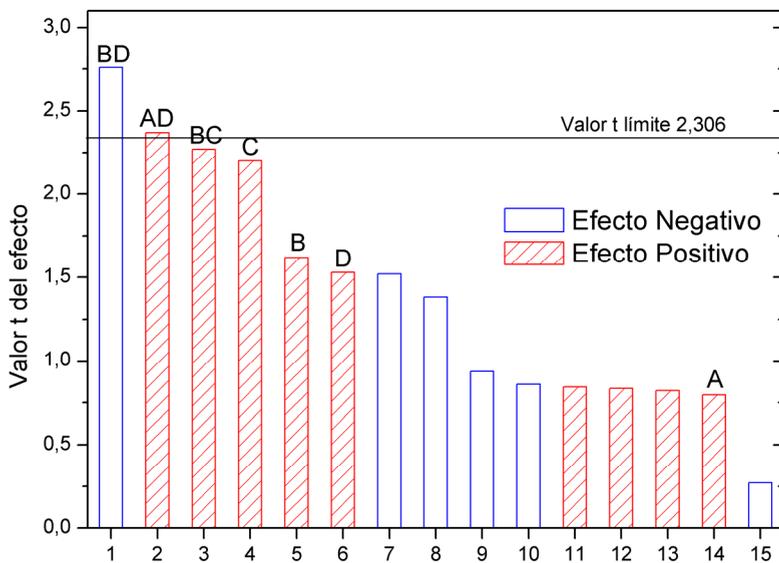


Figura IV-50 Pareto de A_1 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.

En el parámetro que estamos analizando es más interesante trabajar con valores bajos, es decir que el ABS P2MAT sea poco sensible a la temperatura para evitar oscilaciones de comportamiento. Por lo tanto nos interesa valores altos de A_1 y bajos de D_1 , pero el comportamiento de los dos parámetros es el mismo, por lo que es imposible conseguir un comportamiento óptimo.

En la Figura IV-51 se observa que para que el polímero de ABS P2MAT demuestre menos sensibilidad a la temperatura (valores bajos de A_1) se debe utilizar altas velocidades de cizalla en reprocesados consecutivos. Los valores más bajos de A_1 se consiguen con altas velocidades de inyección, que es el caso más habitual en condiciones industriales

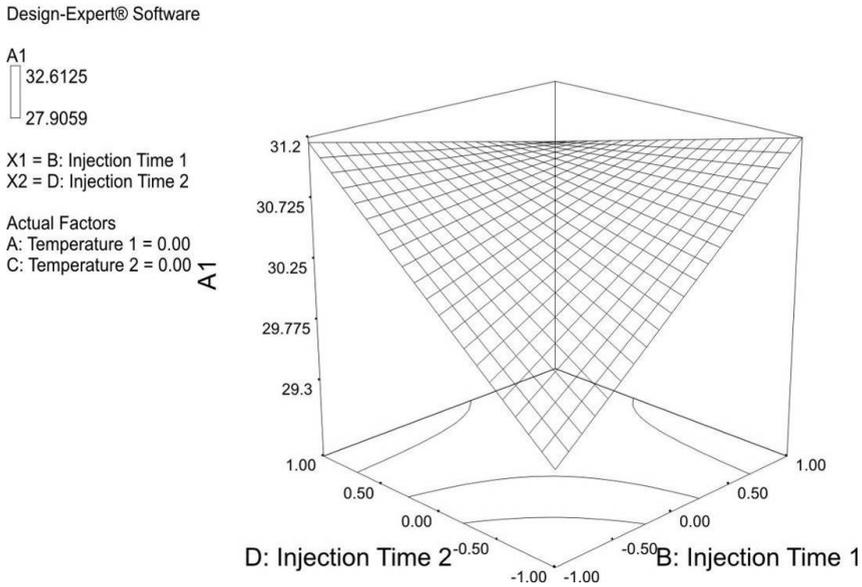


Figura IV-51 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para A_1 en el material de baja viscosidad (P2MAT).

Tabla IV-46 Valores numéricos de A_1 en la interacción BD en el material de baja viscosidad (P2MAT).

B=-1	D=-1	$A_1=29,39$
B=1	D=-1	$A_1=31,16$
B=-1	D=1	$A_1=31,19$
B=1	D=1	$A_1=30,69$

El segundo factor que afecta a al parámetro A_1 es la interacción Temperatura 1 – Tiempo 2 (AD). En la Figura IV-52 se muestra el comportamiento de A_1 , se observa que para conseguir valores bajos de A_1 se debe evitar combinar altas temperaturas en el primer ciclo de procesado y bajas velocidades de cizalla en el siguiente ciclo de procesado, por lo tanto es interesante disponer del historial térmico y de velocidades de cizalla.

Design-Expert® Software

A1

32.6125

27.9059

X1 = A: Temperature 1

X2 = D: Injection Time 2

Actual Factors

B: Injection Time 1 = 0.00

C: Temperature 2 = 0.00

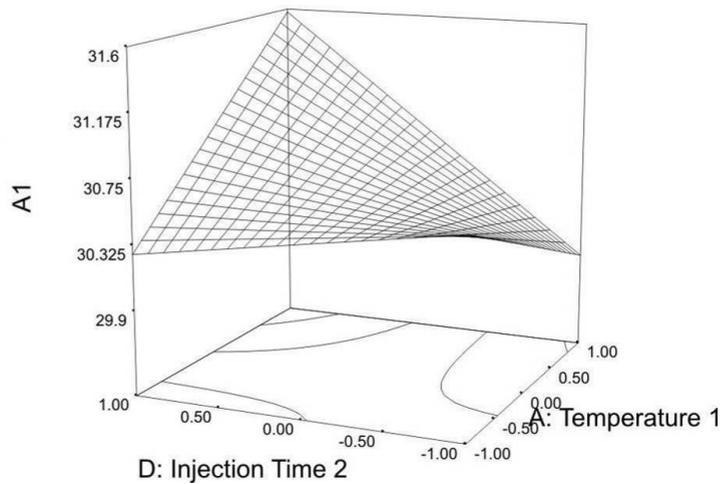


Figura IV-52 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 2 (D) para A_1 en el material de baja viscosidad (P2MAT).

Tabla IV-47 Valores numéricos de A_1 en la interacción AD en el material de baja viscosidad (P2MAT).

A=-1	D=-1	$A_1=30,62$
A=1	D=-1	$A_1=29,97$
A=-1	D=1	$A_1=30,27$
A=1	D=1	$A_1=31,58$

6.1.1.2. Material de alta viscosidad.

En la Figura IV-53 y en la Figura IV-54 se observa que los factores que afectan al comportamiento de A_1 en el polímero de alta viscosidad (P2HE) son otros completamente diferentes a los que afectan al ABS de viscosidad baja. Por lo tanto la

diferencia de viscosidad entre los dos materiales influye en el comportamiento que va a presentar A_1 cuando es reprocesado.

En este caso existen tres interacciones y un factor aislado que afectan de manera significativa al comportamiento de A_1 . Una de las interacciones es de tres parámetros (BCD) y otra es de cuatro (ABCD), estas interacciones no se han estudiado de manera aislada, ya que como se comentó anteriormente sólo se han estudiado las interacciones de dos factores. Aunque no se hayan estudiado podemos observar que en las cuatro interacciones significativas está el factor B (tiempo 1) como elemento común.

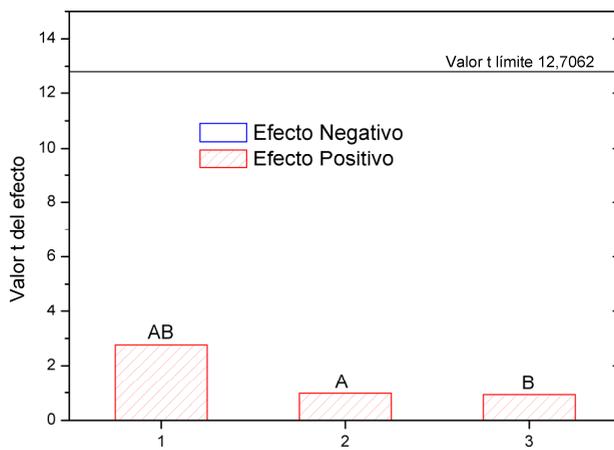


Figura IV-53 Pareto de A_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.

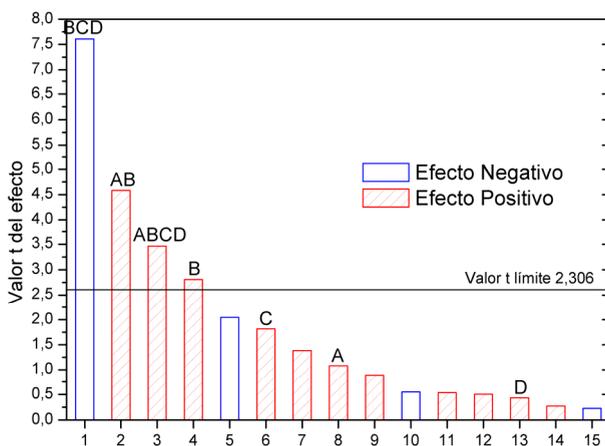


Figura IV-54 Pareto de A_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.

El comportamiento de la interacción AB (Temperatura 1 – Tiempo de inyección 1) se muestra en la Figura IV-55. Se observa que en este ABS está muy afectado por las condiciones que se aplican en el primer procesado. Para evitar los valores más altos de A_1 interesa no combinar altas temperaturas en el primer ciclo junto bajas velocidades de cizalla.

Design-Expert® Software

A₁
34.212
23.5104

X1 = A: Temperature 1
X2 = B: Injection Time 1

Actual Factors
C: Temperature 2 = 0.00
D: Injection Time 2 = 0.00

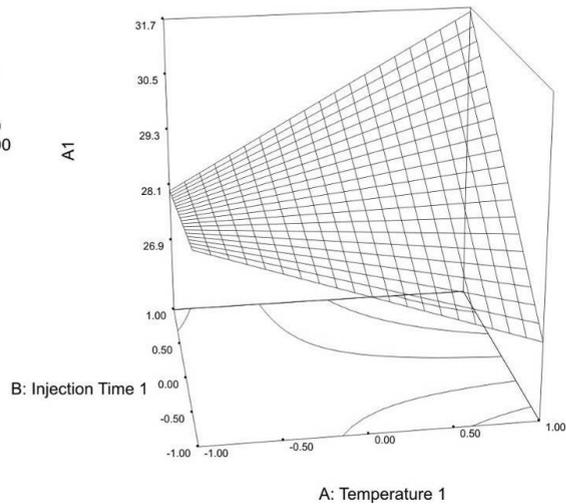


Figura IV-55 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 1 (B) para A_1 en el ABS de alta viscosidad (P2HE).

Tabla IV-48 Valores numéricos de A_1 en la interacción AB en el ABS de alta viscosidad (P2HE).

A=-1	B=-1	$A_1=29,13$
A=1	B=-1	$A_1=26,93$
A=-1	B=1	$A_1=28,01$
A=1	B=1	$A_1=31,61$

En la Tabla IV-49 se muestra el comportamiento del tiempo de inyección del primer ciclo (B) para el polímero de alta viscosidad (P2HE). Se observa que la velocidad de cizalla aisladamente tiene efecto positivo, por lo tanto para obtener valores bajos de A_1 se debe trabajar con bajas velocidades de cizalla en el primer ciclo de inyección.

Tabla IV-49 Valores numéricos de A_1 para el factor B en el material de alta viscosidad (P2HE).

B=-1	$A_1=28,03$
B=1	$A_1=29,81$

6.1.2. Análisis de D_1 .

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 nos representa la viscosidad cuando nos encontramos en la temperatura de transición vítrea del material, es decir, unas condiciones puntuales difíciles de cuantificar cuando se producen.

Se va a estudiar el comportamiento de D_1 y que parámetros le afectan, pero no se va a considerar un parámetro significativo para el estudio realizado, ya que a las condiciones a las que este parámetro es válido son muy diferentes a las utilizadas en los ensayos realizados. Por otro lado es interesante disponer de los valores obtenidos de D_1 , ya que se van a utilizar para calcular la viscosidad del ABS en condiciones de cizalla nula (η_0). Desde un punto de vista industrial interesa aumentar la procesabilidad en el proceso de inyección, esto se consigue con valores bajos de viscosidad (D_1) que facilitan el flujo de material en la fase de compactación.

6.1.2.1. Material de baja viscosidad.

Al analizar los diagramas de Pareto que nos muestran la importancia de la temperatura y tiempo de inyección en dos ciclos de inyección del P2MAT (Figura IV-56 y Figura IV-57), se observa que los parámetros significativos para D_1 son los mismos y en el mismo orden que los que afectan a A_1 .

Para el análisis de la importancia de los diferentes parámetros e interacciones sobre D_1 se ha utilizado el diagrama de Pareto. En la Figura IV-57 se observa que para el segundo ciclo de inyección del P2MATólo son significativas las interacciones BD (Tiempo 1 – Tiempo 2) y AD (Temperatura 1 – Tiempo 2).

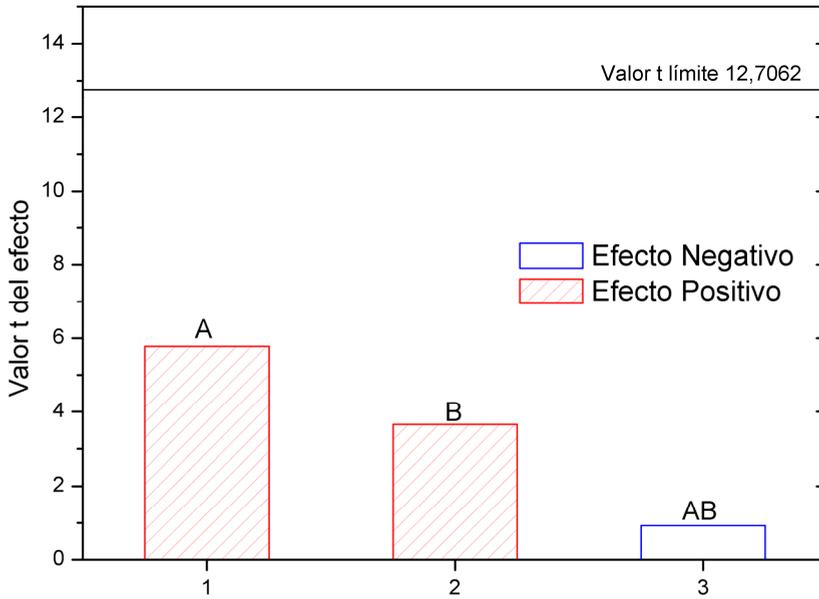


Figura IV-56 Pareto de D_1 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección

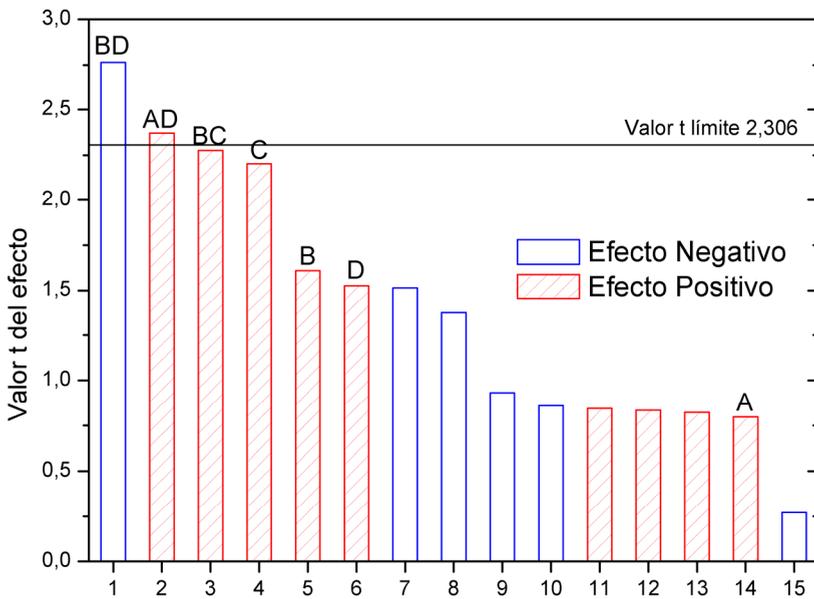


Figura IV-57 Pareto de D_1 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección

La interacción BD nos indica que el parámetro D_1 es sensible a los cambios de cizalla en reciclados sucesivos del polímero estudiado (P2MAT). Se observa en la Figura IV-58 que para mejorar la procesabilidad (valores bajos de D_1) interesa trabajar con valores similares de velocidad de cizalla en procesados sucesivos, siendo mucho más interesante trabajar con valores altos de velocidades. Se observa que al realizar reprocesados sucesivos con velocidades de cizalla altas el ABS se degrada, es decir pierde viscosidad, esto es la situación habitual en un entorno industrial.

Design-Expert® Software

Original Scale

Log10(D1)

2.55492E+013

7.53484E+011

X1 = B: Injection Time 1

X2 = D: Injection Time 2

Actual Factors

A: Temperature 1 = 0.00

C: Temperature 2 = 0.00

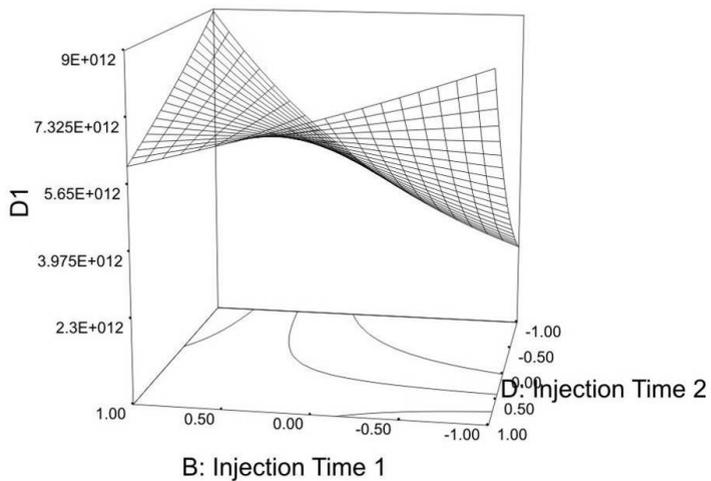


Figura IV-58 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para D_1 en el material de baja viscosidad (P2MAT).

Tabla IV-50 Valores numéricos de D_1 en la interacción BD en el material de baja viscosidad (P2MAT).

B=-1	D=-1	$D_1=2,330 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
B=1	D=-1	$D_1=8,940 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
B=-1	D=1	$D_1= 8,800 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
B=1	D=1	$D_1= 6,160 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]

Destaca en la Figura IV-58 que cuando se utilizan velocidades de cizalla muy diferentes entre ciclos consecutivos el valor de D_1 aumenta en gran proporción perjudicando la procesabilidad del polímero de ABS P2MAT obtenido.

Hay que concluir que el historial de velocidades de cizalla es muy importante para el comportamiento de la viscosidad del ABS, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición vítrea del polímero y a presión atmosférica (D_1).

La interacción Temperatura 1 – Tiempo 2 (AD) también se muestra significativa en el diagrama de Pareto. En la Figura IV-59 se observa que no existe interacción entre los parámetros si la temperatura en el primer ciclo de procesado es baja ó si trabajamos con velocidades de cizalla altas en el segundo ciclo de procesado. La interacción aparece al trabajar con temperaturas del primer ciclo altas y velocidades de cizalla bajas en el segundo ciclo de procesado. Por lo tanto es importante conocer el historial térmico que se ha aplicado para saber qué velocidad aplicar en los procesados posteriores.

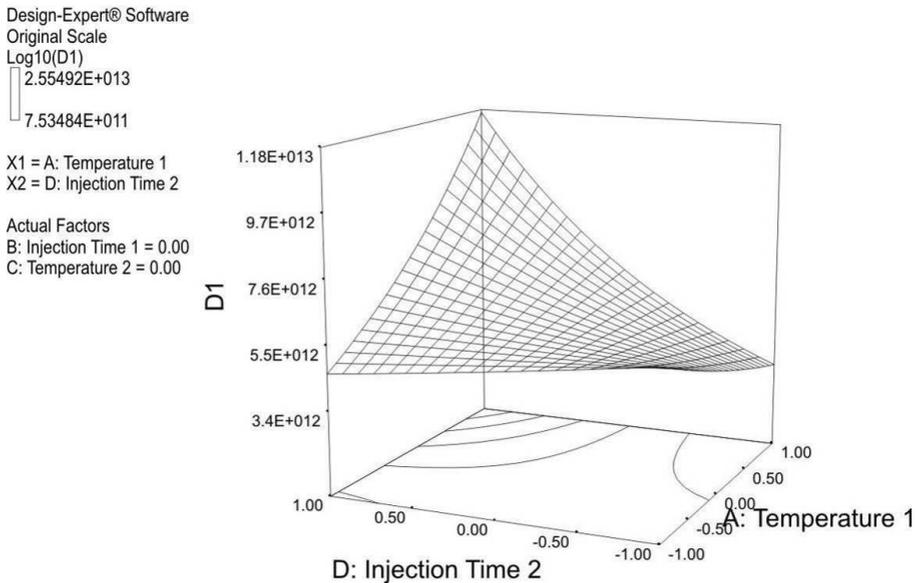


Figura IV-59 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 2 (D) para D_1 en el material de baja viscosidad (P2MAT).

Tabla IV-51 Valores numéricos de D_1 en la interacción AD en el material de baja viscosidad (P2MAT).

A=-1	D=-1	$D_1=6,020 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
A=1	D=-1	$D_1=3,450 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
A=-1	D=1	$D_1= 4,630 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
A=1	D=1	$D_1= 11,70 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]

6.1.2.2. Material de alta viscosidad.

Para el polímero de ABS de alta viscosidad (P2HE) ocurre lo mismo que en el ABS de viscosidad baja (P2MAT), los factores significativos para D_1 coinciden con los del parámetro A_1 . Esto se puede observar en los diagramas de Pareto de la Figura IV-60 y Figura IV-61. Al igual que para el parámetro A_1 vemos que el tiempo de inyección del primer ciclo (B) se encuentra en todos los factores significativos, incluso en las interacciones de tres y cuatro parámetros que no han sido estudiadas.

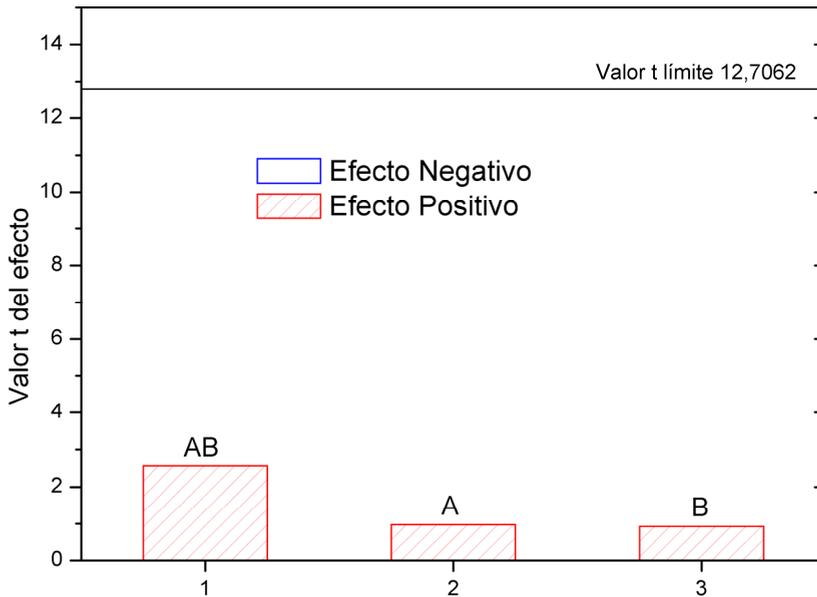


Figura IV-60 Pareto de D_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.

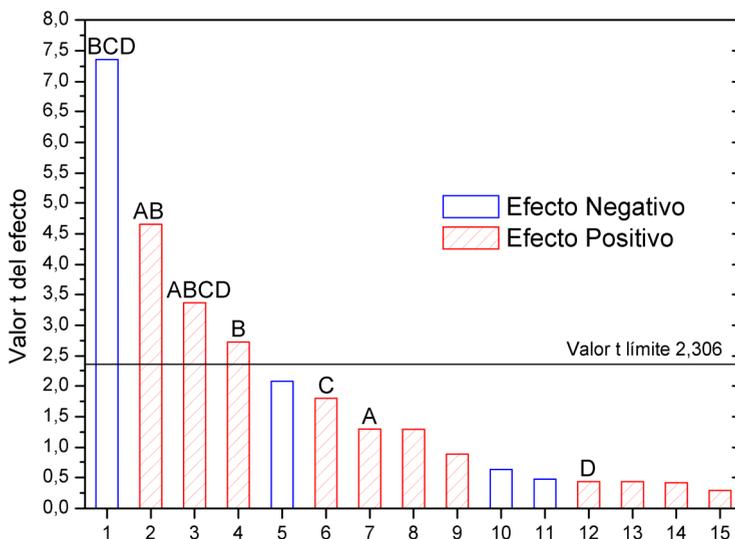


Figura IV-61 Pareto de D_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.

La interacción Temperatura 1 – Tiempo 1 (AB) nos indica que las condiciones que se aplican en el primer procesado son muy influyentes sobre el comportamiento del parámetro D_1 del polímero de ABS (P2HE) obtenido.

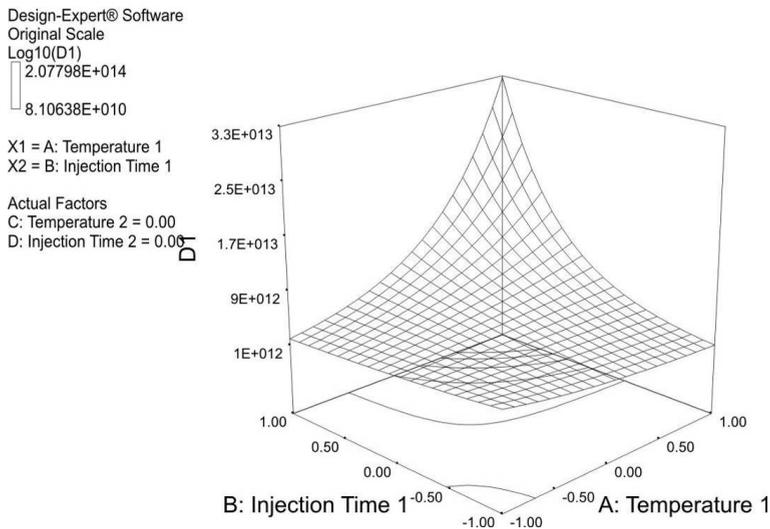


Figura IV-62 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 1 (B) para D_1 en el material de alta viscosidad (P2HE).

Tabla IV-52 Valores numéricos de D_1 en la interacción AB en el material de alta viscosidad (P2HE).

A=-1	B=-1	$D_1=5,013 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
A=1	B=-1	$D_1=2,001 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
A=-1	B=1	$D_1= 1,007 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
A=1	B=1	$D_1= 33,11 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]

En la Figura IV-62 y en la Tabla IV-52 se observa que el valor de D_1 se dispara cuando en el primer ciclo de procesado se trabaja con temperaturas altas y velocidades de cizalla bajas. En un entorno industrial es difícil que se trabaje bajo esas condiciones, ya que se intenta trabajar a máxima velocidad para aumentar la producción y a temperaturas lo más bajas posibles, pero que permitan un flujo correcto del polímero.

Tabla IV-53 Valores numéricos de D_1 para el factor B en el material de alta viscosidad (P2HE).

B=-1	$D_1=2,240 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]
B=1	$D_1=8,130 \cdot 10^{12}$ [Pa·s]

El tiempo de inyección en el primer ciclo de procesado del ABS con alta viscosidad es el parámetro más determinante, como ya se ha comentado tiene influencia de manera significativa tanto de manera individual como combinado con el resto de factores, ya que se encuentra en todas las combinaciones significativas.

Al estudiarlo de manera individual observamos que tiene influencia positiva, es decir, cuando el tiempo de inyección aumenta también aumenta D_1 . Por lo tanto interesa trabajar con tiempos de inyección bajos, altas velocidades de cizalla, que es lo habitual en entornos industriales para maximizar la producción.

Tras analizar el comportamiento de los parámetros A_1 y D_1 se ha concluido que ambos mostraban comportamientos muy similares, los factores que les afectan son los mismos y en el mismo grado de importancia, además para mejorar la procesabilidad interesa que tanto A_1 como D_1 presenten valores bajos. Hay que destacar que dichos parámetros son significativos en condiciones de cizalla nula, temperatura de transición vítrea del polímero de ABS y presión atmosférica. Las condiciones que se analizan en nuestro estudio son condiciones de inyección, altas velocidades de cizalla, altas temperaturas que permitan que el polímero esté fundido y altas presiones producidas por la inyección.

Estos parámetros han sido estudiados ya que son necesarios para poder aplicar el modelo de Cross y su obtención ha sido desarrollada de una manera experimental.

6.1.3. Análisis de η_0 .

El valor de η_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. Este parámetro se considera válido para nuestro estudio, aunque para su cálculo se han necesitado los valores de los parámetros A_1 y D_1 , ya que se ha calculado para una temperatura de 240°C.

El parámetro η_0 se ha utilizado para estudiar los efectos del reprocesado en la fase de compactación, donde el polímero de ABS está sometido a bajas velocidades de cizalla.

6.1.3.1. Material de baja viscosidad.

En el primer ciclo de inyección del ABS de baja viscosidad (P2MAT), el comportamiento de η_0 no está afectado significativamente por ninguno de los parámetros, ya que como se observa en la Figura IV-63 la significancia de todos los parámetros dista mucho de del valor t límite.

En cambio en la Figura IV-64 se observa que la fase compactación del segundo ciclo de inyección del ABS de baja viscosidad (P2MAT), está principalmente influenciada por la temperatura de inyección de la primera etapa de procesado (A), teniendo un efecto negativo como se observa en la Tabla IV-54.

Para mejorar la procesabilidad en la etapa de compactación es interesante trabajar con valores bajos de viscosidad, esto facilita el flujo de polímero en la etapa de compactación y favorece que la pieza no tenga cavidades vacías y se mejora la homogeneidad. Por lo tanto al tener la temperatura un efecto negativo sobre η_0 se debe trabajar con altas temperaturas en el primer ciclo de procesado.

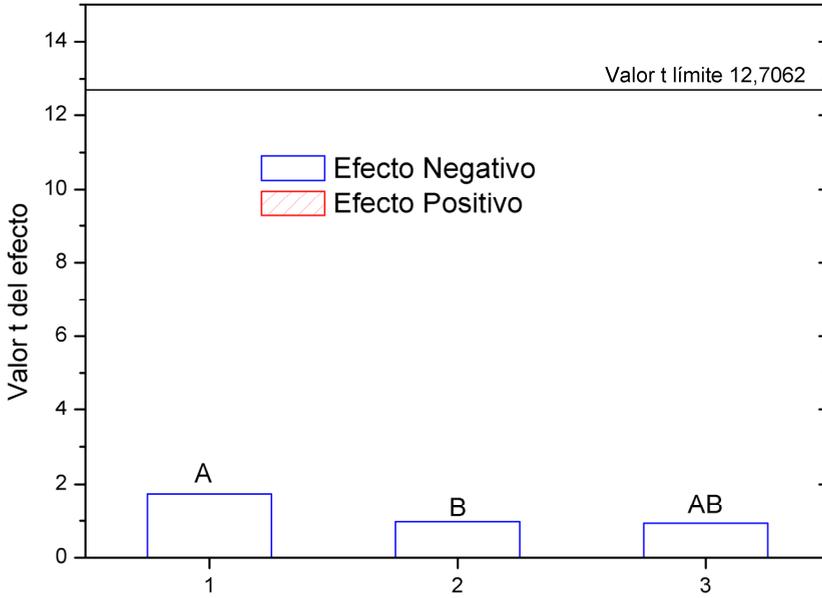


Figura IV-63 Pareto de η_0 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.

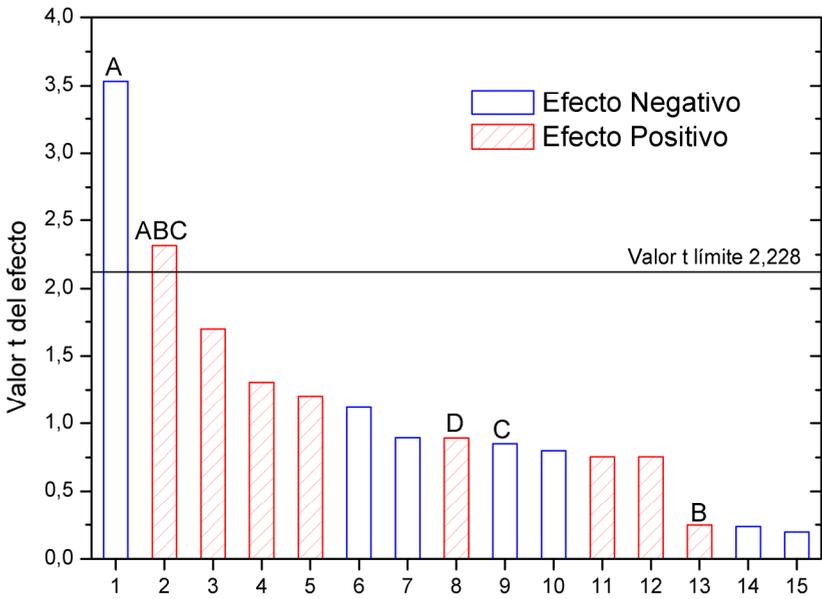


Figura IV-64 Pareto de η_0 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.

Tabla IV-54 Valores numéricos de η_0 para el factor A en el material de baja viscosidad (P2MAT).

A=-1	$\eta_0=934,2$
A=1	$\eta_0=881,8$

6.1.3.2. Material de alta viscosidad.

El comportamiento de η_0 tras ser reprocesado para el polímero de ABS de alta viscosidad (P2HE) está influenciado por la interacción Tiempo de inyección 1-Temperatura 2 (BC) y por la temperatura del primer ciclo (A).

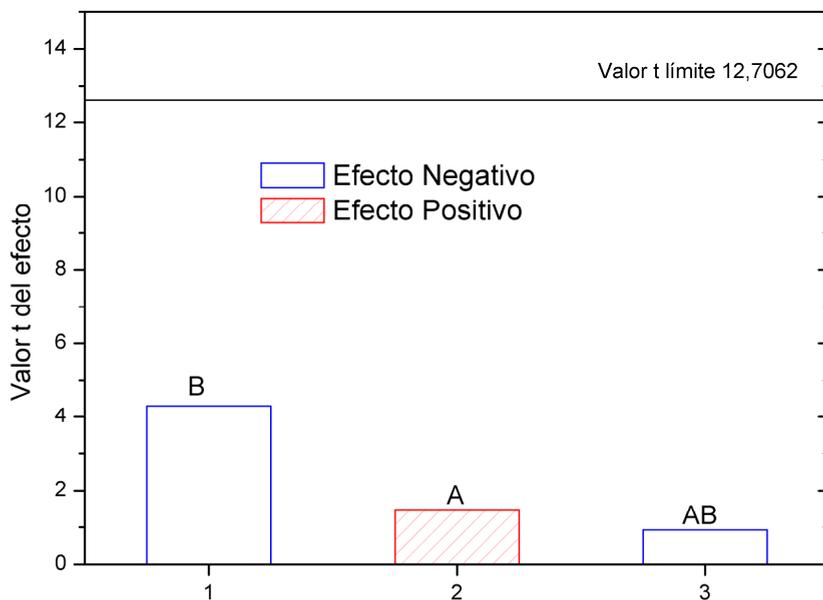


Figura IV-65 Pareto de η_0 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.

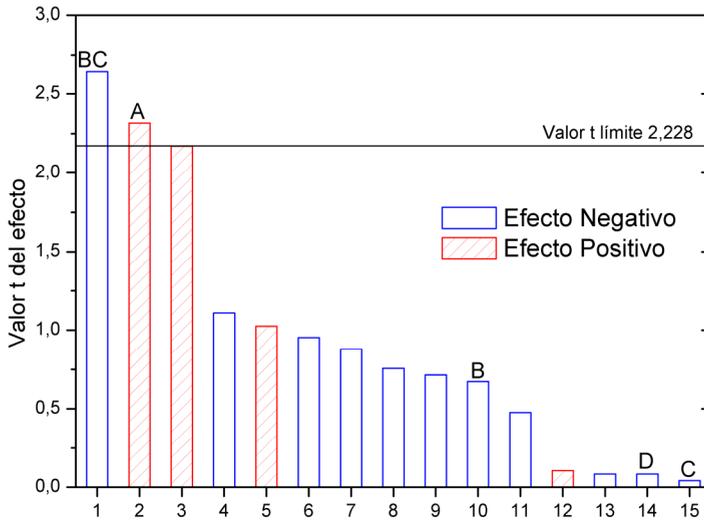


Figura IV-66 Pareto de η_0 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección

La interacción BC nos vuelve a mostrar que es interesante tener el historial térmico y de tiempos de inyección de los polímeros de ABS. En este caso se observa que para conseguir valores bajos de η_0 ambos parámetros tienen que tener valores altos ó bajos, consiguiéndose los mejores resultados si ambos son altos.

Design-Expert® Software

eta0
2810.42
1832.9

X1 = B: Injection Time 1
X2 = C: Temperature 2

Actual Factors
A: Temperature 1 = 0.00
D: Injection Time 2 = 0.00

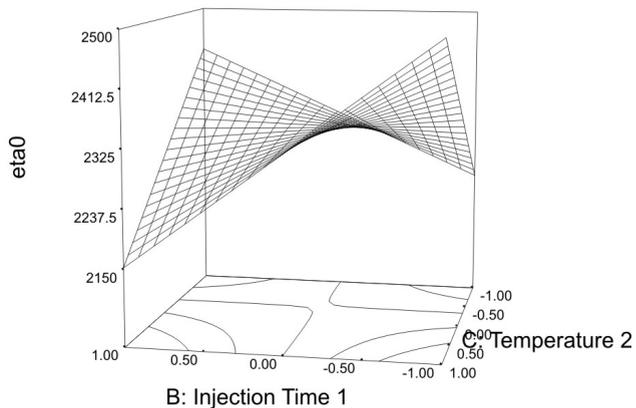


Figura IV-67 Interacción Temperatura 2 (C) - Tiempo 1 (B) para η_0 en el material de baja viscosidad (P2MAT).

Tabla IV-55 Valores numéricos de η_0 en la interacción BC en el material de baja viscosidad (P2MAT).

B=-1	C=-1	$\eta_0=2227,0$
B=1	C=-1	$\eta_0=2431,1$
B=-1	C=1	$\eta_0=2495,6$
B=1	C=1	$\eta_0=2152,8$

Al igual que en ABS de alta viscosidad se observa que la etapa de compactación está influenciada por la temperatura del primer ciclo de inyección, pero en este caso el efecto es positivo (Tabla IV-56), por lo tanto se debe trabajar con bajas temperaturas en el primer ciclo de inyección para facilitar la compactación.

Tabla IV-56 Valores numéricos de η_0 para el factor A en el material de alta viscosidad (P2HE).

A=-1	$\eta_0=2207,1$
A=1	$\eta_0=2446,2$

6.1.4. Análisis de τ .

El parámetro τ 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 τ afecta a la fase de llenado del polímero que es cuando el mismo alcanza altas velocidades de cizalla.

6.1.4.1. Material de baja viscosidad.

Las variaciones de temperatura y velocidad de cizalla en un único ciclo de procesado del ABS P2MAT no afectan al comportamiento del esfuerzo cortante tal y como muestra el diagrama de Pareto de la Figura IV-68.

En cambio tras realizar los ensayos según el diseño de experimentos obtenemos que para el material de baja viscosidad (P2MAT) el parámetro τ tras el segundo ciclo de inyección está influenciado por la interacción BD (Tiempo 1 – Tiempo 2) y por el factor C (Temperatura 2) tal y como muestra el diagrama de Pareto de la Figura IV-69.

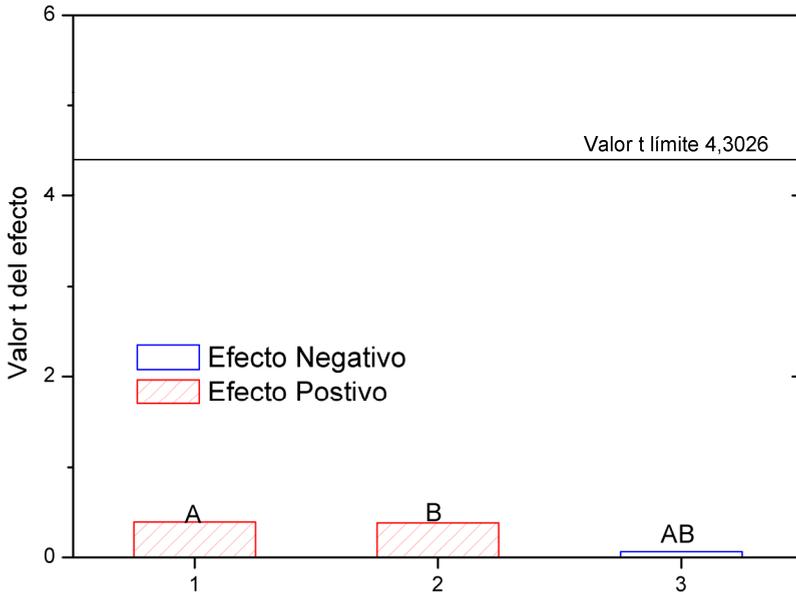


Figura IV-68 Pareto de τ para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.

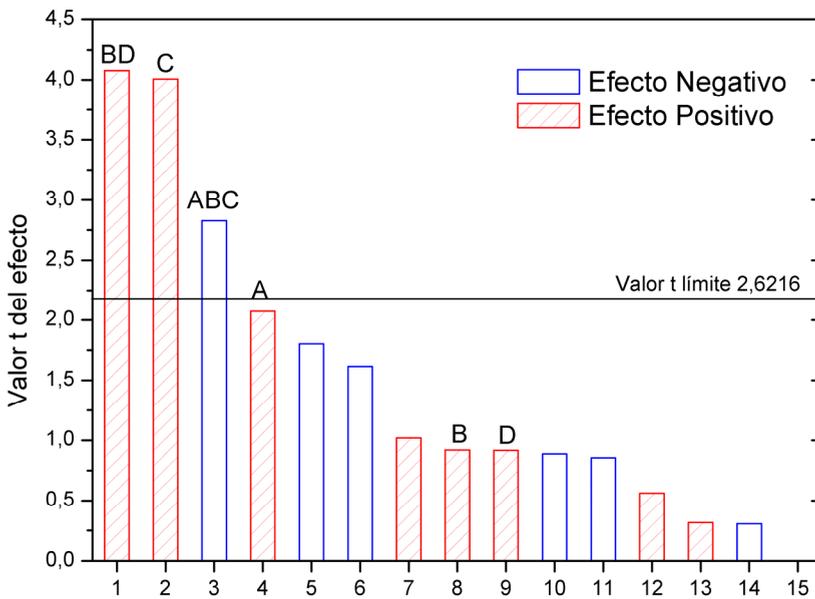


Figura IV-69 Pareto de τ para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.

En la Figura IV-70 y en la Tabla IV-57 se observa que para obtener valores bajos de τ hay que combinar velocidades de cizalla altas y bajas en ciclos de procesado sucesivos sin importar en qué orden se realice.

Hay que evitar trabajar con bajas velocidades de cizalla en procesados sucesivos ya que esta combinación nos retrasa el comportamiento pseudoplástico del polímero ABS y como consecuencia nos elevará la viscosidad de trabajo. Trabajar con bajas velocidades de cizalla es improbable en una producción industrial, ya que lo que se quiere es maximizar la producción. Trabajar con velocidades de cizalla altas también nos aumenta el valor de τ , aunque en una proporción mucho menor.

Conseguir que se combine velocidades altas y bajas en procesados sucesivos es muy complicado en un entorno industrial y que hay que disponer del historial de procesados e inyectar un ciclo a bajas velocidades, por lo tanto se recomienda utilizar valores intermedios.

Design-Expert® Software

Tau
 94242.1
 82608.4

X1 = B: Injection Time 1
 X2 = D: Injection Time 2

Actual Factors
 A: Temperature 1 = 0.00
 C: Temperature 2 = 0.00

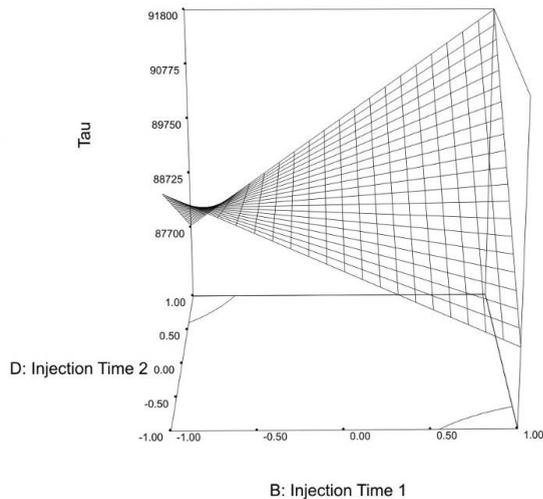


Figura IV-70 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para τ en el ABS de baja viscosidad (P2MAT)

Tabla IV-57 Valores numéricos de τ en la interacción BD en el ABS de baja viscosidad (P2MAT).

B=-1	D=-1	$\tau=9,030 \cdot 10^4$ [Pa]
B=1	D=-1	$\tau=8,775 \cdot 10^4$ [Pa]
B=-1	D=1	$\tau=8,775 \cdot 10^4$ [Pa]
B=1	D=1	$\tau=9,179 \cdot 10^4$ [Pa]

El inicio del comportamiento pseudoplástico en el material de baja viscosidad también está influenciado por la temperatura a la que el material es reprocesado (C). En la Tabla IV-58 se observa que la temperatura del reprocesado tiene un efecto positivo sobre τ . Por tanto el proceso de inyección de reprocesado se debe realizar a temperaturas lo mas bajas posibles.

Tabla IV-58 Valores numéricos de τ para el factor C en el ABS de baja viscosidad (P2MAT).

C=-1	$\tau=8,777 \cdot 10^4$ [Pa]
C=1	$\tau=9,102 \cdot 10^4$ [Pa]

6.1.4.2. Material de alta viscosidad.

Al analizar los diagramas de Pareto de la Tabla IV-70 se observa que los factores que influyen en el comportamiento del parámetro τ en el ABS de alta viscosidad (P2HE) vuelven a diferir de los del material de baja viscosidad. En el primer ciclo de inyección τ está influenciado positivamente por la velocidad de cizalla aplicada, por lo tanto para no extender el comportamiento newtoniano del polímero se debería realizar el primer ciclo de procesado con bajas velocidades de cizalla, esto es complicado en un entorno industrial donde prima la productividad. En el segundo ciclo de inyección se presenta como factores más influyentes las interacciones entre velocidades de cizalla y temperaturas de diferentes ciclos de procesado (interacciones BC (Tiempo 1 – Temperatura 2) y AD (Temperatura 1 – Tiempo 2)).

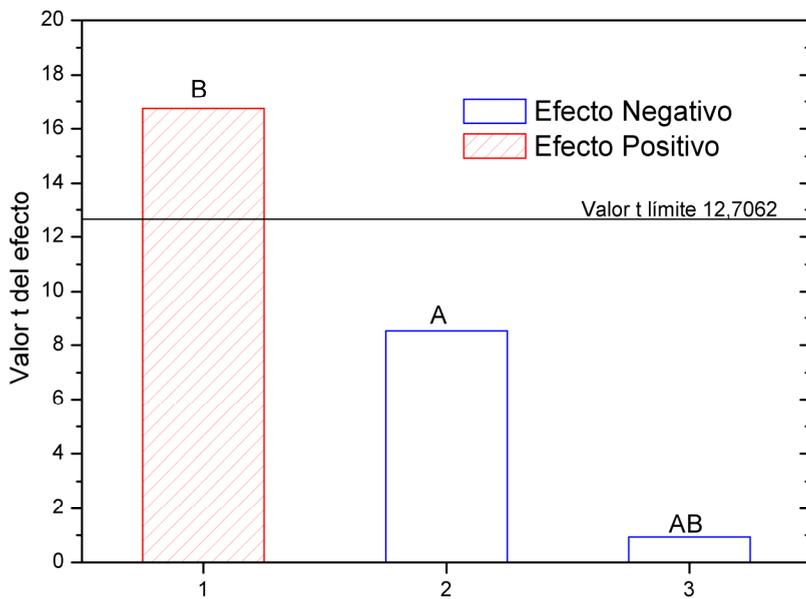


Figura IV-71 Pareto de τ para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.

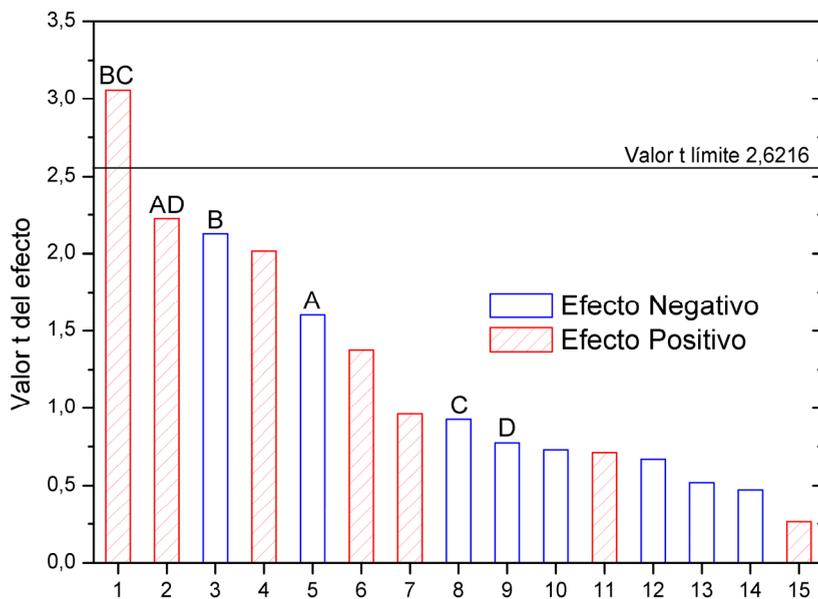


Figura IV-72 Pareto de τ para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.

Al analizar la Figura IV-73 y la Figura IV-74 se observa que se alcanzan altos valores de τ cuando se combinan bajas temperaturas y altas velocidades de cizalla en ciclos consecutivos independientemente del orden en el que se haga, por lo tanto es conveniente trabajar con valores intermedios tanto de temperatura como de tiempos de inyección. Se confirma el efecto de la velocidad de cizalla sobre τ en todos los ciclos de inyección, en el primer ciclo es un efecto directo, mientras que en ciclos posteriores el efecto se realiza al combinarse con otros parámetros.

Design-Expert® Software

Tau
114220
90519.6

X1 = B: Injection Time 1
X2 = C: Temperature 2

Actual Factors

A: Temperature 1 = 0.00
D: Injection Time 2 = 0.00

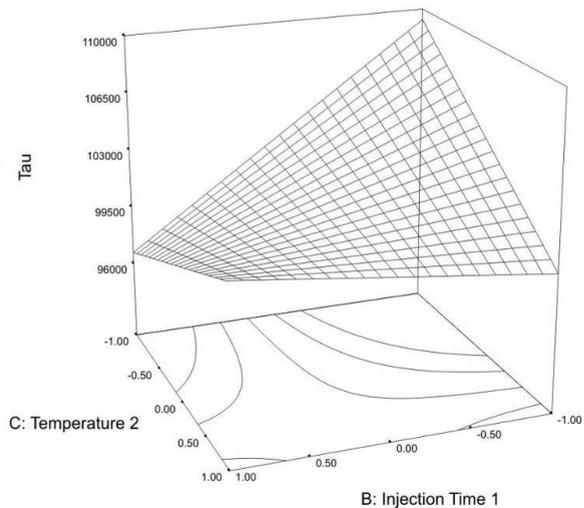


Figura IV-73 Interacción Tiempo 1 (B) - Temperatura 2 (C) para τ en el material de alta viscosidad (P2HE).

Tabla IV-59 Valores numéricos de τ en la interacción BC en el material de alta viscosidad (P2HE).

B=-1	C=-1	$\tau=1,093 \cdot 10^5$ [Pa]
B=1	C=-1	$\tau=9,963 \cdot 10^4$ [Pa]
B=-1	C=1	$\tau=9,669 \cdot 10^4$ [Pa]
B=1	C=1	$\tau=1,019 \cdot 10^5$ [Pa]

Design-Expert® Software

Tau
 114220
 90519.6

X1 = A: Temperature 1
 X2 = D: Injection Time 2

Actual Factors
 B: Injection Time 1 = 0.00
 C: Temperature 2 = 0.00

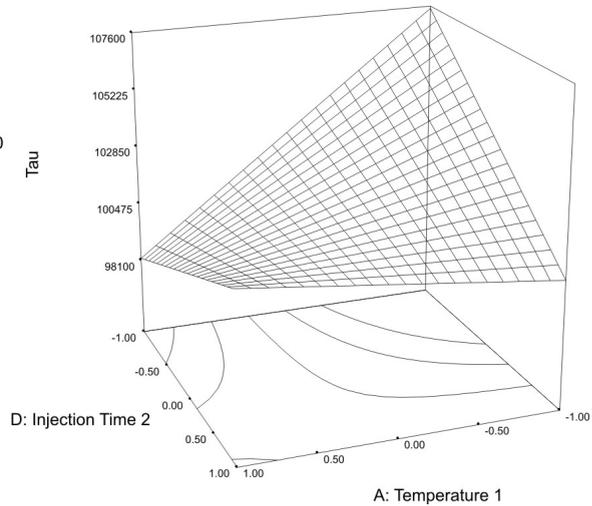


Figura IV-74 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 2 (D) para τ en el material de alta viscosidad (P2HE).

Tabla IV-60 Valores numéricos de τ en la interacción AD en el material de alta viscosidad (P2HE).

A=-1	D=-1	$\tau=1,075 \cdot 10^5$ [Pa]
A=1	D=-1	$\tau=9,818 \cdot 10^4$ [Pa]
A=-1	D=1	$\tau=1,002 \cdot 10^5$ [Pa]
A=1	D=1	$\tau=1,017 \cdot 10^5$ [Pa]

6.1.5. Análisis de n.

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. Se observa que los plásticos de ABS reprocesados presentan mayores valores de n que sus respectivos

materiales vírgenes, por lo tanto los polímeros reprocesados de ABS tienen un comportamiento más Newtoniano.

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.

6.1.5.1. Material de baja viscosidad.

En el primer ciclo de inyección del polímero de ABS-P2MAT de baja viscosidad no hay ningún parámetro que al ser modificado afecte significativamente al valor de la pendiente como se muestra en la Figura IV-75, aunque la temperatura aplicada aparece como el factor más influyente.

En cambio para un segundo ciclo de inyección al analizar el diagrama de Pareto (Figura IV-76) se observa que el parámetro n en el ABS de baja viscosidad (P2MAT) está influenciado por las temperaturas que se aplican en todos los ciclos de procesado y por la interacción entre las velocidades de cizalla de procesados sucesivos. Esto confirma la tendencia mostrada en el primer ciclo de inyección en el que la temperatura se mostraba como factor más influyente, aunque no significativo.

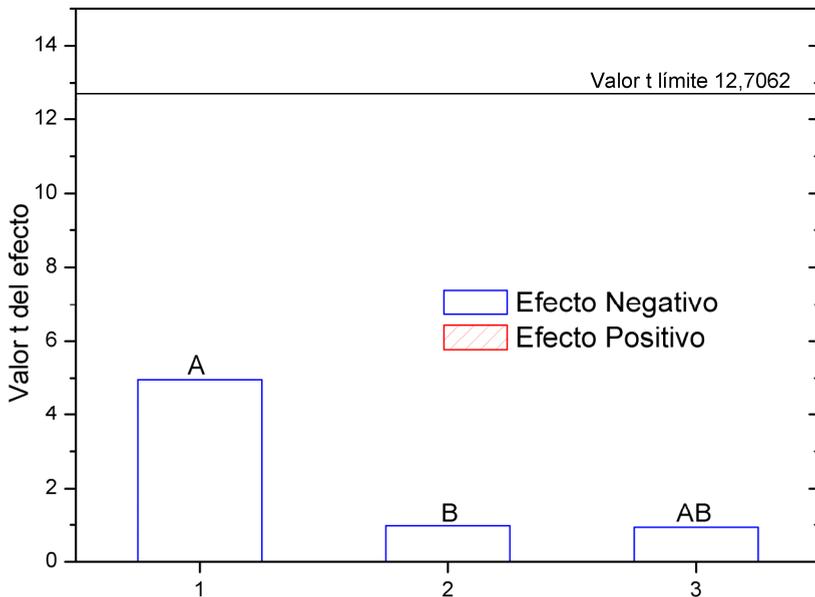


Figura IV-75 Pareto de n para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.

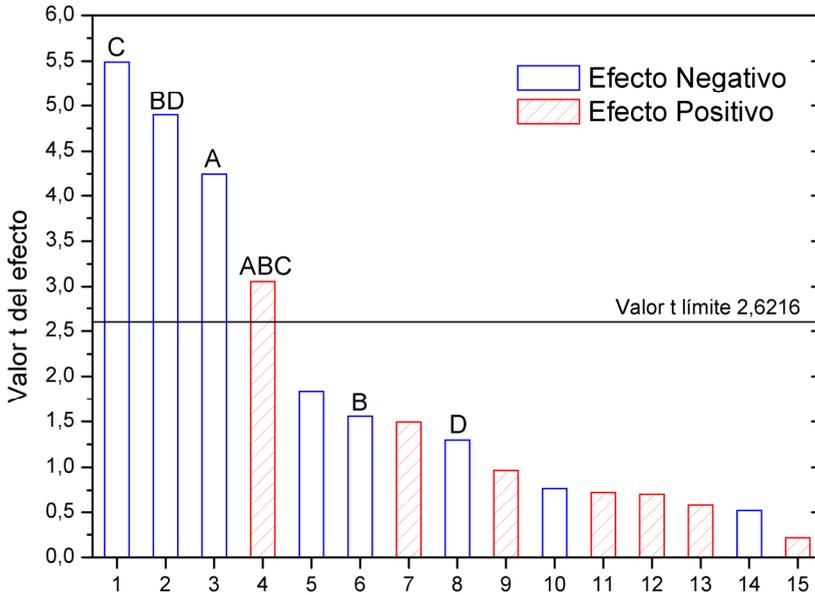


Figura IV-76 Pareto de n para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.

Para conseguir valores bajos de n se debe trabajar con temperaturas altas ya que la temperatura presenta un efecto negativo tanto en el primer como en el segundo ciclo de inyección. La Figura IV-77 indica que se debe aplicar las mismas condiciones de velocidad de cizalla en todos los ciclos de inyección para conseguir valores de n bajos.

Tabla IV-61 Valores numéricos de n para el factor C en el material de baja viscosidad (P2MAT).

C=1	$n=0,2533$
C=-1	$n=0,2483$

Tabla IV-62 Valores numéricos de n para el factor A en el material de baja viscosidad (P2MAT).

A=-1	$n=0,2528$
A=1	$n=0,2488$

Design-Expert® Software

n
0.21224
0.18024

X1 = B: Injection Time 1
X2 = D: Injection Time 2

Actual Factors
A: Temperature 1 = 0.00
C: Temperature 2 = 0.00

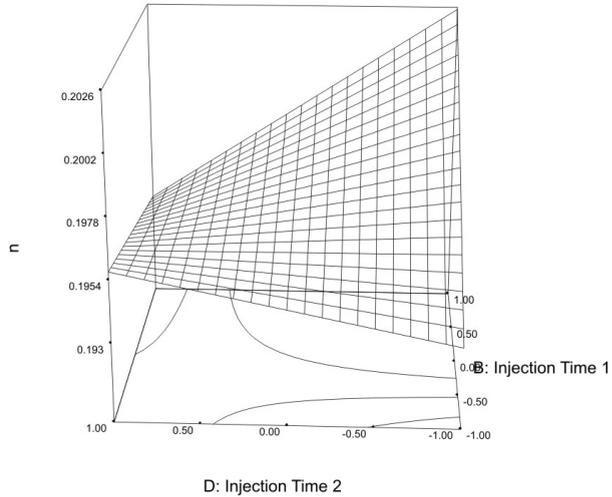


Figura IV-77 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para n en el material de baja viscosidad (P2MAT).

Tabla IV-63 Valores numéricos de n en la interacción BD en el material de baja viscosidad (P2MAT).

B=-1	D=-1	n=0,2499
B=1	D=-1	n =0,2529
B=-1	D=1	n =0,2532
B=1	D=1	n =0,2472

6.1.5.2. Material de alta viscosidad.

En la Figura IV-78 se observa que la pendiente de la fase pseudoplástica del ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un primer ciclo de inyección, está influenciado tanto por la velocidad de cizalla como por la temperatura la que ha sido realizada la inyección. El efecto de la temperatura sobre la pendiente es positivo, en cambio para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) era negativo.

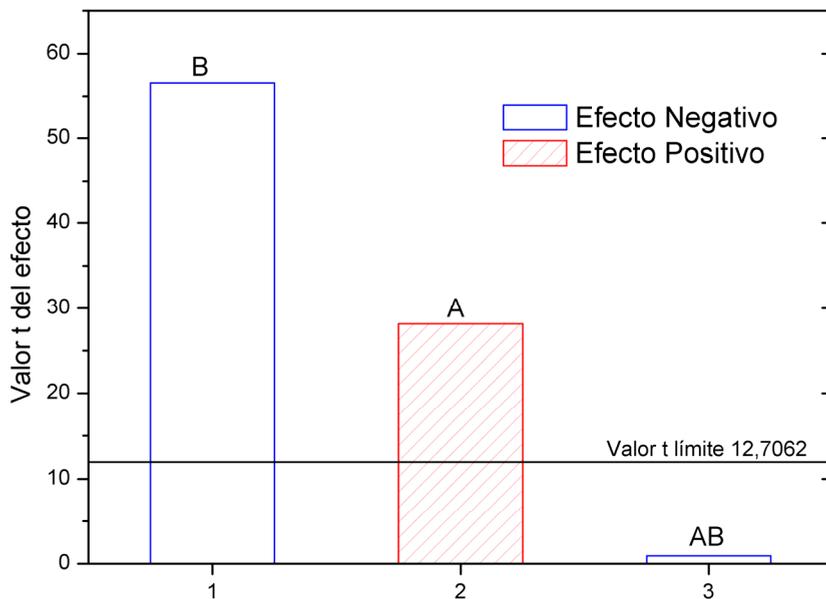


Figura IV-78 Pareto de n para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.

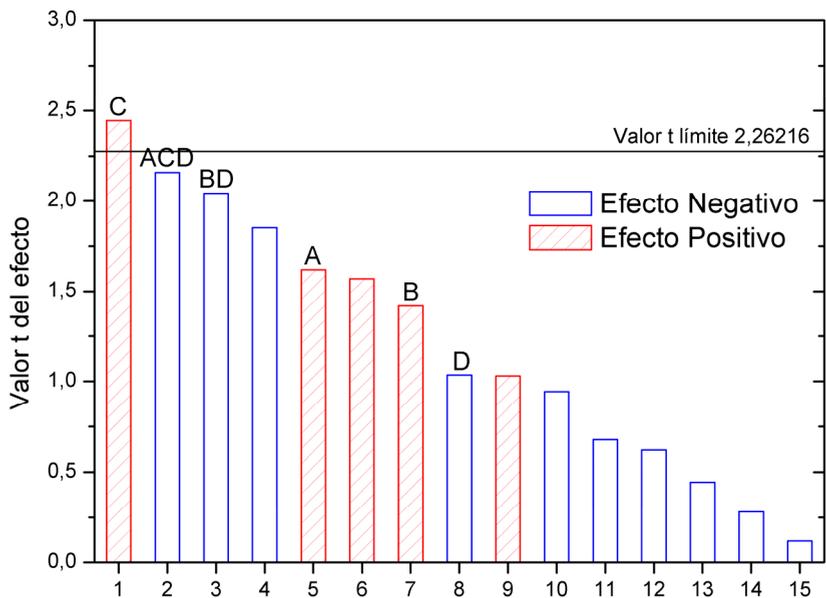


Figura IV-79 Pareto de n para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.

En el segundo ciclo de inyección, destaca como único factor significativo la temperatura aplicada en el segundo ciclo, este parámetro también era el más significativo para el ABS de baja viscosidad, pero de efecto contrario. Por lo tanto al variar la viscosidad del ABS se varía el efecto que tiene la temperatura sobre la pendiente de la fase pseudoplástica.

7. Modelización matemática.

7.1. Modelo matemático para la determinación de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF de un polímero tras ser inyectado.

En este apartado se propone un modelo que permita predecir los valores de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF tras ser inyectado un ABS con uno o dos ciclos de inyección, variando únicamente la temperatura y el tiempo de inyección.

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 propone en el apartado 2.2 del presente capítulo. Para la determinación de los parámetros dependientes del modelo (D_1 , A_1 , τ , n) se ha aplicado el criterio de minimización de la función Chi Cuadrado:

$$\text{mínimo} \sum \left(\frac{(X_{i \text{ medido}} - X_{i \text{ estimado}})^2}{X_{i \text{ estimado}}} \right) \quad (24)$$

Para la resolución de la función de Chi-Cuadrado es necesario iterar, la resolución se ha realizado utilizando el software de análisis matemático Mathcad® 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. Para determinar la significancia de cada parámetro se recurre al análisis del resultado del diseño de experimentos desarrollado en el apartado 6.1 del presente capítulo.

Para la determinación del modelo se utilizan como valores medidos los valores de los parámetros dependientes obtenidos de la caracterización reológica de los polímeros de ABS experimentales tras ser inyectados. En la Tabla IV-43 se muestran los valores de los parámetros de estos materiales que han sido sometidos a un ciclo de inyección, mientras que en la Tabla IV-44 se muestran los han sido sometidos a dos ciclos de procesado.

Tal y como se ha concluido en el apartado IV.6.1, el ABS reprocesado se comporta de manera distinta en función de la viscosidad del material de partida. Por lo tanto se

propone un modelo para grados de ABS de altas viscosidades, habitualmente utilizados para extrusión, y otro modelo para materiales de viscosidades bajas utilizados para inyección.

El modelo también varía en función de ciclos de inyección a los que ha sido sometido el polímero, por lo tanto a continuación se presentan cuatro ecuaciones para calcular la viscosidad del material reprocesado en función de la función del tipo de polímero de ABS (extrusión/inyección) y del número de ciclos a los que ha sido sometido (1/2).

Dado que el modelo se ha desarrollado basándose en los resultados experimentales anteriores, las ecuaciones presentadas son válidas en el intervalo de temperaturas comprendido entre 220 y 240 °C, y para tiempos de inyección entre 1 y 2 segundos, aunque se puede extrapolar para el rango habitual de temperaturas de trabajo del ABS (200÷260°C).

En los siguientes subapartados se presentan las ecuaciones del modelo para los diferentes casos. Para facilitar su escritura se utiliza la codificación de la Tabla IV-45 , utilizada en apartados anteriores.

7.1.1. Material de inyección. 1 ciclo de procesado.

En este apartado se presentan las ecuaciones para el cálculo de cada uno de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF para un material de inyección que únicamente haya sido sometido a un ciclo de procesado.

$$D_1 = 10^{(5,056+6,866 \cdot 10^{-2} \cdot A+3,976 \cdot B-1,410 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot B)} \quad (25)$$

$$A_1 = -2,909 + 0,2306 \cdot A + 1,453 \cdot B - 0,5268 \cdot A \cdot B \quad (26)$$

$$\tau = -1,724 \cdot 10^5 + 1,085 \cdot 10^3 \cdot A + 1,590 \cdot 10^5 \cdot B - 6,640 \cdot 10^2 \cdot A \cdot B \quad (27)$$

$$n = 0,9257 - 2,789 \cdot 10^{-3} \cdot A - 0,3868 \cdot B + 1,605 \cdot 10^{-3} \cdot A \cdot B \quad (28)$$

Para estudiar el comportamiento del modelo se sustituyen los parámetros A y B (temperatura y tiempo del primer ciclo de inyección) por unos valores arbitrarios (A=235°C y B=1,8s). En la Tabla IV-64 se muestran los valores obtenidos por el modelo para los parámetros dependientes, en dicha tabla también se muestran los valores para dos materiales de inyección de dos fabricantes distintos.

Tabla IV-64 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.

	P2MAT	Repsol A342	Modelo
D_1	$4,150 \cdot 10^{10}$	$3,787 \cdot 10^8$	$1,870 \cdot 10^{12}$
A_1	23,87	17,21	28,97
τ	$9,618 \cdot 10^4$	$6,074 \cdot 10^4$	$8,780 \cdot 10^4$
n	0,2366	0,2631	0,2530

En la Tabla IV-65 se calcula la viscosidad resultante del modelo para un amplio intervalo de velocidades de cizalla, y para tres temperaturas distintas. Para validar la bondad del modelo propuesto se compara los valores de viscosidad obtenidos por el modelo con las viscosidades del polímero de ABS de inyección que se ha utilizado en los ensayos y un material de validación.

Tabla IV-65 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.

γ [s^{-1}]	η [Pa·s]		
	230°C	240°C	250°C
100	596,2	470,1	371,9
200	424,6	347,4	284,6
500	249,8	212,5	181,2
1.000	159,8	138,8	121,0
2.000	99,59	87,72	77,72
5.000	51,97	46,30	41,56
10.000	31,41	28,12	25,39

En la Tabla IV-66 se muestran las viscosidades del polímero de ABS de inyección utilizado en los ensayos, junto a estos valores se adjunta una columna que indica el error que presenta el modelo respecto al material analizado. Se observa que el modelo consigue un ajuste muy bueno, ya que ninguna desviación supera el 5%. Por otro lado se observa que a 240°C, temperatura recomendada de trabajo para el ABS, el modelo tiene errores menos al 2%, además se aprecia que para temperaturas menores a 240°C la desviación es negativa y para temperaturas superiores esta es positiva. Este efecto, aunque se produce es despreciable, ya que en ningún momento las desviaciones superan el 5%.

Tabla IV-66 Comparación de la viscosidad de P2MAT con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	578,3	-2,996	473,2	0,648	389,2	4,653
200	416,1	-2,005	351,7	1,237	298,2	4,773
500	246,0	-1,522	215,4	1,360	189,2	4,398
1.000	157,1	-1,727	140,2	0,974	125,6	3,734
2.000	97,31	-2,286	87,97	0,284	79,92	2,836
5.000	50,22	-3,359	45,87	-0,912	42,16	1,447
10.000	30,06	-4,309	27,58	-1,931	25,47	0,328

En la Tabla IV-67 se compara los valores de viscosidad del modelo presentados en la Tabla IV-66 con la viscosidad medida de un polímero de ABS con índice de fluidez muy alto (35 cm³/10min) habitualmente utilizado en inyección. Se observa que las desviaciones son mayores que para P2MAT, esto es debido a que el modelo se comporta mejor para materiales con MFI medios de inyección, aunque el ajuste del modelo es correcto para una primera aproximación. El comportamiento es constante para todas las velocidades de cizalla y temperaturas, aunque se comporta ligeramente mejor a bajas velocidades y altas temperaturas.

Tabla IV-67 Comparación de la viscosidad de Repsol A342 con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	506,1	-15,11	445,2	-5,293	394,0	-5,612
200	351,7	-17,18	315,4	-9,222	284,3	-0,116
500	202,6	-18,91	185,2	-12,88	170,1	-6,54
1.000	128,6	-19,53	118,7	-14,52	110,1	-9,98
2.000	79,93	-19,74	74,22	-15,39	69,30	-12,15
5.000	41,79	-19,57	39,00	-15,75	36,61	-13,52
10.000	25,36	-19,25	23,72	-15,65	22,31	-13,78

7.1.2. Material de extrusión. 1 ciclo de procesado.

En este apartado se presenta el modelo para determinar los parámetros de Cross-WLF tras sufrir un ciclo de procesado, pero en este caso para grados de ABS con bajos índices de fluidez. Tal y como se ha concluido en el apartado IV.6.1, los grados de ABS se comportan de manera diferente en función de su índice de fluidez, por lo que se ha decidido presentar un modelo para grados con altos índices de fluidez,

utilizados para inyección, y otro para grados de ABS con bajos índices de fluidez, utilizados en el proceso de extrusión como es el que se analiza en este apartado.

En los modelos de un único ciclo de procesado no se ha realizado ninguna simplificación, ya que se tiene en cuenta dos parámetros y por tanto sólo existe una interacción. A continuación se presentan las ecuaciones para determinar los parámetros de Cross-WLF para materiales de extrusión:

$$D_1 = 10^{(-65,96+0,3138 \cdot A+45,67 \cdot B-0,1813 \cdot A \cdot B)} \quad (29)$$

$$A_1 = -214,7 + 0,9710 \cdot A + 141,84 \cdot B - 0,5623 \cdot A \cdot B \quad (30)$$

$$\tau = +1,365 \cdot 10^5 - 235,23 \cdot A + 3,470 \cdot 10^4 \cdot B - 85,31 \cdot A \cdot B \quad (31)$$

$$n = 0,1005 + 0,0005 \cdot A - 0,0106 \cdot B - 3,250 \cdot 10^{-5} \cdot A \cdot B \quad (32)$$

Al igual que en el modelo anterior, se presenta una tabla con los parámetros del modelo de Cross-WLF de los polímeros a analizar y del modelo (Tabla IV-68), una tabla con los valores de la viscosidad calculados por el modelo para grados de ABS de extrusión (Tabla IV-69).

Tabla IV-68 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado.

	Repsol A164	P2HE	Modelo
D_1	$7,043 \cdot 10^{10}$	$1,259 \cdot 10^9$	$1,925 \cdot 10^{13}$
A_1	23,72	17,95	30,97
τ	$1,171 \cdot 10^5$	$1,069 \cdot 10^5$	$1,077 \cdot 10^5$
n	0,2046	0,1810	0,1869

Tabla IV-69 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado.

γ [s^{-1}]	η [$Pa \cdot s$]		
	230°C	240°C	250°C
100	977,5	807,0	662,4
200	630,8	540,8	461,7
500	330,1	292,8	259,6
1.000	195,7	176,3	159,2
2.000	114,1	103,8	94,79
5.000	55,08	50,44	46,48
10.000	31,56	28,98	26,80

En la Tabla IV-70 se muestran las desviaciones del modelo para un ciclo de procesado para polímeros de ABS con bajos índices de fluidez. Se observa que el comportamiento del modelo es muy bueno. Al igual que en el modelo de inyección, se

comporta mejor para valores medios de temperatura y se también se aprecia que para temperaturas menores a la media la desviación es negativa y para temperaturas superiores esta es positiva.

Tabla IV-70 Comparación de la viscosidad de P2HE con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	885,8	-9,377	790,4	-2,059	707,1	6,752
200	579,3	-8,168	529,0	-2,191	484,1	4,855
500	306,0	-7,305	285,4	-2,534	266,9	2,787
1.000	181,8	-7,088	171,2	-2,872	161,8	1,606
2.000	106,0	-7,113	100,4	-3,244	95,45	0,695
5.000	51,02	-7,365	48,55	-3,758	46,38	-0,228
10.000	29,15	-7,647	27,78	-4,152	26,59	-0,794

Al comparar los valores de viscosidad de un ABS de validación con los valores del modelo de 1 ciclo de procesado de polímeros de ABS de extrusión se observa que el ajuste es bueno, ya que no presenta errores superiores al 10%. Las desviaciones son homogéneas para las diferentes temperaturas.

Se observa que en este caso al tener los dos materiales de ABS con un índice de fluidez semejante el modelo se ajusta mejor.

Tabla IV-71 Comparación de la viscosidad de Repsol A164 con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado.

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	882,3	-9,741	743,9	-7,814	628,5	-5,397
200	598,2	-5,175	520,7	-3,721	453,7	-1,755
500	329,6	-0,165	295,9	1,074	266,3	-2,506
1.000	201,2	2,806	183,4	4,044	167,8	-5,113
2.000	120,0	5,220	110,5	6,504	102,2	-7,234
5.000	59,40	7,835	55,08	9,191	51,4	-9,490
10.000	34,57	9,549	32,16	10,95	30,1	-10,92

7.1.3. Material de inyección. 2 ciclos de procesado.

Los modelos de predicción de los parámetros de Cross-WLF tras dos ciclos de procesado son mucho más complejos que los de un único ciclo. Esto es debido a que hay cuatro factores y las interacciones entre ellos ascienden a once, seis de dos factores, cuatro interacciones de tres factores y una interacción de cuatro factores.

Esto hace que las ecuaciones obtenidas sean muy extensas, para simplificarlas se han eliminado las interacciones con baja significancia.

$$D_1 = 10^{(-24,86-28,38 \cdot 10^{-3} \cdot A - 6,0128 \cdot B - 31,61 \cdot 10^{-3} \cdot C - 6,414 \cdot D + 32,21 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot D + 41,17 \cdot 10^{-2} \cdot B \cdot C + 73,88 \cdot 10^{-2} \cdot B \cdot D - 44,19 \cdot 10^{-6} \cdot A \cdot B \cdot C)} \quad (33)$$

$$A_1 = 65,60 - 80,07 \cdot 10^{-2} \cdot A - 18,39 \cdot B - 95,07 \cdot 10^{-3} \cdot C - 19,39 \cdot D + 97,61 \cdot 10^{-3} \cdot A \cdot D + 12,69 \cdot 10^{-2} \cdot B \cdot C - 2,269 \cdot B \cdot D - 13,86 \cdot 10^{-6} \cdot A \cdot B \cdot C \quad (34)$$

$$\tau = 15,50 \cdot 10^3 + 141,04 \cdot A + 17,57 \cdot 10^{-4} \cdot B + 219,31 \cdot C - 91,43 \cdot 10^2 \cdot D + 65,91 \cdot 10^2 \cdot B \cdot D - 15,87 \cdot 10^2 \cdot A \cdot B \cdot C \quad (35)$$

$$n = 30,73 \cdot 10^{-2} - 12,70 \cdot 10^{-2} \cdot A + 24,46 \cdot 10^{-3} \cdot B - 18,41 \cdot 10^{-5} \cdot C + 13,65 \cdot 10^{-3} \cdot D - 98,73 \cdot 10^{-4} \cdot B \cdot D - 19,32 \cdot 10^{-8} \cdot A \cdot B \cdot C \quad (36)$$

Tabla IV-72 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.

	P2MAT	Repsol A342	Modelo
D_1	$4,150 \cdot 10^{10}$	$3,787 \cdot 10^8$	$2,757 \cdot 10^{12}$
A_1	23,87	17,21	29,56
τ	$9,618 \cdot 10^4$	$6,074 \cdot 10^4$	$8,744 \cdot 10^4$
n	0,2366	0,2631	0,2538

Para estudiar el comportamiento del modelo se sustituyen los parámetros A, B, C y D por unos valores arbitrarios (A=230°C, B=1s, C=230°C, D=1s).

Tabla IV-73 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.

γ [s^{-1}]	η [Pa·s]		
	230°C	240°C	250°C
100	583,9	457,3	359,2
200	417,2	339,3	276,2
500	246,3	208,5	176,9
1.000	157,8	136,5	118,6
2.000	98,51	86,47	76,34
5.000	51,48	45,73	40,93
10.000	31,15	27,81	25,04

En la Tabla IV-74 se muestran las desviaciones del modelo para dos ciclos de procesado para polímeros de ABS con altos índices de fluidez (inyección). Se observa que el comportamiento del modelo es muy bueno, para temperaturas medias y bajas no se supera en ningún momento una desviación de 3,5%. Para altas temperaturas, aumenta la desviación, pero con valores aceptables. Al igual que en los modelos de un

ciclo de inyección, el modelo a bajas temperaturas se desvía negativamente, mientras que a altas temperaturas se desvía positivamente.

Tabla IV-74 Comparación de la viscosidad de P2MAT con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.

γ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	578,3	-0,966	473,2	3,469	389,2	8,348
200	416,1	-0,259	351,7	3,666	298,2	7,967
500	246,0	-0,104	215,4	3,317	189,2	6,960
1.000	157,1	-0,506	140,2	2,644	125,6	5,899
2.000	97,31	-1,221	87,97	1,731	79,92	4,692
5.000	50,22	-2,451	45,87	0,318	42,16	3,009
10.000	30,06	-3,494	27,58	-0,823	25,47	1,731

Para el ABS de validación (Tabla IV-76), las desviaciones son mayores, como ocurría con un ciclo de procesado. Esto es debido a que este polímero tiene un índice de fluidez muy alto y por tanto difiere del material de ensayo.

Tabla IV-75 Comparación de la viscosidad de Repsol A342 con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.

γ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	506,1	-13,329	445,2	-2,639	394,0	9,686
200	351,7	-15,705	315,4	-7,044	284,3	2,929
500	202,6	-17,738	185,2	-11,199	170,1	-3,838
1.000	128,6	-18,534	118,7	-13,103	110,1	-7,172
2.000	79,93	-18,861	74,22	-14,171	69,30	-9,227
5.000	41,79	-18,819	39,00	-14,709	36,61	-10,556
10.000	25,36	-18,566	23,72	-14,698	22,31	-10,885

7.1.4. Material de extrusión. 2 ciclos de procesado.

En este apartado se presenta el último modelo de predicción de los parámetros de Cross-WLF, en este caso para polímeros de ABS con bajos índices de fluidez (extrusión) y tras dos ciclos de procesado. En las ecuaciones presentadas también se han eliminado las interacciones con baja significancia para simplificarlas. La importancia de cada una de las interacciones se analiza en el apartado IV.6.1.

$$D_1 = 10^{(38,57-12,92 \cdot 10^{-2} \cdot A - 31,61 \cdot B + 17,74 \cdot 10^{-3} \cdot C - 21,27 \cdot 10^{-3} \cdot D + 13,35 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot B + 25,97 \cdot 10^{-3} \cdot B \cdot C \cdot D - 10,69 \cdot 10^{-5} \cdot A \cdot B \cdot C \cdot D)} \quad (37)$$

$$A_1 = 110,01 - 40,13 \cdot 10^{-2} \cdot A - 96,49 \cdot B + 54,09 \cdot 10^{-3} \cdot C - 29,99 \cdot D + 40,70 \cdot 10^{-2} \cdot A \cdot B + 79,24 \cdot B \cdot C \cdot D - 32,34 \cdot 10^{-5} \cdot A \cdot B \cdot C \cdot D \quad (38)$$

$$\tau = 65,01 \cdot 10^4 - 10,08 \cdot 10^2 \cdot A - 18,42 \cdot 10^4 \cdot B + 12,32 \cdot 10^2 \cdot C - 13,20 \cdot 10^4 \cdot D + 542,04 \cdot A \cdot D + 745,95 \cdot B \cdot C \quad (39)$$

$$n = -84,10 \cdot 10^{-3} + 47,32 \cdot 10^{-5} \cdot A + 20,56 \cdot 10^{-3} \cdot B + 58,46 \cdot 10^{-5} \cdot C + 54,16 \cdot 10^{-3} \cdot D - 11,13 \cdot 10^{-3} \cdot B \cdot D - 69,96 \cdot 10^{-8} \cdot A \cdot C \cdot D \quad (40)$$

Tabla IV-76 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.

	Repsol A164	P2HE	Modelo
D_1	$7,043 \cdot 10^{10}$	$1,259 \cdot 10^9$	$2,211 \cdot 10^{12}$
A_1	23,72	17,95	28,11
τ	$1,171 \cdot 10^5$	$1,069 \cdot 10^5$	$1,150 \cdot 10^5$
n	0,2046	0,1810	0,1858

Tabla IV-77 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.

γ [s^{-1}]	η [$Pa \cdot s$]		
	230°C	240°C	250°C
100	975,6	813,7	676,5
200	637,4	551,2	475,4
500	337,0	301,3	269,4
1.000	200,7	182,2	165,8
2.000	117,2	107,5	98,93
5.000	56,68	52,31	48,56
10.000	32,48	30,06	28,00

Al analizar la Tabla IV-78 se observa que el modelo se comporta de manera similar a los presentados anteriormente, ya que los valores de viscosidad obtenidos por el modelo son muy similares a los reales que presenta el polímero de ABS al sufrir dos ciclos de procesado.

Tabla IV-78 Comparación de la viscosidad de P2HE con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	885,8	-9,203	790,4	-2,865	707,1	4,519
200	579,3	-9,113	529,0	-4,027	484,1	1,831
500	306,0	-9,204	285,4	-5,282	266,9	-0,958
1.000	181,8	-9,383	171,2	-6,010	161,8	-2,448
2.000	106,0	-9,617	100,4	-6,589	95,45	-3,518
5.000	51,02	-9,972	48,55	-7,202	46,38	-4,504
10.000	29,15	-10,257	27,78	-7,596	26,59	-5,052

Al comparar el modelo con el ABS de validación se observa que se ajusta correctamente. Esto es debido a que ambos materiales tienen un índice de fluidez similar.

Tabla IV-79 Comparación de la viscosidad de Repsol A164 con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]	230°C		240°C		250°C	
	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]	η [Pa·s]	Error [%]
100	882,3	-9,568	743,9	-8,572	628,5	-7,105
200	598,2	-6,152	520,7	-5,529	453,7	-4,559
500	329,6	-2,209	295,9	-1,776	266,3	-1,167
1.000	201,2	0,267	183,4	0,683	167,8	1,183
2.000	120,0	2,383	110,5	2,823	102,2	3,288
5.000	59,40	4,801	55,08	5,284	51,36	5,750
10.000	34,57	6,453	32,16	6,965	30,09	7,444

7.2. Modelo matemático para la determinación de los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF de una mezcla miscible.

7.2.1. Introducción modelo de mezclas.

Algunos simuladores del proceso de inyección, como Moldflow, utilizan los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF para reproducir el comportamiento reológico de los polímeros durante el proceso de inyección.

La propuesta que se realiza consiste en poder conocer los parámetros de Cross-WLF de una mezcla de dos polímeros miscibles con viscosidades muy diferentes a partir de

los parámetros de los componentes de la mezcla. De esta forma se puede estudiar el comportamiento de una mezcla antes de mezclar los componentes y sin necesidad de caracterizarlo experimentalmente.

7.2.2. Regla empírica para mezclas miscibles.

Para combinar varios materiales poliméricos cuyos valores de viscosidad sean muy diferentes se utiliza la expresión de Arrhenius ([90] *Barrufet and Setiadarma, 2003*; [91] *Grizzuti et al., 2000*; [92] *Haley and Lodge, 2004*) que nos permite calcular la viscosidad de la mezcla evaluada proporcionalmente a la masa de cada componente.

$$\log \eta_f = \sum_i c_i \cdot \log \eta_i \quad (41)$$

Siendo: η_f [Pa·s], Viscosidad de la mezcla
 c_i [porcentaje en tanto por uno], Porcentaje del componente i
 η_i [Pa·s], Viscosidad del componente i de la mezcla

Para simplificar los cálculos se estudia únicamente para combinar dos componentes, también se ha cambiado los logaritmos a base e ya que nos simplifica cálculos posteriores:

$$\log e \cdot \ln \eta_f = c_1 \cdot \log e \cdot \ln \eta_1 + c_2 \cdot \log e \cdot \ln \eta_2 \quad (42)$$

$$\ln \eta_f = c_1 \ln \eta_1 + c_2 \ln \eta_2 \quad (43)$$

Se puede eliminar los logaritmos neperianos de la ecuación (43) al elevar todos los términos de la ecuación en base e , de esta manera la expresión de Arrhenius para calcular la viscosidad de una mezcla combinando dos componentes se queda de la siguiente manera:

$$\eta_f = \eta_1^{c_1} \cdot \eta_2^{c_2} \quad (44)$$

7.2.3. Simplificación del modelo de Cross.

Si aplicamos logaritmos con base e en ambos lados de la ecuación del modelo de Cross (44) y la desarrollamos, la ecuación del modelo se queda como muestra la siguiente expresión (47):

$$\ln \eta = \ln \left(\frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{(1-n)}} \right) \quad (45)$$

$$\ln \eta = \ln \eta_0 - \ln \left(1 + \left(\frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right)^{(1-n)} \right) \quad (46)$$

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + (n-1) \cdot \ln \left(1 + \left(\frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right) \right) \quad (47)$$

La ecuación (47) está en función de las viscosidad en condiciones de cizalla nula (η_0), que puede ser calculada aplicando el modelo de WLF que se muestra en las ecuaciones (48).

Al aplicar el modelo WLF el parámetro D_3 toma valor cero porque la temperatura de transición del material no varía con la presión. Por lo tanto el exponente del modelo de WLF es una constante ($K(T)$) ya que D_2 y A_2 son constantes y la temperatura del proceso se mantiene constante durante toda la operación. Por lo, tanto tras aplicar la anterior simplificación la expresión del modelo de WLF queda de la siguiente manera:

$$\eta_0 = \begin{cases} D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}, & \text{si } T \geq \tilde{T} \\ \infty, & \text{si } T < \tilde{T} \end{cases} \quad (48)$$

$$D_3 = 0 \rightarrow A_2 = \tilde{A}_2 ; \tilde{T} = D_2$$

$$K(T) = \frac{T - D_2}{A_2 + T - D_2}$$

Al sustituir la ecuación de WLF en el modelo de Cross se consigue la siguiente ecuación (modelo Cross-WLF):

$$\ln \eta = \ln(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) + (n-1) \cdot \ln \left(1 + \left(\frac{(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) \dot{\gamma}}{\tau^*} \right) \right) \quad (49)$$

Para simplificar la representación de la ecuación anterior se realiza la sustitución:

$$M = \left(\frac{(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) \dot{\gamma}}{\tau^*} \right) \quad (50)$$

Por lo tanto la ecuación (49) que da de la siguiente manera:

$$\ln \eta = \ln(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) + (n-1) \ln(1+M) \quad (51)$$

Tabla IV-80 Valores de M para algunos polímeros de ABS estudiados

		γ [s^{-1}]						
		100	200	500	1000	2000	5000	10000
M	P2MAT	0,980	1,664	3,349	5,685	9,651	19,425	32,97
	P2HE	1,830	3,229	6,838	12,06	21,28	45,07	79,52
	B01	1,190	1,978	3,874	6,44	10,71	20,97	34,86
	A22	1,892	3,340	7,078	12,49	22,05	46,74	82,50

En la Tabla IV-80 se observa que para altas velocidades de cizalla, que son las utilizadas en la etapa de inyección, el factor M es mucho mayor a 1, por lo que podemos desprestigiar el 1 del sumando de la ecuación (49), por lo tanto para altas velocidades de cizalla podemos asumir la siguiente simplificación:

$$\ln \left(1 + \left(\frac{(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right) \right) \cong \ln \left(\frac{(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right) \quad (52)$$

Al aplicar la simplificación a la ecuación(49), el modelo de Cross-WLF queda de la siguiente manera:

$$\ln \eta = \ln(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) + (n-1) \cdot \ln \left(\frac{(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*} \right) \quad (53)$$

$$\ln \eta = \ln(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) + (n-1) \cdot \ln(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) + (n-1) \cdot \ln \dot{\gamma} + (1-n) \cdot \ln \tau^* \quad (54)$$

$$\ln \eta = n \cdot \ln(D_1 \cdot e^{-A_1 \cdot K(T)}) + (n-1) \cdot \ln \dot{\gamma} + (1-n) \cdot \ln \tau^* \quad (55)$$

$$\ln \eta = n \cdot \ln D_1 - n \cdot A_1 \cdot K(T) + (n-1) \cdot \ln \dot{\gamma} + (1-n) \cdot \ln \tau^* \quad (56)$$

Si se sustituye la ecuación del modelo de Cross-WLF, en la ecuación de Arrhenius para determinar la viscosidad de una mezcla a partir de las proporciones de masa de los componentes (43), podemos calcular la viscosidad de la mezcla con los parámetros de Cross-WLF de los componentes:

$$\begin{aligned} \ln \eta_f = & c_1 \cdot n_1 \cdot \ln D_{1_1} + c_2 \cdot n_2 \cdot \ln D_{1_2} + \\ & - c_1 \cdot n_1 \cdot K(T) \cdot A_{1_1} - c_2 \cdot n_2 \cdot K(T) \cdot A_{1_2} + \\ & + (c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 - c_1 - c_2) \cdot \ln \dot{\gamma} + \\ & + c_1 \cdot (1-n_1) \cdot \ln \tau_{1_1}^* + c_2 \cdot (1-n_2) \cdot \ln \tau_{1_2}^* \end{aligned} \quad (57)$$

7.2.4. Desarrollo del modelo propuesto.

Si se aplica la ecuación (56) se puede determinar la viscosidad de una mezcla en función de sus parámetros de Cross, como se muestra en la ecuación (58).

$$\ln \eta_f = n_f \cdot \ln D_{1_f} - n_f \cdot K(T) \cdot A_{1_f} + (n_f - 1) \cdot \ln \dot{\gamma} + (1 - n_f) \cdot \ln \tau_f^* \quad (58)$$

Para calcular la viscosidad de la mezcla utilizando la ecuación (58) se necesita los valores de los parámetros del modelo de Cross-WLF de la mezcla, como se desconocen se propone las siguientes hipótesis para su determinación. Las hipótesis propuestas se basan en que los parámetros de Cross de una mezcla se pueden calcular proporcionalmente a la masa de cada componente.

$$n_f = c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 \quad (59)$$

$$\ln \tau_f^* = c_1 \cdot \ln \tau_1^* + c_2 \cdot \ln \tau_2^* \quad (60)$$

$$\ln \eta_{0_f} = c_1 \cdot \ln \eta_{0_1} + c_2 \cdot \ln \eta_{0_2} \quad (61)$$

La hipótesis (61) se reescribe ya que se los valores η_0 son sustituidos por el modelo de WLF de la ecuación (48) consiguiéndose:

$$\ln \left(D_{1_f} \cdot e^{-A_{1_f} \cdot K(T)} \right) = c_1 \cdot \ln \left(D_{1_1} \cdot e^{-A_{1_1} \cdot K(T)} \right) + c_2 \cdot \ln \left(D_{1_2} \cdot e^{-A_{1_2} \cdot K(T)} \right) \quad (62)$$

$$\ln D_{1_f} - A_{1_f} \cdot K(T) = c_1 \cdot \ln D_{1_1} - c_1 \cdot A_{1_1} \cdot K(T) + c_2 \cdot \ln D_{1_2} - c_2 \cdot A_{1_2} \cdot K(T) \quad (63)$$

$$\ln D_{1_f} - A_{1_f} \cdot K(T) = c_1 \cdot \ln D_{1_1} + c_2 \cdot \ln D_{1_2} - (c_1 \cdot A_{1_1} + c_2 \cdot A_{1_2}) \cdot K(T) \quad (64)$$

En la ecuación (64) se puede determinar que los valores de D_1 y A_1 de la mezcla se pueden determinar con la suma proporcional a la masa del mismo parámetros del componente, para el parámetro D_1 se utilizará la siguiente expresión:

$$\ln D_{1_f} = c_1 \cdot \ln D_{1_1} + c_2 \cdot \ln D_{1_2} \quad (65)$$

Para el parámetro A_1 , la expresión queda de la siguiente manera:

$$A_{1_f} \cdot K(T) = (c_1 \cdot A_{1_1} + c_2 \cdot A_{1_2}) \cdot K(T) \quad (66)$$

$$A_{1_f} = c_1 \cdot A_{1_1} + c_2 \cdot A_{1_2} \quad (67)$$

Por lo tanto la hipótesis (61) se puede sustituir por las hipótesis (65) y (67) quedando cuatro hipótesis.

7.2.5. Validación de hipótesis.

Para validar las cuatro hipótesis propuestas se sustituyen en la ecuación (58)

$$\begin{aligned} \ln \eta_f = & (c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2) (c_1 \cdot \ln D_{1_1} + c_2 \cdot \ln D_{1_2}) + \\ & - (c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2) K(T) (c_1 \cdot A_{1_1} + c_2 \cdot A_{1_2}) + \\ & + (c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 - 1) \ln \dot{\gamma} + \\ & + (1 - c_1 \cdot n_1 - c_2 \cdot n_2) (c_1 \cdot \ln \tau_1^* + c_2 \cdot \ln \tau_2^*) \end{aligned} \quad (68)$$

Reorganizando la ecuación (68) se queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \ln \eta_f = & (c_1^2 \cdot n_1 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2) \ln D_{1_1} + (c_2^2 \cdot n_2 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_1) \ln D_{1_2} + \\ & - (c_1^2 \cdot n_1 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2) K(T) \cdot A_{1_1} - (c_2^2 \cdot n_2 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_1) K(T) \cdot A_{1_2} + \\ & + (c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 - 1) \ln \dot{\gamma} + \\ & + (c_1 - c_1^2 \cdot n_1 - c_1 \cdot c_2 \cdot n_2) \ln \tau_1^* + (c_2 - c_2^2 \cdot n_2 - c_1 \cdot c_2 \cdot n_1) \ln \tau_2^* \end{aligned} \quad (69)$$

Las hipótesis serán válidas si cada uno de los términos de la ecuación (69) y los de la ecuación (57), son iguales.

$$\text{Término } D_{1_1} \rightarrow c_1 \cdot n_1 \cong c_1^2 \cdot n_1 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2 \quad (70)$$

$$\text{Término } D_{1_2} \rightarrow c_2 \cdot n_2 \cong c_2^2 \cdot n_2 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_1 \quad (71)$$

$$\text{Término } A_{1_1} \rightarrow c_1 \cdot n_1 \cong c_1^2 \cdot n_1 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2 \quad (72)$$

$$\text{Término } A_{1_2} \rightarrow c_2 \cdot n_2 \cong c_2^2 \cdot n_2 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_1 \quad (73)$$

$$\text{Término } \dot{\gamma} \rightarrow c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 - c_1 - c_2 \cong c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 - 1 \quad (74)$$

$$\text{Término } \tau_1^* \rightarrow c_1 \cdot (1 - n_1) \cong c_1 - c_1^2 \cdot n_1 - c_1 \cdot c_2 \cdot n_2 \quad (75)$$

$$\text{Término } \tau_2^* \rightarrow c_2 \cdot (1 - n_2) \cong c_2 - c_2^2 \cdot n_2 - c_1 \cdot c_2 \cdot n_1 \quad (76)$$

Para validar las hipótesis se analizan individualmente cada una de las anteriores inecuaciones. Si se saca n_1 como factor común en la parte derecha de la inecuación (70) queda la siguiente expresión:

$$c_1 \cdot n_1 \cong c_1 \cdot n_1 \left(c_1 + c_2 \cdot \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (77)$$

Como c_1 y c_2 son porcentajes de masas su suma es la unidad.

$$c_1 + c_2 = 1 \quad (78)$$

Por lo tanto se cumplirá la inecuación (70) si el cociente entre pendientes se aproxima a la unidad.

$$\frac{n_2}{n_1} \cong 1 \quad (79)$$

Para analizar el término D_{1_2} se estudia la inecuación (71), sacando factor común n_2 en la parte derecha de la inecuación:

$$c_2 \cdot n_2 \cong c_2 \cdot n_2 \left(c_2 + c_1 \cdot \frac{n_1}{n_2} \right) \quad (80)$$

Se observa que la inecuación (71) también depende de la relación de pendientes, pero en este caso se invierte el cociente.

$$\frac{n_1}{n_2} \cong 1 \quad (81)$$

La inecuación (72) es igual a la inecuación (70), por lo que su análisis es el mismo. También son iguales las inecuaciones (73) y (71), por tanto no es necesario el análisis de la inecuación (73).

La inecuación (74) obtenida de igualar los términos de las velocidades de cizalla se cumple en todos los casos ya que la suma de porcentajes de masa siempre suma la unidad. Esto se puede comprobar en la inecuación (82) conseguida de desarrollar la inecuación (74).

$$c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 - (c_1 + c_2) \cong c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 - 1 \quad (82)$$

Para la inecuación (75) obtenida de igualar los términos del esfuerzo cortante del primer componente se observa al reorganizarla que se transforma en la inecuación (70), por lo tanto se cumple si el cociente entre pendientes se aproxima a la unidad.

$$c_1 - (c_1^2 \cdot n_1 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2) \cong c_1 + c_1 \cdot n_1 \rightarrow c_1^2 \cdot n_1 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2 \cong c_1 \cdot n_1 \quad (83)$$

Lo mismo ocurre con la inecuación (76) que al operar se transforma en la (71). Por lo tanto para cumplirse depende del cociente de las pendientes.

$$c_2 - (c_2^2 \cdot n_2 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2) \cong c_2 + c_2 \cdot n_2 \rightarrow c_2^2 \cdot n_2 + c_1 \cdot c_2 \cdot n_2 \cong c_2 \cdot n_2 \quad (84)$$

7.2.6. Cálculo del error del modelo.

Se ha visto que el error de las anteriores hipótesis está en función de las pendientes. Por lo tanto para calcular el máximo error de las hipótesis para los términos D_{1_1} , A_{1_1} y τ_1^* buscamos la relación entre pendientes, entre todos los materiales estudiados, cuyo valor difiera en mayor medida de la unidad. La relación entre pendientes máxima se da para la pareja B01 y A22.

$$\frac{n_{B01}}{n_{A22}} = \frac{0,26659}{0,18024} = 1,479$$

Se estima que la proporción máxima de masa de polímeros al ser combinados es de un 80%-20%, para ese caso el error sería:

$$n_{B01} (80\%) - n_{A22} (20\%)$$

$$error = c_{A22} + c_{B01} \cdot \frac{n_{A01}}{n_{B22}} = 0,20 + 0,80 \cdot \frac{0,2666}{0,1802} = 1,383 \rightarrow error = 38,32\% \quad (85)$$

Al observar el error calculado en la expresión (85) se advierte que el error de cálculo de los términos D_{1_1} , A_{1_1} y τ_1^* aumenta al incrementar la proporción del material con mayor pendiente (B01). Por ejemplo si se combina los componentes con una proporción de 90%-10%:

$$n_{B01} (90\%) - n_{A22} (10\%)$$

$$error = c_{A22} + c_{B01} \cdot \frac{n_{A01}}{n_{B22}} = 0,10 + 0,90 \cdot \frac{0,2666}{0,1802} = 1,431 \rightarrow error = 43,11\% \quad (86)$$

Para calcular el error para el cálculo en los términos D_{1_2} , A_{1_2} y τ_2^* se observa que el error de cálculo disminuye al aumentar la proporción del material con mayor pendiente (B01).

$$n_{B01} (80\%) - n_{A22} (20\%)$$

$$error = c_{B01} + c_{A22} \cdot \frac{n_{B22}}{n_{A01}} = 0,80 + 0,20 \cdot \frac{0,1802}{0,2666} = 0,9352 \rightarrow error = -6,48\% \quad (87)$$

$$n_{B01} (90\%) - n_{A22} (10\%)$$

$$error = c_{B01} + c_{A22} \cdot \frac{n_{B22}}{n_{A01}} = 0,90 + 0,10 \cdot \frac{0,1802}{0,2666} = 0,9676 \rightarrow error = -3,24\% \quad (88)$$

Los errores de los componentes por separado no permiten sacar ninguna conclusión, por lo tanto se calcula el error de toda la expresión en conjunto.

Para calcular el error del modelo propuesto se calcula en la Tabla IV-81 la viscosidad de la mezcla utilizando únicamente la expresión de Arrhenius (44) y se compara con la viscosidad de la mezcla calculada con la ecuación Cross-WLF (55) tras aplicar la simplificación propuesta en la ecuación (52) y aplicando las hipótesis (59), (60), (65) y (67).

Tabla IV-81 Cálculo de error del modelo utilizando Cross-WLF simplificado e hipótesis

Material	Porcentaje	D_1	A_1	τ	n	η_0 (240°C)	
	%	[Pa·s]	[-]	[Pa]	[-] pendiente	[Pa·s]	
B01	80	$2,95 \cdot 10^{11}$	26,367	83337,300	0,267	1056,472	
A22	20	$5,56 \cdot 10^{13}$	32,579	93702,800	0,180	2039,729	
A22+B01	100	$8,41 \cdot 10^{11}$	27,609	85314,344	0,249	1205,038	
γ [s ⁻¹]							
η [Pa·s]	100	200	500	1000	2000	5000	10000
η_{B01}	482,40	354,70	216,75	141,98	90,23	48,09	29,46
η_{A22}	705,29	470,02	252,50	151,16	88,48	42,73	24,43
$\eta_{B01+A22}$ Arrhenius	520,48	375,24	223,47	143,77	89,88	46,96	28,38
$\eta_{B01+A22}$ ec. (56)	929,85	552,63	277,79	165,10	98,12	49,32	29,31
error modelo [%]	78,65	47,27	24,31	14,83	9,17	5,02	3,30

Tras analizar la Tabla IV-81 se observa que el error del modelo propuesto es muy elevado a bajas velocidades de cizalla y se reduce a medida que estas aumentan. Este efecto nos proporcionaría datos erróneos para bajas velocidades de cizalla que nos impedirían analizar correctamente la fase de compactación tras un proceso de inyección. Esto es debido a la simplificación propuesta en la ecuación (52) que como se puede apreciar no es correcta.

En la Tabla IV-82 se compara el valor de la viscosidad utilizando la expresión de Arrhenius con la viscosidad de la mezcla aplicando el modelo de Cross-WLF y las hipótesis propuestas, sin tener en cuenta la simplificación. Se observa que el error cometido está en torno al 1% para todas las velocidades de cizalla, por lo que se considera válido.

Tabla IV-82 Cálculo de error del modelo utilizando Cross-WLF e hipótesis

Material	Porcentaje	D_1	A_1	τ	n	η_0 (240°C)	
	%	[Pa·s]	[-]	[Pa]	[-] pendiente	[Pa·s]	
B01	80	2,95E+11	26,367	83337,300	0,267	1056,472	
A22	20	5,56E+13	32,579	93702,800	0,180	2039,729	
A22+B01	100	8,41E+11	27,609	85314,344	0,249	1205,038	
γ [s ⁻¹]							
η [Pa·s]	100	200	500	1000	2000	5000	10000
η_{B01}	482,40	354,70	216,75	141,98	90,23	48,09	29,46
η_{A22}	705,29	470,02	252,50	151,16	88,48	42,73	24,43
$\eta_{B01+A22}$ Arrhenius	520,48	375,24	223,47	143,77	89,88	46,96	28,38
$\eta_{B01+A22}$ ec. (49)	524,86	378,88	225,75	145,20	90,73	47,38	28,62
error modelo [%]	0,84	0,97	1,02	1,00	0,95	0,89	0,85

7.2.7. Resumen del modelo.

El modelo propuesto permite determinar los parámetros del modelo de Cross-WLF de una mezcla de ABS a partir de los parámetros de los polímeros de ABS que lo componen. Por lo tanto se puede conocer la viscosidad de una mezcla de dos polímeros de ABS sin necesidad de realizar la mezcla físicamente.

Las expresiones propuestas para determinar los cuatro parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF son las siguientes:

$$n_f = c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2$$

$$\tau_f^* = (\tau_1^*)^{c_1} \cdot (\tau_2^*)^{c_2}$$

$$D_{1f} = D_{1_1}^{c_1} \cdot D_{1_2}^{c_2}$$

$$A_{1f} = c_1 \cdot A_{1_1} + c_2 \cdot A_{1_2}$$

V. CONCLUSIONES

En esta fase final del trabajo, cabe efectuar un pequeño resumen con el conjunto de aportaciones que el presente estudio pone de manifiesto y que completan los trabajos previos desarrollados por otros autores en el campo relacionado con el moldeo por inyección de polímeros de ABS procedentes de materiales reprocesados.

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 los efectos del índice de fluidez del material virgen, temperaturas y tiempos de inyección aplicados en el reprocesado de ABS sobre la viscosidad a altas velocidades de cizalla, que son las que se producen durante el procesado por inyección.
- Se ha conseguido relacionar las temperaturas y velocidades de cizalla para predecir el comportamiento de la viscosidad del ABS tras ser procesado para unos ajustes de procesado establecidos.
- Se ha desarrollado un modelo que permite prever los parámetros del modelo Cross-WLF de una mezcla de grados de ABS a partir de los parámetros de los materiales de partida.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se puede establecer las siguientes conclusiones.

RESPECTO AL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE PROCESADO SOBRE LA VISCOSIDAD.

- La viscosidad del ABS virgen se muestra como un parámetro decisivo en el posterior comportamiento reológico de los materiales reprocesados.

Por un lado, la viscosidad del polímero de partida afecta al comportamiento de la viscosidad al ser reprocesado un ABS. El ABS de baja viscosidad utilizado en esta investigación muestra degradación reológica disminuyendo la viscosidad como consecuencia del número de reciclados. En cambio, el ABS de alta viscosidad se comporta de manera opuesta, mostrando un aumento de la viscosidad con los ciclos de reciclado.

La viscosidad del polímero de ABS de partida también influye a la dependencia de los parámetros que afectan al material al ser reprocesado. La temperatura de inyección aplicada en todos los ciclos de procesado presenta individualmente más influencia sobre el polímero de ABS de baja viscosidad. En cambio, la velocidad de cizalla no presenta influencia de manera aislada, lo

hace interaccionando con otros parámetros, como la temperatura del mismo ciclo de procesado, o de otros ciclos anteriores, también puede interaccionar con la misma velocidad de cizalla, pero de otros ciclos anteriores de procesado. Este efecto se observa principalmente en el ABS de alta viscosidad.

- La viscosidad del polímero virgen también afecta al comportamiento de los parámetros del modelo Cross-WLF tras los ciclos de reprocesado.

Los factores que afectan a la sensibilidad de la viscosidad a la temperatura y el efecto que ejercen sobre esta, varían en función del índice de fluidez del ABS virgen de partida.

- Una correcta caracterización térmica de los materiales plásticos se muestra crucial para una correcta simulación de la etapa de enfriamiento del proceso de inyección. Por otro lado, la caracterización del material virgen es extrapolable a los reprocesados ya que no se muestran variaciones sensibles del calor específico entre el polímero virgen y los reprocesados.

RESPECTO AL MODELO DE PREDICCIÓN DE VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROCESADO.

- El índice de fluidez del ABS virgen se muestra como un parámetro determinante para el correcto ajuste del modelo. El modelo se comporta bien para grados de ABS con índices de fluidez similares a los polímeros ensayados, independientemente del fabricante.
- El modelo presenta sensibilidad a la temperatura, mostrando ligeras desviaciones negativas para valores de temperatura menores al recomendado, y también leves desviaciones positivas para valores superiores.
- El uso del modelo de predicción para determinar los parámetros de Cross-WLF de un polímero antes de procesarlo se presenta como una solución rápida y económica para conocer el comportamiento del mismo sin necesidad de procesarlo ni ensayarlo.
- El modelo se presenta como un nuevo enfoque en la metodología de trabajo de materiales poliméricos reprocesados. Al proporcionar los parámetros dependientes de Cross-WLF- permite realizar simulaciones de procesado con software disponiendo de una información reológica correcta.

RESPECTO AL MODELO DE PREDICCIÓN DE VISCOSIDAD EN FUNCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROCESADO.

- La introducción del modelo de Cross-WLF en el modelo de mezclas de Arrhenius ha permitido desarrollar unas ecuaciones para determinar los parámetros dependientes del modelo de Cross-WLF de una mezcla de dos polímeros de ABS a partir de los parámetros de los materiales de partida.
- El modelo se presenta como una interesante alternativa para prever el comportamiento reológico de mezclas. Pudiéndose realizar simulaciones sin necesidad de llevar a cabo las mezclas ni la costosa caracterización reológica.
- La combinación de los modelos presentados en el trabajo permite conocer la viscosidad de mezclas de materiales poliméricos vírgenes combinado con desechos de anteriores inyecciones (bebederos) de las que se conocen perfectamente las condiciones de trabajo.

VI. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

La investigación realizada en este trabajo ha permitido obtener conclusiones satisfactorias, derivadas de la consecución, del reprocesado consecutivo de dos ABS con diferentes viscosidades. Además se ha desarrollado un modelo que permite predecir los parámetros del modelo de Cross-WLF de una mezcla antes de llevarla a cabo. Sin embargo de los diferentes resultados obtenidos, se desprenden algunas líneas de trabajo futuro interesantes, con el fin de analizar aspectos no tratados en esta investigación pero que pueden aportar información importante referente al ABS reprocesado. Los aspectos más interesantes se muestran a continuación:

– **Análisis de reprocesados utilizando otros materiales habituales de inyección.**

Dado que el estudio se ha centrado con en el reprocesado de un determinado material, el ABS, es interesante desarrollar una investigación referente a la incidencia que tienen los parámetros aplicados los reprocesados a otro material polimérico que se utilice habitualmente en procesos de inyección (polietileno, poliestireno, policarbonato...).

Dada la sensibilidad medioambiental actual es interesante reutilizar todos los desechos producidos en el proceso de inyección. Aunque se trate de material reciclado, este no se encuentra contaminado, además no es necesario ningún proceso de selección ni separación, también se conoce perfectamente las condiciones a las que ha sido procesado, y por tanto se puede cuantificar su nivel de degradación que ha sufrido el material.

– **Estudio de la influencia de los parámetros de inyección sobre las propiedades mecánicas de los materiales reprocesados.**

En el presente estudio se determina la influencia de cada uno de los parámetros del proceso de inyección sobre la reología del material resultante a altas velocidades de cizalla que son las que se conseguirán al reprocesar con inyección.

Una línea de estudio para futuros trabajos podría consistir en la determinación de la influencia de las condiciones de procesado sobre las características mecánicas de los materiales obtenidos, tales como resistencia a tracción, dureza, e impacto. Así como la modelización para predecir su valor en función de los parámetros aplicados.

- **Simplificar el modelo predictivo de parámetros de Cross-WLF de un polímero tras ser procesado.**

Mejorar la aproximación, de manera que el modelo que no haya que el índice de fluidez sea un parámetro más de la ecuación y no haya que aplicar distintas ecuaciones en función de este.

- **Perfeccionamiento de modelo de mezclas para predecir los valores del modelo de Cross de mezclas de dos materiales distintos.**

Dado que el modelo presentado en el presente estudio se ha centrado en mezclas de dos grados diferentes de ABS con viscosidades muy distintas, es interesante validar y/o perfeccionar el modelo propuesto para combinaciones de materiales diferentes.

VII. REFERENCIAS

- [1] Cox, H. W. and Mentzer, C. C. (1986). "INJECTION-MOLDING - THE EFFECT OF FILL TIME ON PROPERTIES." *Polymer Engineering and Science*, 26 (7), 488-498.
- [2] Varela, A. E., Patterson, W. I., Kamal, M. R. and Soc Plast, E. "Estimation of melt temperatures and part weight in injection molding from cavity surface temperature measurements." *53rd Annual Technical Conference of the Society-of-Plastics-Engineers - The Plastics Challenge: A Revolution in Education*, Boston, Ma, 394-398.
- [3] Varela, A. E., Kamal, M. R. and Patterson, W. I. (1996). "A method for estimating bulk melt temperature and part weight in injection molding of amorphous thermoplastics." *Advances in Polymer Technology*, 15 (1), 17-28.
- [4] Kamal, M. R., Varela, A. E. and Patterson, W. I. (1999). "Control of part weight in injection molding of amorphous thermoplastics." *Polymer Engineering and Science*, 39 (5), 940-952.
- [5] Bushko, W. C. and Stokes, V. K. (1995). "SOLIDIFICATION OF THERMOVISCOELASTIC MELTS .2. EFFECTS OF PROCESSING CONDITIONS ON SHRINKAGE AND RESIDUAL-STRESSES." *Polymer Engineering and Science*, 35 (4), 365-383.
- [6] Kalay, G. and Bevis, M. J. (1997). "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.
- [7] Bigerelle, M., Van Gorp, A. and Lost, A. (2008). "Multiscale roughness analysis in injection-molding process." *Polymer Engineering and Science*, 48 (9), 1725-1736.
- [8] Kamal, M. R. and Kenig, S. (1972). "Injection Molding of Thermoplastics .1. Theoretical Model." *Polymer Engineering and Science*, 12 (4), 294-&.
- [9] Wu, P. C., Huang, C. F. and Gogos, C. G. (1974). "SIMULATION OF MOLD-FILLING PROCESS." *Polymer Engineering and Science*, 14 (3), 223-230.
- [10] Williams, G. and Lord, H. A. (1975). "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.
- [11] Stevenson, J. F. (1978). "SIMPLIFIED METHOD FOR ANALYZING MOLD FILLING DYNAMICS .1. THEORY." *Polymer Engineering and Science*, 18 (7), 577-582.
- [12] Hieber, C. A. and Shen, S. F. (1980). "A Finite-Element Finite-Difference Simulation of the Injection-Molding Filing Process." *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 7 (1), 1-32.

- [13] Hieber, C. A., Socha, L. S., Shen, S. F., Wang, K. K. and Isayev, A. I. (1983). "Filling Thin Cavities of Variable Gap Thickness - A Numerical and Experimental Investigation." *Polymer Engineering and Science*, 23 (1), 20-26.
- [14] Shen, S. F. (1984). "SIMULATION OF POLYMERIC FLOWS IN THE INJECTION-MOLDING PROCESS." *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 4 (2), 171-183.
- [15] Wang, V. W., Hieber, C. A. and Wank, K. K. (1986). "Mold-Filling Simulation in Injection Molding of Three-Dimensional Thin Parts." *SPE ANTEC Technical Papers*, 32.
- [16] Wang, V. W., Werlin, J., Malburne, K., Hieber, C. A. and Wank, K. K. (1988). "Comparisons Between Injection Mold-Filling Simulation and Experiments." *SPE ANTEC Technical Papers*, 34.
- [17] Hieber, C. A. and Wang, V. W. (1990). "Melt-Viscosity Modelling and Its Effect Upon Injection-Molding Simulation." *SPE ANTEC Technical Papers*, 36, 943-947.
- [18] Ni, S. J. and Wang, V. W. (1993). "An Analytical and Experimental Study of Warpage and Shrinkage of an Injection Molded Part." *SPE ANTEC Technical Papers*, 39, 1612-1617.
- [19] Wang, V. W. and Hieber, C. A. (1988). "Post-Filling Simulation of Injection Molding and its Applications." *SPE ANTEC Technical Papers*, 32, 290-293.
- [20] Kennedy, P. (1995). "Flow analysis of injection molds", Hanser, Munich.
- [21] Tucker, C. L. (1989). "Fundamentals of computer modeling for polymer processing ", Hanser, Munich.
- [22] Patel, S. A. and Mallick, P. K. (1998). "Development of a methodology for defect reduction in injection molding using process simulations. Part I : Effects of inlet melt temperature and coolant temperature." *The Journal of injection molding technology*, 2 (4), 176-183.
- [23] Turng, L. S. and Peic, M. (2002). "Computer aided process and design optimization for injection moulding." *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture*, 216 (12), 1523-1532.
- [24] Turng, L. S., Peic, M. and Bradley, D. K. (2002). "Process Simulation and Optimization for Injection Molding - Experimental Verifications and Field Applications." *The Journal of injection molding technology*, 6 (2), 143-155.
- [25] Nardin, B., Kuzman, K. and Kampus, Z. "Injection moulding simulation results as an input to the injection moulding process." *2nd International Conference on Advanced Forming and Die Manufacturing Technology (AFDM2002)*, Haeundae, South Korea, 310-314.

- [26] Xie, P., Yang, W., Ding, Y., Yang, G. and Zhang, J. "Influence factors of efficient injection molding of plastic precise gear by simulation of CAE software and visualization experiment." *Asian International Conference on Advanced Materials*, Beijing, PEOPLES R CHINA, 721-724.
- [27] Skourlis, T. P., Mohapatra, B., Chassapis, C. and Manoochehri, S. (1997). "Evaluation of the effect of processing parameters on the properties of advanced styrenic resins: A design of experiments approach." *Advances in Polymer Technology*, 16 (2), 117-128.
- [28] Patel, S. A. and Mallick, P. K. (1998). "Development of a methodology for defect reduction in injection molding using process simulations. Part II : A multi-factor design of experiments approach." *The Journal of injection molding technology*, 2 (4), 184-191.
- [29] Bendell, A., Disney, J. and Pridmore, W. A. (1989). "Taguchi methods - applications in world industry" *IFS*, 295-311.
- [30] Chang, T. C. and Faison, E. (1999). "Optimization of weld line quality in injection molding using an experimental design approach." *The Journal of injection molding technology*, 3 (2), 61-66.
- [31] Chang, T. C. and Faison, E. (2001). "Shrinkage behavior and optimization of injection molded parts studied by the Taguchi method." *Polymer Engineering and Science*, 41 (5), 703-710.
- [32] Yang, Y. K., Shie, J. R., Liao, H. T., Wen, J. L. and Yang, R. T. (2008). "A study of Taguchi and design of experiments method in injection molding process for polypropylene components." *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27 (8), 819-834.
- [33] Turng, L. S. and Kharbas, H. (2003). "Effect of process conditions on the weld-line strength and microstructure of microcellular injection molded parts." *Polymer Engineering and Science*, 43 (1), 157-168.
- [34] Yeung, V. W. S. and Lau, K. H. "Injection moulding, 'C-MOLD' CAE package, process parameter design and quality function deployment: A case study of intelligent materials processing." *3rd Asia Pacific Conference on Materials Processing*, Hong Kong, Hong Kong, 481-487.
- [35] Huang, M. C. and Tai, C. C. (2001). "The effective factors in the warpage problem of an injection-molded part with a thin shell feature." *Journal of Materials Processing Technology*, 110 (1), 1-9.
- [36] Lau, H. C. W., Wong, T. T. and Pun, K. F. (1999). "Neural-fuzzy modeling of plastic injection molding machine for intelligent control " *Expert Systems with Applications*, 17 (1), 33-43.
- [37] Kim, J. G., Shin, I. H., Lee, J. W. and Spe, S. P. E. "The comparison of newly proposed cavity-variable-based full factorial design and artificial neural network

- in injection molding process." *58th Annual Technical Conference of the Society-of-Plastics-Engineers*, Orlando, FL, 601-605.
- [38] Fara, D. A., Rawabdeh, I. and Abu-Al-Nadi, D. (2001). "Neural network control for cavity pressure during filling and packing stages of the thermoplastics injection molding process." *The Journal of injection molding technology*, 5 (2), 105-119.
- [39] Lau, H. C. W., Ning, A., Pun, K. F. and Chin, K. S. (2001). "Neural networks for the dimensional control of molded parts based on a reverse process model." *Journal of Materials Processing Technology*, 117 (1-2), 89-96.
- [40] Min, B. H. and Shin, B. C. (2001). "A study on volumetric shrinkage of injection molded parts based on neural networks." *The Journal of injection molding technology* 5(4), 201-207
- [41] Lotti, C., Ueki, M. M. and Bretas, R. E. S. (2002). "Prediction of the shrinkage of injection molded iPP plaques using artificial neural networks." *The Journal of injection molding technology*, 6 (3), 157-176.
- [42] Kurtaran, H. and Erzurumlu, T. (2006). "Efficient warpage optimization of thin shell plastic parts using response surface methodology and genetic algorithm." *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 27 (5-6), 468-472.
- [43] Kurtaran, H., Ozcelik, B. and Erzurumlu, T. (2005). "Warpage optimization of a bus ceiling lamp base using neural network model and genetic algorithm." *Journal of Materials Processing Technology*, 169 (2), 314-319.
- [44] Chen, W. C., Wang, M. W., Fu, G. L., Chen, C. T. and Ieee. "Optimization of plastic injection molding process via Taguchi's parameter design method, BPNN, and DFP." *7th International Conference on Machine Learning and Cybernetics*, Kunming, PEOPLES R CHINA, 3315-3321.
- [45] Seaman, C. M., Desrochers, A. A. and List, G. F. (1993). "A Multiobjective Optimization Approach to Quality-Control with Application to Plastic Injection-Molding." *Ieee Transactions on Systems Man and Cybernetics*, 23 (2), 414-426.
- [46] Yao, D., Kim, B., Choi, J. and Brown, R. (1999). "Optimizing Injection Molding Towards Multiple Quality and Cost Issues." *Polymer-plastics technology and engineering* 38 (5), 955-966.
- [47] Bikas, A., Pantelelis, N. and Kanarachos, A. (2002). "Computational tools for the optimal design of the injection molding process." *Journal of Materials Processing Technology*, 122 (1), 112-126.
- [48] Hang, J. M. and Wang, P. J. (2002). "Multi-objective optimization scheme for quality control in injection molding." *The Journal of injection molding technology*, 6 (5), 331-342.

- [49] Brennan, L. B., Isaac, D. H. and Arnold, J. C. (2002). "Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment." *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (3), 572-578.
- [50] Feller, J. F. and Bourmaud, A. (2003). "Rheological and calorimetric properties of recycled bisphenol A poly(carbonate)." *Polymer Degradation and Stability*, 82 (1), 99-104.
- [51] Shyichuk, A., Piszczek, K. and Rokitnicka, J. (2006). "Recovery of mechanical properties of aged polystyrene after reprocessing." *Polimery*, 51 (5), 382-385.
- [52] Bai, X. J., Isaac, D. H. and Smith, K. (2007). "Reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: Structure-property relationships." *Polymer Engineering and Science*, 47 (2), 120-130.
- [53] Eguiazabal, J. I. and Nazabal, J. (1990). "Reprocessing Polycarbonate Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends - Influence on Physical-Properties." *Polymer Engineering and Science*, 30 (9), 527-531.
- [54] Casale, A., Salvatore, O. and Pizzigoni, G. (1975). "MEASUREMENT OF AGING EFFECTS OF ABS POLYMERS." *Polymer Engineering and Science*, 15 (4), 286-293.
- [55] Kim, J. K. and Kang, C. K. (1995). "Basic Studies on Recycling of Abs Resin." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 34 (6), 875-890.
- [56] Balart, R., Lopez, J., Garcia, D. and Salvador, M. D. (2005). "Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends." *European Polymer Journal*, 41 (9), 2150-2160.
- [57] Zong, R. W., Hu, Y., Wang, S. F. and Song, L. (2004). "Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite." *Polymer Degradation and Stability*, 83 (3), 423-428.
- [58] Larsson, H. and Bertilsson, H. (1995). "Upgrading of recycled ABS: blends with polycarbonate." *Polymer Recycling*, 1 (4), 243-248.
- [59] Garcia, D., Balart, R., Sanchez, L. and Lopez, J. (2007). "Compatibility of recycled PVC/ABS blends. Effect of previous degradation." *Polymer Engineering and Science*, 47 (6), 789-796.
- [60] Reig, M. J., Segui, V. J., Ferrandiz, S. and Zamanillo, J. D. (2007). "An evaluation of processability by injection molding of ABS/PC blends obtained from recycled materials." *Journal of Polymer Engineering*, 27 (1), 29-54.
- [61] Gnauck, B. and Fründt, P. (1992). "Iniciación a la química de los plásticos", Hanser, Barcelona.

- [62] Johnson, C. A. and Hilton, G. B. (1988). "Acrylonitrile-Butadiene-Styrenes (ABS)." *Engineered Materials Handbook*, ASM International.
- [63] Domininghaus, H. (1993). "Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications", Hanser, Munich.
- [64] Reithel, F. J. (1988). "Styrene-Acrylonitriles (SAN, OSA, ASA)." *Engineered Materials Handbook*, ASM International.
- [65] Paloso, A. and Bradley, M. B. (1988). "High-Impact Polystyrenes (PS, HIPS)." *Engineered Materials Handbook*, ASM International.
- [66] Lu, X. Y. and Weiss, R. A. (1996). "Development of miscible blends of Bisphenol A polycarbonate and lightly sulfonated polystyrene ionomers from intrapolymer repulsive interactions." *Macromolecules*, 29 (4), 1216-1221.
- [67] Ohishi, H., Ikehara, T. and Nishi, T. (2001). "Phase morphologies and mechanical properties of high-impact polystyrene (HIPS) and polycarbonate blends compatibilized with polystyrene and polyarylate block copolymer." *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (12), 2347-2360.
- [68] Seo, Y., Kim, H. J., Kim, Y. J. and Rhee, H. W. (2002). "Effect of a compatibilizer on the structural development of a thermotropic liquid crystalline polymer/polystyrene blend." *Polymer Engineering and Science*, 42 (5), 951-960.
- [69] Robeson, L. M. (1984). "Applications of polymer blends - emphasis on recent advances." *Polymer Engineering and Science*, 24 (8), 587-597.
- [70] Owen, S. R. and Harper, J. F. (1999). "Mechanical, microscopical and fire retardant studies of ABS polymers." *Polymer Degradation and Stability*, 64 (3), 449-455.
- [71] Moldflow. "Moldflow Plastics Inside 6.1." Moldflow Corporation.
- [72] Charsley, E. L. and Warrington, S. B. (1992). "Thermal analysis, techniques and applications", Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [73] Mathot, V. (1994). "Calorimetry and thermal analysis of polymers", Ed. Hanser, Munich.
- [74] Balart, R., López, J., García, D. and Parres, F. (2003). "Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros", Ed. U.P.V., Valencia.
- [75] Macosko, C. W. (1994). "Rheology: principles, measurements and applications", Wiley-VCH, New York.
- [76] Bagley, E. B. (1957). "End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene." *Journal of Applied Physics*, 28 (5), 624-627.

- [77] Eisenschitz, R., Rabinowitsch, B. and Weissenberg, K. (1929). "Zur Analyse des Formveraenderungswiderstandes." *Mitt Deutsch Materialpruf Sonderh* (9), 9.
- [78] Del Vecchio, R. J. (1997). "Understanding design experiments", Hanser, Munich.
- [79] CAMPUS. "Campus Plastics Database." CWFG mbH, Frankfurt.
- [80] Montgomery, D. C. (2005). "Design and Analysis of Experiments", John Wiley & Sons, New York.
- [81] Design-Expert. Stat-Ease Inc.
- [82] Advanced_CAE_Tech. (1997). "C-MOLD Reference manual", Advanced CAE Technology.
- [83] Potsch, G. and Michaeli, W. (1995). "INJECTION MOLDING: AN INTRODUCTION", Hanser, Munich.
- [84] Cross, M. M. (1965). "Rheology of Non-Newtonian Fluids - a New Flow Equation for Pseudoplastic Systems." *Journal of Colloid Science*, 20 (5), 417-437.
- [85] Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D. (1955). "Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-Forming Liquids." *Physical Review*, 98 (5), 1549-1549.
- [86] Reig, M. J., Segui, V. J. and Zamanillo, J. D. (2005). "Rheological behavior modeling of recycled ABS/PC blends applied to injection molding process." *Journal of Polymer Engineering*, 25 (5), 435-457.
- [87] Vagelatos, G. A., Rigatos, G. G. and Tzafestas, S. G. (2001). "Incremental fuzzy supervisory controller design for optimizing the injection molding process." *Expert Systems with Applications*, 20 (2), 207-216.
- [88] Seow, L. W. and Lam, Y. C. (1997). "Optimizing flow in plastic injection molding." *Journal of Materials Processing Technology*, 72 (3), 333-341.
- [89] Zheng, R., Kennedy, P., Phan-Thien, N. and Fan, X. J. (1999). "Thermoviscoelastic simulation of thermally and pressure-induced stresses in injection moulding for the prediction of shrinkage and warpage for fibre-reinforced thermoplastics." *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 84 (2-3), 159-190.
- [90] Barrufet, M. A. and Setiadarma, A. (2003). "Reliable heavy oil-solvent viscosity mixing rules for viscosities up to 450 K, oil-solvent viscosity ratios up to 4 x 10(5), and any solvent proportion." *Fluid Phase Equilibria*, 213 (1-2), 65-79.

- [91] Grizzuti, N., Buonocore, G. and Iorio, G. (2000). "Viscous behavior and mixing rules for an immiscible model polymer blend." *Journal of Rheology*, 44 (1), 149-164.
- [92] Haley, J. C. and Lodge, T. P. (2004). "A framework for predicting the viscosity of miscible polymer blends." *Journal of Rheology*, 48 (2), 463-486.

VIII. APÉNDICES

1. Índice de abreviaturas.

ABS	<i>(Acrylonitrile Butadiene Styrene)</i>	Acrilonitrilo butadieno estireno
ACS	<i>(Acrylonitrile chlorinated polyethylene Styrene)</i>	Acrilonitrilo-PE clorado-estireno
AES	<i>(Acrylonitrile Ethylene Styrene)</i>	Estireno acrilonitrilo etileno
A_1	$[-]$	Constante del modelo Cross-WLF
A_2	$[K]$	Constante del modelo Cross-WLF
$A_{cilindro}$	$[cm^2]$	Sección interior del cilindro de inyección.
ANN	<i>(Artificial Neural Networks)</i>	Redes neuronales artificiales
ASA	<i>(Acrylic Styrene Acrylonitrile)</i>	Acrilonitrilo estireno acrílico
β	$[Pa]$	Constante del modelo que señala la dependencia de η_0 con respecto a la presión
B	$[Pa \cdot s]$	Constante del modelo Cross-exponencial que marca el valor de partida de η_0
BHT	<i>(Butyl Hydroxy Toluene)</i>	Butil hidroxi tolueno
c_i	<i>[tanto por 1]</i>	Porcentaje de un componente del blend (modelo de mezclas)
C_p	$[J/(g \cdot K)]$	Calor específico
C_p^m	$[J/(g \cdot K)]$	Calor específico del polímero a estudio
C_p^r	$[J/(g \cdot K)]$	Calor específico del polímero de referencia
D_1	$[Pa \cdot s]$	Viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica
D_2	$[K]$	Constante del modelo Cross-WLF que marca la temperatura de transición del material a presión atmosférica.
D_3	$[K/Pa]$	Constante del modelo Cross-WLF que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión
DOE	<i>(Design Of Experiments)</i>	Diseño de experimentos
DSC	<i>(Differential Scanning Calorimetry)</i>	Calorimetría diferencial de barrido

e	[mm]	Longitud aparente adicional (corrección de Bagley)
E_m	[W]	Potencia suministrada al polímero de referencia en ensayo DSC
EPM	<i>Ethylene Propylene Monomer</i>	Etileno-propileno
E_r	[W]	Potencia suministrada al polímero a estudio en ensayo DSC
γ_{app}	[s ⁻¹]	Velocidad de cizalla aparente
η	[Pa·s]	Viscosidad
HALS	<i>(Hindered Amine Light Stabilizers)</i>	Estabilizante de luz por aminas estéricamente impedidas
η_{app}	[Pa·s]	Viscosidad aparente
HDPE	<i>(High-Density PolyEthylene)</i>	Polietileno de alta densidad
η_f	[Pa·s]	Viscosidad del blend (modelo de mezclas)
η_i	[Pa·s]	Viscosidad de un componente del blend (modelo de mezclas)
HIPS	<i>(High Impact PolyStyrene)</i>	Poliestireno de alto impacto
H_m	[J/g]	Flujo de calor (dQ/dt) del polímero a estudio
η_o	[Pa·s]	Viscosidad del material en condiciones de cizalla nula
H_r	[J/g]	Flujo de calor (dQ/dt) del polímero de referencia
H_{vacio}	[J/g]	Flujo de calor (dQ/dt) del crisol vacío
IPS	<i>(Impact PolyStyrene)</i>	Poliestireno de impacto
ISI	<i>Institute for Scientific Information</i>	
JCR	<i>Journal Citation Reports</i>	
L	[mm]	Longitud de la boquilla del reómetro
LDPE	<i>(Low-Density PolyEthylene)</i>	Polietileno de baja densidad
m	[g]	Masa
MAV		Material de Alta Viscosidad
MBV		Material de Baja Viscosidad
MFI	<i>(Melt Flow Index)</i>	Índice de fluidez
m_m	[g]	Masa del polímero de referencia (DSC)
m_{nom}	[kg]	Masa nominal

m_r	[g]	Masa del polímero a estudio (DSC)
n	[-]	Modelo Cross: Pendiente del comportamiento pseudoplástico del material
		Corrección de Rabinowitch: Pendiente de la relación entre la velocidad de cizalla y el esfuerzo cortante
P	[Pa]	Presión
PA	(PolyAmide)	Poliamida
PAI	(PolyAmide-Imide)	Poliamida imida
PAN	(PoliAcryloNitrile)	Poliacrilonitrilo
PB	PoliButadiene	Polibutadieno
PBT	(PolyButylene Terephthalate)	Politereftalato de butileno
PC	(PolyCarbonate)	Policarbonato
PEEK	(PolyEther Ether Ketone)	Poli-éter-éter-cetona
PEI	(PolyEthylen Imine)	Polieterimida
PEK	(PolyEther Ketone)	Poli-éter-cetona
PES	(PolyEther Sulphone)	Poliéter sulfona
PET	(PolyEthylene Terephthalate)	Polietileno perefталato
PI	(PolyImide)	Poliimida
PMMA	(PolyMetil MetAcrylate)	Polimetacrilato de metilo
POM	(Poly-Oxy-Methylene)	Polióxido de metileno
PP	(PolyPropylene)	Polipropileno
PPO	(Poly-Phenylene Oxide)	Polióxido de fenileno
PS	(PolyStyrene)	Poliestireno
PTFE	(Poly-Tetra-Flouro-Ethylene)	Poli-tetra-fluor-etileno
PVC	(Polyvinyl Chloride)	Policloruro de vinilo
Q	[mm ³ /s]	Caudal de fluido que pasa por la boquilla
R	[mm]	Radio de la boquilla del reómetro
RAEE		Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos
RSU		Residuos Sólidos Urbanos
SAN	(Styrene AcryloNitrile)	Acrilonitrilo estireno
SBR	(Styrene Butadiene Rubber)	Caucho de estireno butadieno
SMA	(Styrene Maleic Anhydride)	Estireno anhídrido maleico

SMS	<i>(Styrene MethylStyrene)</i>	Estireno metilestireno
T	[°C]	Temperatura
t	[s]	Tiempo
τ^*	[Pa]	Tensión de cizalla a la que se inicia el comportamiento pseudoplástico del material
T_1	[°C]	Temperatura 1 ^{er} ciclo de reprocesado
t_1	[s]	Tiempo de inyección 1 ^{er} ciclo de reprocesado
T_2	[°C]	Temperatura 2 ^o ciclo de reprocesado
t_2	[s]	Tiempo de inyección 2 ^o ciclo de reprocesado
τ_{app}	[Pa]	Tensión de cizalla aparente
T_b	[K]	Constante del modelo Cross-exponencial que marca la sensibilidad de η_0 con respecto a la temperatura
$t_{inyección}$	[s]	Tiempo de inyección
T_m	[°C]	Temperatura del polímero a estudio en ensayo DSC
T_m	[K]	Temperatura del material durante el proceso
T_p	[°C]	Temperatura programada en ensayo DSC
T_r	[°C]	Temperatura del polímero de referencia en ensayo DSC
T_{trans}	[K]	Temperatura de transición del material
UV	<i>(UltraViolet)</i>	Ultravioleta
$v_{inyección}$	[cm/s]	Velocidad de inyección
$V_{inyección}$	[cm ³]	Volumen del material a inyectar
WLF		Williams Landel Ferry
W_m	[W/K]	Constante del material a estudio en ensayo DSC
W_r	[W/K]	Constante del material de referencia en ensayo DSC
ΔP	[bar]	Variación de presión dentro de la boquilla

2. Índice de figuras.

<i>Figura I-1 Estructura de a) copolímero SAN y b) polibutadieno, empleados en la obtención de ABS.</i>	<i>34</i>
<i>Figura I-2 Esquema de formación de cadenas lineales de SAN por reacción de poliadición.</i>	<i>35</i>
<i>Figura I-3 Diferentes disposiciones que se obtienen en la polimerización del 1,3-butadieno.</i>	<i>37</i>
<i>Figura I-4 Distribución de consumo de ABS en varios mercados (año 2007).....</i>	<i>44</i>
<i>Figura I-5 Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al ABS.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura I-6 Artículos relacionados con el reprocesado de ABS por años.</i>	<i>48</i>
<i>Figura I-7 Relación de las principales publicaciones que tratan artículos sobre reprocesado de ABS.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura II-1 Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.</i>	<i>62</i>
<i>Figura III-1 Geometría del molde.</i>	<i>75</i>
<i>Figura III-2 Disposición de los sensores en el molde.</i>	<i>76</i>
<i>Figura III-3 Geometría de la cavidad a estudio.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura III-4 Esquema de un sistema de medida DSC.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura III-5 Esquema del plastómetro.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura III-6 Esquema del reómetro capilar.</i>	<i>84</i>
<i>Figura III-7 Esquema básico de una célula DSC.</i>	<i>88</i>
<i>Figura IV-1 Planificación de los ensayos.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura IV-2 Gráfica de viscosidad del ABS, grado Lanxess – Novodur P2M-AT.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura IV-3 Gráfica p-v-T del ABS, grado Lanxess – Novodur P2HE.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura IV-4 Curvas de presiones en reómetro para P2MAT a 230°C.</i>	<i>116</i>
<i>Figura IV-5 Curvas de presiones en reómetro para P2MAT a 250°C.</i>	<i>117</i>
<i>Figura IV-6 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2MAT 230°C).</i>	<i>118</i>

<i>Figura IV-7 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2MAT 250°C).</i>	118
<i>Figura IV-8 Perfil de velocidades para un fluido Newtoniano y para uno no Newtoniano.</i>	120
<i>Figura IV-9 Ajuste polinómico para el cálculo de pendientes (P2MAT 230 y 250 °C).</i>	121
<i>Figura IV-10 Viscosidad P2MAT.</i>	122
<i>Figura IV-11 Curva DSC en vacío, con material de referencia y con P2MAT.</i>	124
<i>Figura IV-12 Calor específico (C_p) de P2MAT.</i>	125
<i>Figura IV-13 Curvas de presiones para P2HE a 230 °C.</i>	126
<i>Figura IV-14 Curvas de presiones para P2HE a 250 °C.</i>	126
<i>Figura IV-15 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2HE 230°C).</i>	128
<i>Figura IV-16 Ajuste lineal de las mediciones de presión con tres boquillas (P2HE 250°C).</i>	129
<i>Figura IV-17 Ajuste polinómico para el cálculo de pendientes (P2HE 230 y 250 °C).</i>	130
<i>Figura IV-18 Viscosidad P2HE.</i>	131
<i>Figura IV-19 Curva DSC en vacío, con material de referencia y con P2HE.</i>	132
<i>Figura IV-20 Calor específico (C_p) de P2HE.</i>	132
<i>Figura IV-21 Esquema de cierre del molde.</i>	136
<i>Figura IV-22 Esquema de apertura del molde de inyección.</i>	137
<i>Figura IV-23 Esquema de expulsión de pieza.</i>	138
<i>Figura IV-24 Esquema de movimientos del grupo de inyección.</i>	139
<i>Figura IV-25 Esquema de las resistencias en el husillo de inyección.</i>	140
<i>Figura IV-26 Ubicación de los sensores en la cavidad de la pieza.</i>	143
<i>Figura IV-27 Comparación de mediciones de temperatura experimentales y por simulación.</i>	145
<i>Figura IV-28 Gráficos de presiones del primer procesado de P2MAT.</i>	146
<i>Figura IV-29 Gráficos de presiones del reprocesado de B01.</i>	146

<i>Figura IV-30 Gráficos de presiones del reprocesado de B02</i>	147
<i>Figura IV-31 Gráficos de presiones del reprocesado de B03</i>	147
<i>Figura IV-32 Gráficos de presiones del reprocesado de B04</i>	148
<i>Figura IV-33 Gráficos de presiones del primer procesado de P2HE</i>	148
<i>Figura IV-34 Gráficos de presiones del reprocesado de A01</i>	149
<i>Figura IV-35 Gráficos de presiones del reprocesado de A02</i>	149
<i>Figura IV-36 Gráficos de presiones del reprocesado de A03</i>	150
<i>Figura IV-37 Gráficos de presiones del reprocesado de A04</i>	150
<i>Figura IV-38 Curvas de viscosidad de P2MAT tras el primer procesado</i>	153
<i>Figura IV-39 Curvas de viscosidad de B01</i>	156
<i>Figura IV-40 Curvas de viscosidad de B02</i>	156
<i>Figura IV-41 Curvas de viscosidad de B03</i>	157
<i>Figura IV-42 Curvas de viscosidad de B04</i>	157
<i>Figura IV-43 Curvas de viscosidad de P2HE tras el primer procesado</i>	158
<i>Figura IV-44 Curvas de viscosidad de A01</i>	158
<i>Figura IV-45 Curvas de viscosidad de A02</i>	159
<i>Figura IV-46 Curvas de viscosidad de A03</i>	159
<i>Figura IV-47 Curvas de viscosidad de A04</i>	160
<i>Figura IV-48 Pareto de A₁ para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección</i>	164
<i>Figura IV-49 Pareto de A₁ para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección</i>	164
<i>Figura IV-50 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para A₁ en el material de baja viscosidad (P2MAT)</i>	165
<i>Figura IV-51 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 2 (D) para A₁ en el material de baja viscosidad (P2MAT)</i>	166

<i>Figura IV-52 Pareto de A_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.....</i>	<i>167</i>
<i>Figura IV-53 Pareto de A_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.....</i>	<i>167</i>
<i>Figura IV-54 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 1 (B) para A_1 en el ABS de alta viscosidad (P2HE).</i>	<i>168</i>
<i>Figura IV-55 Pareto de D_1 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.....</i>	<i>170</i>
<i>Figura IV-56 Pareto de D_1 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.....</i>	<i>170</i>
<i>Figura IV-57 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para D_1 en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i>	<i>171</i>
<i>Figura IV-58 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 2 (D) para D_1 en el material de baja viscosidad (P2MAT).....</i>	<i>172</i>
<i>Figura IV-59 Pareto de D_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.....</i>	<i>173</i>
<i>Figura IV-60 Pareto de D_1 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.....</i>	<i>174</i>
<i>Figura IV-61 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 1 (B) para D_1 en el material de alta viscosidad (P2HE).....</i>	<i>174</i>
<i>Figura IV-62 Pareto de η_0 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.....</i>	<i>177</i>
<i>Figura IV-63 Pareto de η_0 para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.....</i>	<i>177</i>
<i>Figura IV-64 Pareto de η_0 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.....</i>	<i>178</i>
<i>Figura IV-65 Pareto de η_0 para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.....</i>	<i>179</i>
<i>Figura IV-66 Interacción Temperatura 2 (C) - Tiempo 1 (B) para η_0 en el material de baja viscosidad (P2MAT).....</i>	<i>179</i>
<i>Figura IV-67 Pareto de τ para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.....</i>	<i>181</i>
<i>Figura IV-68 Pareto de τ para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.....</i>	<i>181</i>
<i>Figura IV-69 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para τ en el ABS de baja viscosidad (P2MAT)</i>	<i>182</i>
<i>Figura IV-70 Pareto de τ para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.....</i>	<i>184</i>
<i>Figura IV-71 Pareto de τ para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.....</i>	<i>184</i>

<i>Figura IV-72 Interacción Tiempo 1 (B) - Temperatura 2 (C) para τ en el material de alta viscosidad (P2HE).</i>	185
<i>Figura IV-73 Interacción Temperatura 1 (A) - Tiempo 2 (D) para τ en el material de alta viscosidad (P2HE).</i>	186
<i>Figura IV-74 Pareto de n para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras un ciclo de inyección.</i>	187
<i>Figura IV-75 Pareto de n para el ABS de baja viscosidad (P2MAT) tras dos ciclos de inyección.</i>	188
<i>Figura IV-76 Interacción Tiempo 1 (B) - Tiempo 2 (D) para n en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i>	189
<i>Figura IV-77 Pareto de n para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras un ciclo de inyección.</i>	190
<i>Figura IV-78 Pareto de n para el ABS de alta viscosidad (P2HE) tras dos ciclos de inyección.</i>	190

3. Índice de tablas.

<i>Tabla I-1 Clasificación de los termoplásticos según sus prestaciones.</i>	33
<i>Tabla I-2 Características generales de diferentes mezclas basadas en ABS.</i>	40
<i>Tabla I-3 Niveles de consumo (Tm) de ABS en diferentes sectores. Fuente: Centro Español de Plásticos. El sector de los plásticos. Ed. 2007.</i>	43
<i>Tabla I-4 Resultados de la combinación de diversas palabras clave.</i>	47
<i>Tabla I-5 Posición de las principales revistas dentro de su categoría.</i>	51
<i>Tabla III-1 Características de Lanxess Novodur P2MAT[®] (MBV).</i>	66
<i>Tabla III-2 Características de Lanxess P2HE[®] (MAV).</i>	67
<i>Tabla III-3 Características de Polidux A_342.</i>	68
<i>Tabla III-4 Características de Polidux A_164.</i>	69
<i>Tabla III-5 Características de los sensores utilizados.</i>	76
<i>Tabla III-6 Variación máxima permitida en temperatura con respecto a la distancia y con respecto al tiempo de ensayo.</i>	82
<i>Tabla IV-1 Niveles alto y bajo de las temperaturas utilizadas experimentalmente.</i>	100
<i>Tabla IV-2 Niveles alto y bajo del MFI de los polímeros utilizados experimentalmente.</i>	100
<i>Tabla IV-3 Análisis de llenado del material P2MAT[®] (MBV).</i>	102
<i>Tabla IV-4 Análisis de llenado del material P2HE[®] (MAV)</i>	102
<i>Tabla IV-5 Parámetros a estudio.</i>	103
<i>Tabla IV-6 Codificación de las condiciones de procesado.</i>	104
<i>Tabla IV-7 Orden de los ensayos del primer ciclo de inyección del MBV.</i>	105
<i>Tabla IV-8 Orden de los ensayos del primer ciclo de inyección del MAV.</i>	105
<i>Tabla IV-9 Orden de los ensayos del segundo ciclo de inyección del MBV.</i>	105

<i>Tabla IV-10 Orden de los ensayos del segundo ciclo de inyección del MAV.</i>	106
<i>Tabla IV-11 Valores de la Corrección de Bagley P2MAT 230 °C.</i>	119
<i>Tabla IV-12 Valores de la Corrección de Bagley P2MAT 250 °C.</i>	119
<i>Tabla IV-13 Ajuste de la velocidad de cizalla P2MAT 230 °C (Corrección de Rabinowitch).</i>	120
<i>Tabla IV-14 Ajuste de la velocidad de cizalla P2MAT 250 °C (Corrección de Rabinowitch).</i>	121
<i>Tabla IV-15 Valores de viscosidad real (P2MAT 230 °C).</i>	122
<i>Tabla IV-16 Valores de viscosidad real (P2MAT 250 °C).</i>	122
<i>Tabla IV-17 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para P2MAT.</i>	123
<i>Tabla IV-18 Índice de fluidez (MFI) de P2MAT.</i>	123
<i>Tabla IV-19 Valores de la Corrección de Bagley P2HE 230 °C.</i>	127
<i>Tabla IV-20 Valores de la Corrección de Bagley P2HE 250 °C.</i>	128
<i>Tabla IV-21 Ajuste de la velocidad de cizalla P2HE 230 °C (Corrección de Rabinowitch).</i>	129
<i>Tabla IV-22 Ajuste de la velocidad de cizalla P2HE 250 °C (Corrección de Rabinowitch).</i>	129
<i>Tabla IV-23 Valores de viscosidad real (P2HE 230 °C).</i>	130
<i>Tabla IV-24 Valores de viscosidad real (P2HE 250 °C).</i>	130
<i>Tabla IV-25 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para P2MAT.</i>	131
<i>Tabla IV-26 Índice de fluidez (MFI) de P2HE.</i>	131
<i>Tabla IV-27 Valores mediciones reológicas (Polidux A_342 220 °C).</i>	133
<i>Tabla IV-28 Valores mediciones reológicas (Polidux A_342 240 °C).</i>	134
<i>Tabla IV-29 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para Polidux A_342.</i>	134
<i>Tabla IV-30 Valores mediciones reológicas (Polidux A_164 220 °C).</i>	134
<i>Tabla IV-31 Valores mediciones reológicas (Polidux A_164 240 °C).</i>	135
<i>Tabla IV-32 Parámetros dependientes modelo Cross-WLF para Polidux A_164</i>	135

<i>Tabla IV-33 Ajuste del cierre del molde.</i>	137
<i>Tabla IV-34 Condiciones de apertura del molde.</i>	138
<i>Tabla IV-35 Condiciones de expulsión de pieza.</i>	138
<i>Tabla IV-36 Parámetros el movimiento del carro de inyección.</i>	139
<i>Tabla IV-37 Condiciones de remanencia.</i>	139
<i>Tabla IV-38 Ajuste de temperaturas.</i>	140
<i>Tabla IV-39 Condiciones de carga de material.</i>	141
<i>Tabla IV-40 Nomenclatura utilizada en las figuras con resultados de inyección.</i>	143
<i>Tabla IV-41 Valores de viscosidad de los reprocesados del material de baja viscosidad.</i>	154
<i>Tabla IV-42 Valores de viscosidad de los reprocesados del material de alta viscosidad.</i>	155
<i>Tabla IV-43 Parámetros dependientes del modelo de Cross de los materiales tras un primer ciclo de inyección.</i>	161
<i>Tabla IV-44 Parámetros dependientes del modelo de Cross de los materiales tras un segundo ciclo de inyección.</i>	162
<i>Tabla IV-45 Codificación de parámetros.</i>	163
<i>Tabla IV-46 Valores numéricos de A_1 en la interacción BD en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i> .	165
<i>Tabla IV-47 Valores numéricos de A_1 en la interacción AD en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i> .	166
<i>Tabla IV-48 Valores numéricos de A_1 en la interacción AB en el ABS de alta viscosidad (P2HE).</i>	168
<i>Tabla IV-49 Valores numéricos de A_1 para el factor B en el material de alta viscosidad (P2HE).</i>	169
<i>Tabla IV-50 Valores numéricos de D_1 en la interacción BD en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i> .	171
<i>Tabla IV-51 Valores numéricos de D_1 en la interacción AD en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i> .	172
<i>Tabla IV-52 Valores numéricos de D_1 en la interacción AB en el material de alta viscosidad (P2HE).</i>	175
<i>Tabla IV-53 Valores numéricos de D_1 para el factor B en el material de alta viscosidad (P2HE).</i>	175
<i>Tabla IV-54 Valores numéricos de η_0 para el factor A en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i>	178

<i>Tabla IV-55 Valores numéricos de η_0 en la interacción BC en el material de baja viscosidad (P2MAT)...</i>	180
<i>Tabla IV-56 Valores numéricos de η_0 para el factor A en el material de alta viscosidad (P2HE).</i>	180
<i>Tabla IV-57 Valores numéricos de τ en la interacción BD en el ABS de baja viscosidad (P2MAT).....</i>	183
<i>Tabla IV-58 Valores numéricos de τ para el factor C en el ABS de baja viscosidad (P2MAT).</i>	183
<i>Tabla IV-59 Valores numéricos de τ en la interacción BC en el material de alta viscosidad (P2HE).....</i>	185
<i>Tabla IV-60 Valores numéricos de τ en la interacción AD en el material de alta viscosidad (P2HE).</i>	186
<i>Tabla IV-61 Valores numéricos de n para el factor C en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i>	188
<i>Tabla IV-62 Valores numéricos de n para el factor A en el material de baja viscosidad (P2MAT).</i>	188
<i>Tabla IV-63 Valores numéricos de n en la interacción BD en el material de baja viscosidad (P2MAT)...</i>	189
<i>Tabla IV-64 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.</i>	194
<i>Tabla IV-65 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.</i>	194
<i>Tabla IV-66 Comparación de la viscosidad de P2MAT con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.</i>	195
<i>Tabla IV-67 Comparación de la viscosidad de Repsol A342 con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras un ciclo de procesado.</i>	195
<i>Tabla IV-68 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado.</i>	196
<i>Tabla IV-69 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado.</i>	196
<i>Tabla IV-70 Comparación de la viscosidad de P2HE con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado</i>	197
<i>Tabla IV-71 Comparación de la viscosidad de Repsol A164 con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras un ciclo de procesado.</i>	197
<i>Tabla IV-72 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.</i>	198

<i>Tabla IV-73 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.</i>	198
<i>Tabla IV-74 Comparación de la viscosidad de P2MAT con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.</i>	199
<i>Tabla IV-75 Comparación de la viscosidad de Repsol A342 con el modelo para polímeros de ABS de inyección tras dos ciclos de procesado.</i>	199
<i>Tabla IV-76 Valores de los parámetros dependientes para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.</i>	200
<i>Tabla IV-77 Valores de viscosidad del modelo para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.</i>	200
<i>Tabla IV-78 Comparación de la viscosidad de P2HE con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.</i>	201
<i>Tabla IV-79 Comparación de la viscosidad de Repsol A164 con el modelo para polímeros de ABS de extrusión tras dos ciclos de procesado.</i>	201
<i>Tabla IV-80 Valores de M para algunos polímeros de ABS estudiados</i>	204
<i>Tabla IV-81 Cálculo de error del modelo utilizando Cross-WLF simplificado e hipótesis</i>	209
<i>Tabla IV-82 Cálculo de error del modelo utilizando Cross-WLF e hipótesis</i>	210