

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
MONTERREY

CAMPUS MONTERREY
DIVISION DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA



RECICLADO DE ABS (ACRILONITRILO BUTADIENO ESTIRENO)

T E S I S

Presentada como requisito parcial para obtener el
Grado Académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA DE MATERIALES

Por:

SAUL FRANCO BALDERAS

MONTERREY, N.L.

JUNIO DE 2003

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE
MONTERREY

CAMPUS MONTERREY
DIVISION DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA



RECICLADO DE ABS (ACRILONITRILLO BUTADIENO ESTIRENO)

T E S I S

Presentada como requisito parcial para obtener el

Grado Académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD EN INGENIERIA DE MATERIALES

Por:

SAUL FRANCO BALDERAS

MONTERREY, N.L.

JUNIO DE 2003

ABSTRACT

This work is a basic study of recycling technology, application the algorithms for prediction the properties to stable state. A characterization mechanical and rheology of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) recycled is presented. Prediction of the properties of mixtures virgin and reprocessed ABS with injection molding as a function of processing cycles analyzed effect of the virgin material and velocity of screw. The yellowness index and Izod impact are the most sensitive properties to the addition of regrind. The How properties measured by oscillatory rheology were also within the experimental error. The temperature dependence has consistent behavior of the materials was they. were molded with and without regrind.

DEDICATORIA

A mis padres

Sofía Balderas e Isidro Franco

Porque en los momentos difíciles siempre están ustedes y con su apoyo aprendí a no rendirme y tener siempre fe.

Quiero darles las gracias por enseñarme los valores que hoy mantienen unida nuestra familia y nos anima a lograr nuestros sueños.

Gracias por elegirme como hijo, me siento orgulloso de ustedes y muy feliz que sean parte de mi sueño.

A mis hermanos

Xochitl y Horacio

Porque ustedes son las dos personas en las que siempre pienso cuando busco un amigo.

Porque dejarme compartir los mismos sueños.

Gracias porque ustedes siempre son ejemplo para mí.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada por las facilidades para la realización de la tesis, así como a las siguientes personas

M. C. Isaura Yáñez

Gracias por compartir su experiencia y conocimiento para la realización del proyecto.

Dr. Jaime Bonilla

Agradezco haberme mostrado como se aplica la reología al procesamiento de plásticos, así como todos sus comentarios siempre muy acertados.

Dr. Oliverio Rodríguez

Por haberme invitado a realizar el proyecto de tesis en CIQA.

A CIOA, donde encontré amigos que siempre me apoyaron y son parte de mi formación.

A mis profesores del ITESM-CEM quienes con su dedicación me ayudaron a conocer el mundo de la Ingeniería de Materiales

TABLA DE CONTENIDO

ABSTRACT.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
TABLA DE CONTENIDOS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xiv
CAPITULO	
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES.....	2
A. Generalidades de Polímeros.....	2
B. Polímeros de Ingeniería.....	4
C. Generalidades del ABS.....	4
D. Polimerización del ABS.....	5
E. Aplicaciones.....	6
F. Moldeo por Inyección de ABS.....	7
G. Efecto de las Condiciones de Inyección sobre Propiedades.....	11
H. Reciclado de ABS.....	12
I. Efecto del Reciclado.....	14
J. Teoría del Reciclado.....	15
K. Resistencia al Impacto.....	23

M. Reología.....	25
N. Modelos de la Estructura del ABS.....	40
III. OBJETIVOS	42
IV. HIPÓTESIS	43
V. DESARROLLO EXPERIMENTAL	44
A. Preparación de Probetas.....	44
B. Aplicación de Algoritmos al Cambio de las Propiedades Mecánicas y Reológicas.....	48
C. Resistencia a la Tensión.....	51
D. Resistencia al Impacto (Izod)	52
E. Índice de Amarillamiento	53
F. Reometría Oscilatoria	53
G. Cromatografía de Permeación en Gel.....	58
H. Espectroscopia de Infrarrojo.....	59
I. Análisis con Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	59
J. Análisis de la Morfología	60
VI. RESULTADOS	61
A. Metodología para la aplicación de los algoritmos	61
B. Resistencia a la Tensión.....	62
C. Resistencia al Impacto	64
D. Análisis del Índice de amarillamiento	69
E. Reología	73

F. Caracterización de Polímeros por Espectroscopía de Infrarrojo.....	78
G. Espectro de Infrarrojo.....	78
H. Calorimetría Diferencial de Barrido.....	82
I. Morfología.....	82
VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	84
BIBLIOGRAFÍA.....	86
ANEXOS.....	89

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Fig. 2. 1. Esquema de homopolímero.	2
Fig. 2.2. Disposición de la estructura molecular de los polímeros.	3
Fig. 2.3 Estructura del ABS.	5
Fig. 2. 4 Rutas alternativas para la obtención de resinas ABS.	6
Fig. 2.5 Principales partes de una máquina de inyección.	8
Fig. 2. 6 Cierre del molde e inicio de la inyección.	9
Fig. 2. 7 Inyección del material hacia el molde.	9
Fig. 2. 8 Aplicación de la presión de sostenimiento	10
Fig. 2. 9 Plastificación del material	10
Fig. 2. 10 Enfriamiento y extracción de la pieza.	10
Fig. 2.11 Diagrama de un proceso de reciclado primario, donde: Mo: Resina virgen; Mm: Mezcla de material que entra al proceso; Mp: Material que sale del proceso; Mr: Material reprocesado.	17
Fig. 2. 12 Paso simple de deformación de corte.	26
Fig. 2. 13 Representación de la curva maestra para el módulo de relajación de esfuerzos de corte para soluciones concentradas y polímeros fundidos.	28
Fig. 2. 14 Representación de la curva maestra para el módulo de almacenamiento y pérdida.	29
Fig. 2. 15 Relación de las ondas de esfuerzo y deformación durante la oscilación.	30
Fig. 2. 16 Flujo dinámico oscilatorio	31
Fig. 2. 17 Modelo de estructura de células construido por partículas de hule, Münstedt (1981).	40
Fig. 2. 18 Modelo de estructura construida por unión entre el injerto de SAN de las partículas de hule.	41
Fig. 5. 1 Probetas estándar (ASTM)	45
Fig. 5. 2 Metodología de obtención de probetas.....	48

Fig. 5. 3 Distribución del material en el tiempo para un ciclo de inyección. Se observa el comportamiento exponencial.	40
Fig. 5. 4 Composición de material que entra a cada ciclo de inyección. Se observa que se compone de la suma de materiales con distinto historial térmico.	50
Fig. 5. 5 Barrido de amplitud a baja frecuencia para elegir la separación entre los platos paralelos y localizar la zona viscoelástica lineal.	54
Fig. 5. 6 Barrido de amplitud a alta frecuencia, para localizar zona viscoelástica lineal y probar estar dentro de la capacidad del reómetro.	57
Fig. 5. 7 Respuesta al barrido de frecuencia aplicando una deformación constante del 5%.	58
Fig. 6. 1 Aplicación de algoritmos para determinar el efecto del contenido de material virgen.	62
Fig. 6. 2 Efecto del % de material virgen en la fracción retenida del módulo de Young.	63
Fig. 6. 3 Efecto de la velocidad del tornillo en la fracción retenida del módulo de Young.	63
Fig. 6. 4 Efecto del contenido de material virgen en la fracción de resistencia a la cedencia retenida.	64
Fig. 6. 5 Efecto de la velocidad del tornillo en la fracción de resistencia a la cedencia retenida.	64
Fig. 6. 6 Disminución lineal de la resistencia al impacto para v0r55, con ajuste lineal.	65
Fig. 6. 7 Resistencia en estado estable experimental para v30r55.	66
Fig. 6. 8 Resistencia en estado estable experimental para v70r55.	66
Fig. 6. 9 Efecto del material virgen en el factor de propiedad retenida (x)	67
Fig. 6. 10 Valores experimentales y calculados del índice de amarillamiento para los primeros ciclos de reciclado.	67
Fig. 6. 11 Efecto del material virgen en la resistencia al impacto en estado estable.	68
Fig. 6. 12 Efecto de la velocidad del tornillo en la fracción retenida de la resistencia al impacto.	68

lineal a los valores experimentales.	69
Fig. 6. 14 Aumento lineal del índice de amarillamiento para v0r55.	70
Fig. 6. 15 Valor a estado estable experimental para v30r55.	70
Fig. 6. 16 Valor a estado estable experimental para v70r55.	71
Fig. 6. 17 Efecto del material virgen en la fracción que se retiene del índice de amarillamiento.	71
Fig. 6. 18 Valores experimentales y calculados del índice de amarillamiento para los primeros ciclos.	72
Fig. 6. 19 Efecto del material virgen en el valor estable del índice de amarillamiento.	72
Fig. 6. 20 Efecto del material virgen en la dependencia de la temperatura en el valor de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.	74
Fig. 6. 21 Efecto del número de la velocidad del tornillo en la dependencia de la temperatura en el valor de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v0r55 y 10v0r90.	74
Fig. 6. 22 Efecto del material virgen en la dependencia de la temperatura en el valor del módulo de almacenamiento de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.	75
Fig. 6. 23 Efecto del número de la velocidad del tornillo en la dependencia de la temperatura en el valor del módulo de almacenamiento de 1v0r55, 8v0r55 y 10v0r90.	75
Fig. 6. 24 Efecto del material virgen en los factores de cambio de superposición ($200 - C$ temperatura de referencia) contra $1/T$	77
Fig. 6. 25 Efecto del número de revoluciones en los factores de cambio de superposición ($200 - C$ temperatura de referencia) contra $1/T$	77
Fig. 6. 26 Espectros de Infrarrojo para las muestras 10v30r55, 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55.	80
Fig. 6. 27 Fracción de cambio en la Absorbancia de IR para las muestras 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55 y 10v30r55.	81
Fig. 6. 28 Fracción de cambio en la Absorbancia de IR para las muestras 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55 y 10v30r55.	81

Fig. A. 1 Efecto del material virgen en el desplazamiento a la derecha de la frecuencia de cruce a 180° C.	90
Fig. A. 2 % de material retenido en cada tamiz para la mezcla mv30.....	91
Fig. A. 3 % de material retenido en cada tamiz para la mezcla mv70.....	92
Fig. A. 4 Efecto del material virgen en el desplazamiento a la derecha de la frecuencia de cruce, a 180° C.	101
Fig. A. 5 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el desplazamiento a la derecha de la frecuencia de cruce a 180° C.	101
Fig. A. 6 Efecto del material virgen en el cambio del módulo de almacenamiento en el punto de cruce, a 180° C.	101
Fig. A. 7 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el cambio del módulo de almacenamiento en el punto de cruce, a 180° C.	102
Fig. A. 8 Efecto del material virgen en la pérdida de la viscosidad compleja en el punto de cruce, a 180° C.	102
Fig. A. 9 Efecto del número de revoluciones del tornillo en la pérdida de la viscosidad compleja en el punto de cruce, a 180° C.	103
Fig. A. 10 Efecto del material virgen en el intervalo de frecuencia entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.	103
Fig. A. 11 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el intervalo de frecuencia entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.	104
Fig. A. 12 Efecto del material virgen en el intervalo del módulo de almacenamiento entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.	104
Fig. A. 13 Efecto del número de revoluciones en el intervalo del módulo de almacenamiento entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.	105
Fig. A. 14 Efecto del material virgen en el intervalo del viscosidad compleja entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.	105
Fig. A. 15 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el intervalo del viscosidad compleja entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.	106
Fig. A. 16 Efecto del material virgen en la curva maestra de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.	107

Fig. A. 17 Efecto del material virgen en la curva maestra de almacenamiento de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.	107
Fig. A. 18 Efecto del material virgen en la curva maestra de $\tan \delta$ de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.	107
Fig. A. 19 Efecto del material virgen en la curva maestra de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v30r55 y 10v0r90.	108
Fig. A. 20 Efecto del material virgen en la curva maestra del módulo de almacenamiento de 1v0r55, 8v30r55 y 10v0r90.	108
Fig. A. 21 Efecto del material virgen en la curva maestra de $\tan \delta$ de 1v0r55, 8v30r55 y 10v0r90.	109

CONTENIDO

Tabla 2.1 Condiciones de operación recomendadas por algunos autores.....	11
Tabla 2.2 Condiciones de Moldeo por Inyección para lograr propiedades específicas en las piezas. Fuente: Pillichody (1990).....	12
Tabla 2.3 Efectos del uso de reciclado en los resultados de algunas propiedades físicas y químicas.....	16
Tabla 2.4 Propiedades Típicas y sus Algoritmos de Reciclado Propuestos.	19
Tabla 5.1 Especificaciones de la resina ABS Cyclac GPT 5500 de GE Plastics.	44
Tabla 5.2 Condiciones de procesamiento del proveedor y usadas en planta piloto.....	46
Tabla 5.3 Diseño de experimentos.....	46
Tabla 5.4 Identificación de muestras para analizar la influencia de la cantidad de material virgen.	47
Tabla 5.5 Identificación de muestras para analizar la influencia de la velocidad de tornillo.....	47
Tabla 5.6 Composición del historial térmico en mezcla lineal con 70 % de material virgen.	50
Tabla 5.7 Composición del historial térmico en mezcla lineal con 30% de material virgen.	51
Tabla 5.8 Composición del historial térmico en mezcla lineal con 0% de material virgen.	51
Tabla 6.1 Cambios en el material sólido que se extrae de 1 gramo de muestra durante el reciclado y cantidad de materia soluble y no soluble para el material sólido de cada muestra	50
Tabla 6.2 Efecto del material virgen en los valores estandarizados de la absorbancia en el análisis de espectro de infrarrojo.	51
Tabla 6.3 Resultados de Tg para la mezcla mv0 y 10mv30.	51
Tabla A.1 Análisis de tamización de la mezcla mv0.....	90
Tabla A.2 Análisis de tamización de la mezcla mv30.....	90

Tabla A.1 Datos de la resistencia a la tensión con 0% de material virgen (v0r55).	91
Tabla A.4 Barrido de amplitud para 10v0r55, 0.1 Hz, 230° C y distancia de platos paralelos de 0.7 mm.	92
Tabla A.5 Barrido de amplitud para 10v0r90, 0.1 Hz, 230° C y distancia de platos paralelos de 0.6 mm.	93
Tabla A.6 Barrido de amplitud para la muestra 1v0r55, 0.1 Hz, a 170° C, 0.7 mm distancia entre platos paralelos.	94
Tabla A.7 Barrido de amplitud para la muestra 1v0r55, 0.1 Hz, a 170° C, 0.6 mm distancia entre platos paralelos.	95
Tabla A.8 Barrido de amplitud de 10v0r90 a 50 Hz, 240° C y 0.65 mm de distancia entre platos paralelos.	96
Tabla A.9 Barrido de amplitud de 1v0r55 a 50 Hz, 180° C y 0.65 mm de distancia entre platos paralelos.	96
Tabla A.10 Datos de la resistencia a la tensión con 0% de material virgen (v0r55).	97
Tabla A.11 Datos de la resistencia a la tensión con 30% de material virgen (v30r55).	97
Tabla A.12 Datos de resistencia a la tensión con 70% de material virgen (v70r55).	98
Tabla A.13 Datos de resistencia a la tensión con 40rpm y 0% de material virgen, (v0r40).	98
Tabla A.14 Datos de resistencia a la tensión con 90rpm y 0% de material virgen, (v0r90).	98
Tabla A.15 Resultados reales y calculados de la resistencia al impacto variando la cantidad de material virgen, los datos están en lb pie/ pulg.	99
Tabla A.16 Resultados reales y calculados de la resistencia al impacto variando las revoluciones del tornillo, los datos están en lb pie/ pulg.	99
Tabla A.17 Resultados reales y calculados del Índice de Amarillamiento variando la cantidad de material virgen.	100

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN*¹

Alrededor de 1983 el consumo volumétrico de polímeros excede al de los materiales ferrosos. La baja cantidad de energía, por unidad de volumen, que se requiere para obtener los polímeros a partir de los recursos naturales hace que éstos continuamente sustituyan a los metales. Por ejemplo, el consumo de energía para la elaboración del ABS es menor a un tercio del consumo en la fundición de aluminio y menos de la mitad del acero. Progelhof et al (1993).

Actualmente los problemas que hay con el medio ambiente: el calentamiento global, la polución, la lluvia ácida, la destrucción de la capa de ozono, obliga a reglamentar el destino y uso de nuestros desechos. Es tema de actualidad hacer uso más eficiente de los residuos de la producción, evitando destinar al medio ambiente materiales que pueden ser reprocesados.

En moldeo por inyección de plásticos se genera cierta cantidad de desechos en función de la eficiencia de la operación, el volumen puede variar. Sin embargo, en algunos casos puede llegar a ser hasta el 50 % del peso del producto terminado. Son materiales que resultan durante el cambio de corridas, limpieza de las piezas, piezas rechazadas, etc. Este desecho puede ser reprocesado en cierta proporción, para otras aplicaciones, lo cuál es una práctica común. Este material de desecho se conoce comúnmente como "remolido" o "reprocesado". En el caso del ABS se recomienda utilizar un nivel máximo de 20% de remolido o reprocesado, aunque generalmente la industria integra este material hasta en un 30%. Pagel (1989).

El utilizar materiales similares reprocesados con un mínimo de contaminación es llamado reciclado primario, bajo este proceso pueden suceder cambios en las propiedades de la pieza producida. El poder describir los principales factores que producen cambios en las propiedades mecánicas del ABS es de utilidad, porque con un buen manejo se puede utilizar material reciclado para fabricar piezas con buenas propiedades mecánicas. La utilización de este material "remolido" puede introducir una serie de cambios que pueden ser analizados mediante una caracterización mecánica, reológica, morfológica, etc. Se pueden cuantificar los cambios y ajustar algoritmos de reciclado que permitan al procesador tratar de predecir las propiedades de las piezas fabricadas mediante moldeo por inyección.

*1 Esta tesis sigue el estilo de la publicación, Polymer Engineering and Science.

CAPITULO II. ANTECEDENTES

A. Generalidades de Polímeros

Se le da el nombre de macromolécula o polímero a cualquier sustancia natural o sintética que posee un alto peso molecular, comúnmente superior a 10.000. Etimológicamente la palabra polímero está constituida por las raíces griegas "poli" que significa muchos y "mero", que significa parte; es decir que los polímeros están formados por la unión repetida de moléculas más pequeñas llamadas monómeros; esta unión tiene lugar mediante una reacción de polimerización, Angulo (1994).

Las reacciones de polimerización pueden ser de dos tipos: por adición y condensación. Los polímeros de adición se forman a partir de monómeros que poseen por lo menos, un doble enlace entre dos átomos de carbono; en estos polímeros la unidad estructural tiene la misma composición que el monómero, excepto el doble enlace que ha desaparecido. La reacción tiene lugar al crearse centros activos durante la etapa de iniciación de la reacción, se adicionan, por apertura de los dobles enlaces, moléculas de monómero durante la etapa de propagación. La reacción en cadena finaliza en la etapa de terminación, por interacción entre macro centros activos. Los polímeros de condensación se forman a partir de monómeros que poseen, por los menos, dos grupos funcionales, de igual o de distinta naturaleza química. La condensación transcurre mediante la reacción de estos grupos funcionales, lo mismo que ocurre en las moléculas orgánicas pequeñas. En ellas hay separación de una molécula pequeña, como por ejemplo, agua por la reacción de dos grupos terminales. Como consecuencia de estas reacciones, la unidad estructural difiere de la de los monómeros, Uribe et al. (1980). Los materiales poliméricos que contienen una sola unidad estructural se llaman homopolímeros, Fig. 2. 1.



Fig. 2. 1. Esquema de homopolímero.

Las reacciones de polimerización que se realizan con dos o más monómeros químicamente distintos dan lugar a los copolímeros, estas combinaciones de monómeros se llevan a cabo para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Al variar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van cambiando también, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida, Ureta (1996). Las propiedades

no solo cambian al variar el origen de los monómeros, sino también al cambiar la posición dentro de las cadenas, así las unidades estructurales pueden disponerse de diferentes formas como lo muestra la Fig. 2.2.

Existen diferentes términos usados en la industria de polímeros, los cuales corresponden a diferentes modos de clasificación y, en general, destacan algunas características especiales del material. Los polímeros pueden clasificarse de la siguiente manera. Angulo (1994):

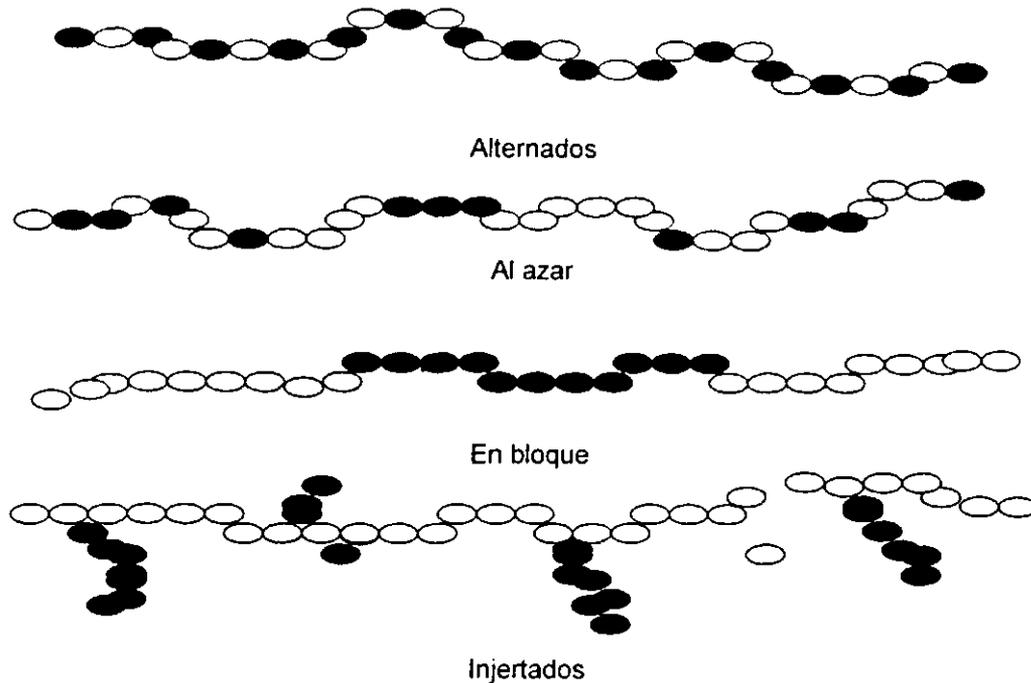


Fig. 2.2. Disposición de la estructura molecular de los polímeros.

En función de su origen: **Naturales**, son aquellos que se encuentran en los reinos vegetal, animal y mineral, así como productos derivados de ellos; **Sintéticos**, son todos aquellos producidos por métodos de síntesis (métodos artificiales) y por lo general son derivados del petróleo. **De acuerdo a su comportamiento termo-mecánico:** **Termoplásticos**, se pueden fundir repetidas veces por efecto de la temperatura y, por lo tanto, pueden ser reprocesados, lo que permite darles forma una y otra vez; **Termofijos**, no pueden ser transformados mediante la aplicación de calor, ya que están constituidos por estructuras reticulares que no funden; **Elastómeros**, son aquellos materiales que presentan elasticidad y flexibilidad a temperatura ambiente. **En cuanto a su composición química:** **Poliiolefinas:** Polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutadieno (PB), etc.; **Polímeros de cloruro de vinilo:** Policloruro de Vinilo (PVC), Policloruro de vinilideno (PDVC); **Polímeros de estireno:** Poliestireno (PS), polibutadieno-estireno (SBR o HIPS), **poliacrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), etc.;** **Polímeros fluorados:**

Polietileno de alto densidad (PEAD), polipropileno (PP), politetrafluoro-etileno (PTFE), policlorotrifluoro-etileno (PCTFE), etc.; **Heteropolímeros:** Poliamidas (PA), poli óxido de metileno (POM), policarbonatos (PC), etc. **De acuerdo a la relación volumen de producción-costo:** **Polímeros de alto consumo,** son los polímeros básicos, también denominados "commodities", de gran volumen de consumo y de precio bajo; como principales exponentes de este grupo se encuentran: el polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo); **Polímeros de ingeniería,** este término es aplicado a materiales en los cuales, su precio esta usualmente asociado con una producción relativamente baja, su destacado balance de propiedades les permite competir exitosamente con otros materiales (metales o cerámicas) en aplicaciones de ingeniería. Los plásticos de ingeniería más ampliamente utilizados son: poliacetales, poliamidas, policarbonato, poliésteres, polióxido de fenileno, polímeros de especialidad; **Polímeros de Especialidad,** existen además un grupo de resinas de bajo volumen de producción, con importantes nichos de mercado debido a que ofrecen algunas propiedades sobresalientes tales como: propiedades de superficie, optoelectrónicas, conductividad eléctrica, etc. Materiales como: polisulfonas, poliéster éter cetona (PEEK), poliésteramidas, politetrafluoroetileno (TEFLON), etc.

B. Polímeros de Ingeniería

El ABS es un plástico de ingeniería, se considera un termoplástico que al ser transformados, mantienen su estabilidad dimensional y sus propiedades mecánicas por encima de 100°C y por debajo de los 0°C; se utilizan en sustitución de otros materiales clásicos como la madera, el vidrio, el acero, la cerámica, etc., y en diferentes aplicaciones. Esta definición incluye Poliésteres, poliacetales, poliamidas, poliamidas, policarbonatos, polisulfonas y poliéteres. Los principales usos, más del 70%, se encuentran en las áreas de electricidad, electrónica, aeronáutica, transporte y maquinaria industrial, SEMIP (1988).

C. Generalidades del ABS

Materiales plásticos basados en acrilonitrilo, butadieno y estireno son introducidos a finales de los años cuarentas. Eran mezclas mecánicas de copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN) con hule neopreno- butadieno (NBR), usados para la fabricación de tubos, pero la demanda decayó debido a dificultades para su procesamiento, así como por presentar pobre estabilidad de color y resistencia al impacto a bajas temperaturas. Años después se investiga para mejorar el injerto de la fase elastomérica de butadieno con la parte rígida de estireno-acrilonitrilo, Pillichody (1990). Desde hace tres décadas es uno de los polímeros modificados con hule más comercializados, Aoki (1987). El ABS, está formado por tres monómeros acrilonitrilo, butadieno y estireno, y su nombre común proviene de la primera letra de cada uno de esos monómeros, Pillichody (1990). Es un terpolímero de los más importantes, utilizado en muchas aplicaciones de termoplásticos

de rigidez y poca tenacidad. El ABS es un plástico de alta rigidez dimensional y buena procesabilidad. Anh, et al. (2000). Consiste en una fase continua de estireno-acrilonitrilo (SAN), con una fase dispersa de butadieno (fase elastomérica) en forma de partículas esféricas Aoki (1981). El ASTM D1788 define al ABS como un plástico que contiene una cantidad mayor 13% de acrilonitrilo, 5% de butadieno y 15% de estireno, la composición comercial de ABS está en el intervalo de 15 a 30% de acrilonitrilo, 5 a 30% de butadieno y 45 a 75% de estireno. Variaciones en la composición, peso molecular y morfología de la fase elastomérica, producen un amplio intervalo de propiedades en el ABS. Pillichody (1990).

La estructura del ABS se puede observar en la Fig. 2.3. En éste cada uno de los monómeros contribuye a mantener un balance en las propiedades finales. El acrilonitrilo es un material que les proporciona resistencia química, resistencia a la fatiga, dureza, rigidez y resistencia a fundirse. El estireno fácil procesamiento (flujo), brillo, dureza y rigidez. El butadieno es un material elastomérico que proporciona ductilidad a bajas temperaturas, resistencia al impacto, resistencia a fundirse, Pillichody (1990).

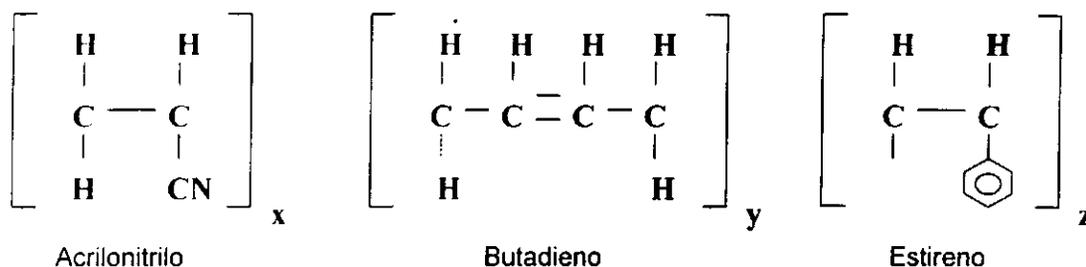


Fig. 2.3 Estructura del ABS.

D. Polimerización del ABS

Existen varios procesos para la producción de ABS que tienen como principio dispersar las fases rígida y flexible entre sí. Los más utilizados son la mezcla de polímeros, copolimerización de tipo injerto y terpolimerización simultánea. En la actualidad, aunque el más conocido es la copolimerización por injerto mediante el proceso de emulsión, todos los métodos pueden ser utilizados para lograr grados de ABS con óptimas propiedades para su mejor desempeño; tanto los procedimientos de manufactura como las formulaciones son de carácter confidencial, Margolis (1985). SEMIP (1988) presenta un diagrama de las diferentes alternativas para la obtención de resinas ABS en la Fig. 2.4.

Mezcla de polímeros. Consiste en mezclar mecánicamente un copolímero de SAN (Estireno-Acrilonitrilo) para dispersarlo en una fase elastomérica de hule butadieno-acrilonitrilo. La mezcla contiene de 60 a 70 partes de SAN con 40 a 30 partes de hule

El dióxido de acrilonitrilo, es un copolímero que se utiliza para obtener las propiedades que se deseen obtener. Con este método se obtiene un producto con tamaño de partículas pequeñas lográndose buenas propiedades mecánicas y adecuado para aplicaciones donde se requiera apariencia y resistencia a sustancias químicas.

Copolimerización de injerto. Este método presenta una compatibilidad mucho mejor y una distribución más homogénea entre las fases. Se obtiene por polimerización en emulsión de SAN en presencia de polibutadieno, o bien del copolímero de butadieno-acrilonitrilo. El material resultante es un injerto de SAN en la cadena principal del polibutadieno en forma de látex. El proceso de emulsión es adecuado para fabricar ABS's de alto brillo, excelente impacto, fluidez, altos módulos y resistencia a la tensión.

Terpolimerización simultánea. La terpolimerización simultánea (mezcla directa de monómeros) no proporciona la resistencia al impacto y tenacidad que se obtiene por cualquiera de los dos procesos antes mencionados.

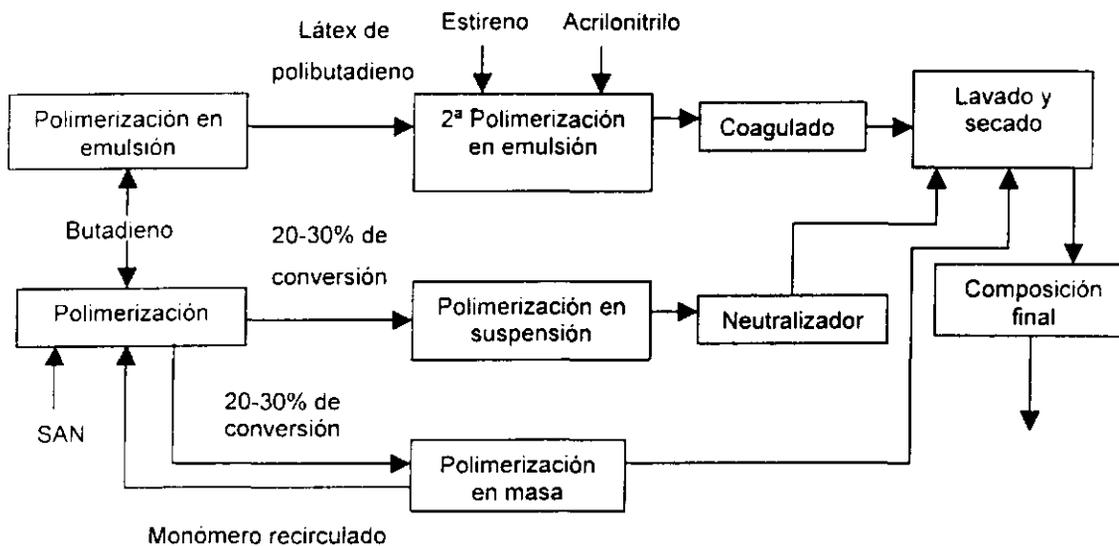


Fig. 2. 4 Rutas alternativas para la obtención de resinas ABS.

Las formulaciones de ABS comerciales están disponibles con estabilizadores y pueden variar en el uso de lubricantes, estabilizadores, plastificantes, aditivos y pigmentos. Las resinas están disponibles en grados para inyección, extrusión, alto flujo, transparentes, espumados, con fibra de vidrio, galvanizados, con retardantes de flama, distintas capacidades de brillo, mezclas con PVC y policarbonato, etc., Pillichody (1990).

E. Aplicaciones

El ABS tiene un amplio intervalo de aplicaciones en dispositivos médicos, cosméticos, electrodomésticos, automóviles y construcción. La aplicación típica son los

electrodomésticos, piezas para el automóvil, las puertas de microondas, aspiradoras, herramientas, y una gran cantidad de piezas en refrigeradores y otros más. En la industria automotriz, se usa mucho por la facilidad para ser decorado, puede ser liso o grabado, cubierto con vinil, pintado, metalizado al vacío, recubierto, cromado, etc. Tiene excelente adhesión al chapeado, bajo coeficiente de expansión, alta resistencia al calor lo que permite pasar severas pruebas de resistencia a ciclos térmicos. Las aplicaciones típicas son tableros, retrovisores, tapones de ruedas, paneles interiores y decorativos, parrillas, defensas, etc. En la construcción se utiliza para drenajes, baños y ventilación, como alcantarillas, tubos, ventiladores y accesorios. Su uso en la industria de la construcción se reduce por el costo diferencial con el PVC y razones tecnológicas. En consumibles electrónicos se utiliza para propósitos generales como cubiertas y consolas para equipos de telecomunicación y aparatos electrónicos que requieren de efecto retardante a la flama. Pillichody (1990).

F. Moldeo por Inyección de ABS

Los terpolímeros de ABS se procesan relativamente fáciles y pueden transformarse en piezas muy complejas. Comparado con la mayoría de los termoplásticos, el ABS requiere mucho menores temperaturas de procesamiento y es menos sensible a las condiciones de procesamiento. Sánchez et al. (1989). El ABS empieza a fundir alrededor de los 177°C y arriba de los 280°C, se descompone por depolimerización y reacciones de oxidación. Margolis (1985). El ABS puede ser procesado por moldeo por inyección, extrusión, soplado o laminado. Sin embargo el moldeo por inyección y extrusión abarcan el 93% del ABS usado. Procesos secundarios incluyen termoformado, galvanizado, laminación de películas, soldadura ultrasónica y también pueden ser formados en frío, lo que no está muy extendido. Pillichody (1990). El moldeo por inyección es uno de los procesos de transformación de plásticos más utilizados. Consiste en la inyección cíclica de una resina fundida al interior de una cavidad bajo presión, Progelhof et al (1993).

I. Ventajas y desventajas del moldeo por inyección

Algunas de las ventajas del moldeo por inyección, que han permitido que este proceso de transformación sea uno de los más utilizados son:

- Las piezas se producen a altas velocidades.
- Se alcanzan altos volúmenes de producción.
- El costo de mano de obra por unidad es relativamente bajo.
- El proceso es altamente adaptable a la automatización.
- Las piezas requieren poco o ningún acabado.
- Para muchas formas específicas este proceso es el más económico.
- Puede mantenerse una buena tolerancia dimensional.
- Pueden moldearse piezas con inserciones metálicas y no metálicas.

Sin embargo el moldeo por inyección también tiene algunas limitaciones como:

- El costo de los moldes es alto.
- El costo del equipo auxiliar (tolvas dosificadoras, secadores, etc.) es alto.
- Es un proceso susceptible a los rendimientos del operario.
- La calidad es difícil de determinar inmediatamente.
- La falta de conocimiento de las bases del proceso puede originar problemas.

2. Partes de una máquina de inyección.

Las principales partes de una máquina de inyección se pueden agrupar en las siguientes unidades, Fig. 2.5:

Unidad de fijación del molde o unidad de cierre. Consta de los dispositivos necesarios para la colocación, accionamiento y funcionamiento de las dos mitades del molde.

Unidad de inyección. Comprende la parte de la máquina necesaria para la carga, plastificación (fusión) e inyección del plástico.

Unidad de potencia. Comprende las partes de la máquina para transformar y suministrar la fuerza motriz a las unidades de inyección y de cierre.

Unidad de control. Es necesaria para que el proceso de la máquina se realice de una forma predeterminada y pueda variarse a voluntad, si fuera preciso. El sistema de control está ligado íntimamente al de potencia, a través del cual las distintas señales se convierten en movimientos de las unidades de inyección y cierre.

Cada una de estas partes son responsables de un cierto número de funciones, que pueden mezclarse tanto como lo requiera el proceso de inyección.

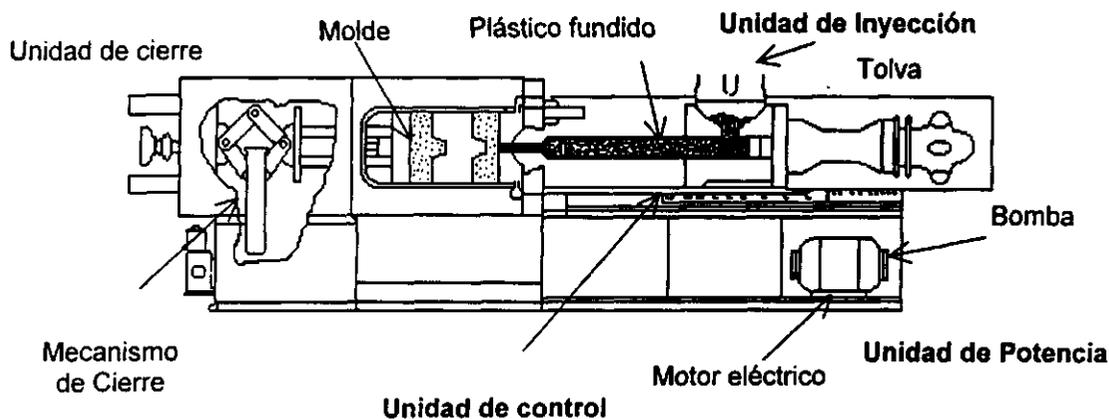


Fig. 2.5 Principales partes de una máquina de inyección.

3.1 Ciclo de inyección

El ciclo de inyección es la secuencia de operaciones para la producción de una pieza moldeada y comprende las siguientes etapas: Se cierra el molde vacío mientras se tiene lista la cantidad de material fundido, que se va a inyectar, dentro del barril de la máquina. El molde normalmente se cierra, en varias etapas: primero con alta velocidad y baja presión deteniéndose antes de que hagan contacto las platinas, posteriormente se mueve a baja velocidad y baja presión hasta que hacen contacto las platinas y por último a alta presión hasta alcanzar la fuerza de cierre necesaria para que el molde no se abra durante la inyección. *Fig. 2. 6.*

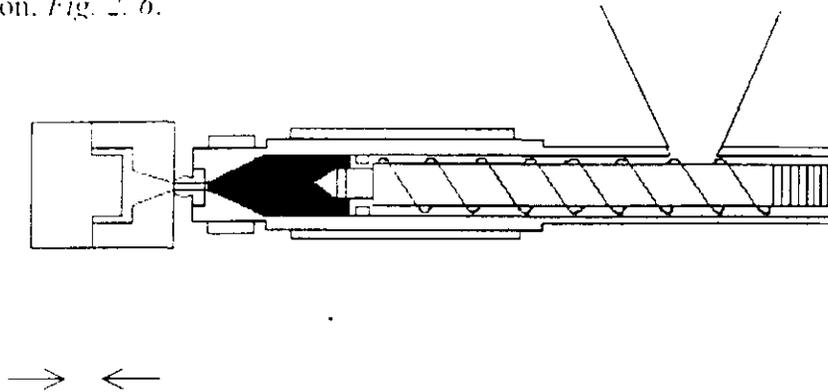


Fig. 2. 6 Cierre del molde e inicio de la inyección.

Se realiza la inyección, inyectándose el material mediante el tornillo, el cual actúa como un pistón (sin girar) forzando el material a pasar a través de la boquilla, hacia las cavidades del molde, con una determinada velocidad y presión de inyección, *Fig. 2. 7.*

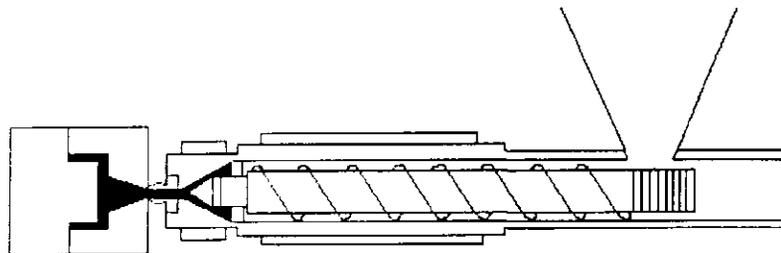


Fig. 2. 7 Inyección del material hacia el molde.

Una vez terminada la inyección, se mantiene la presión sobre el material inyectado en el molde, antes que solidifique, para contrarrestar la contracción de la pieza durante su enfriamiento, esto se conoce como aplicar la presión de sostenimiento o post-presión (también conocida como presión de compactación o de recalque) y normalmente aplica una presión menor a la de inyección. Una vez que comienza a solidificar la pieza, se puede liberar la aplicación de esta presión. *Fig. 2. 8.*

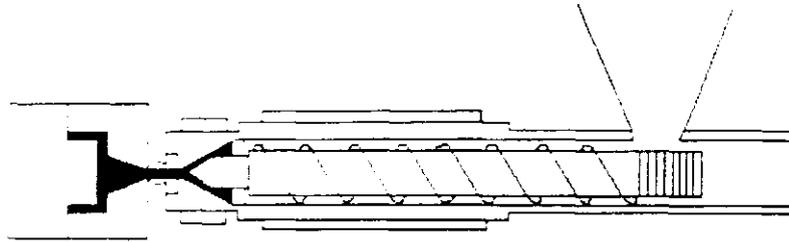


Fig. 2. 8 Aplicación de la presión de sostenimiento

Se inicia el giro del tornillo. Al ir girando va tomando gránulos sólidos de la tolva y los va fundiendo (plastificando) con el calor generado por la fricción al girar el tornillo y por el suministrado por las bandas calefactoras. Posteriormente hace pasar el material fundido a la parte delantera del tornillo por lo que comienza a desarrollarse presión contra la boquilla cerrada provocando que el tornillo se retraiga (se mueva hacia atrás) mientras sigue girando hasta acumular (dosificar) en su parte delantera, la cantidad de material fundido necesaria para la siguiente inyección. Al término de esta dosificación, el material puede descomprimirse retrocediendo ligeramente el tornillo para evitar que el material se tire por la boquilla, antes de ser inyectado, Fig. 2. 9.

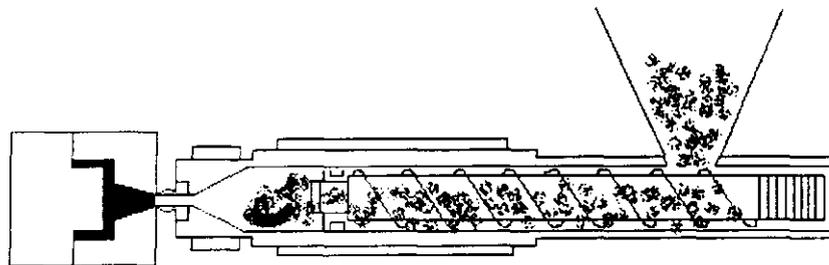


Fig. 2. 9 Plastificación del material

El material dentro del molde continua enfriando, transfiriendo su calor hacia el molde, de donde es disipado por el líquido de enfriamiento, se abren las dos partes del molde y el mecanismo de expulsión extrae la pieza, Fig. 2. 10. Posteriormente el molde cierra de nuevo y el ciclo se repite.

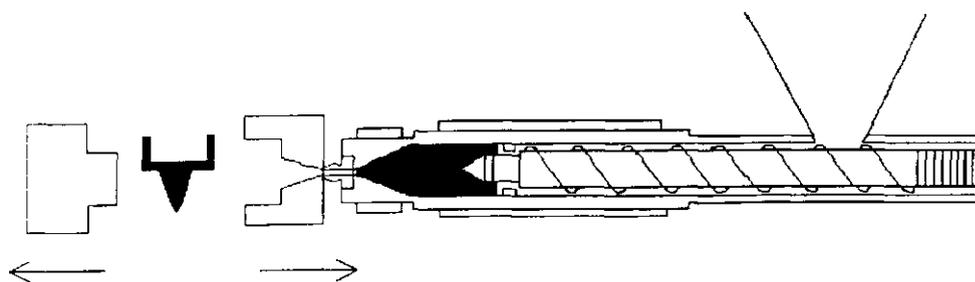


Fig. 2. 10 Enfriamiento y extracción de la pieza.

4. Condiciones de Operación para la Inyección de ABS

Existen diferentes trabajos sobre inyección de ABS y se mencionan a continuación algunas de las condiciones de operación recomendadas para ABS. Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de operación recomendadas por algunos autores.

Parametro	Unidades	Pillichody (1990)	Anh et al. (2000)	Pagel (1989)	Progelhof et al. (1993)
Temperatura de secado	° C	88			
Tiempo de secado	h	2-4			
Temperatura de fundido	° C	177-228	210-220	218	180-240
Temperatura del molde	° C		50	43	
Presión de Inyección	Bar	69-138			
Presión de cierre	kg/cm ²	281-422			
Relación de compresión del tornillo L / D		2:1 3:1 20:1		3:5	

El procesamiento a temperaturas altas puede provocar la degradación térmica del polímero. Esto puede mostrar pobres propiedades de resistencia al impacto y excesivo cambio de color. Es importante balancear la velocidad de inyección, la presión de inyección y tiempo de sostenimiento, ya que puede no terminar de empacar, lo cual provoca demasiada contracción de la pieza; o sobre empacar causando, con el tiempo, daño permanente en el molde, mayores dimensiones de las piezas y esfuerzos internos Pagel (1989).

El ABS es ligeramente higroscópico y debe secarse antes de ser procesado para evitar defectos en la superficie de las piezas terminadas. Estos defectos (tales como marcas plateadas, burbujas, huecos, adelgazamientos, etc.) muestran evidencia de excesiva humedad en el material al momento de procesar. La humedad presente durante el procesamiento no produce un cambio químico permanente o degradación, pero si puede afectar la ductilidad. El objetivo del secado es homogenizar, en todos los gránulos, el nivel de humedad para ser procesado. El buen flujo de aire es necesario para que los gránulos permanezcan el mismo tiempo a la temperatura de secado. Granulados remolidos grandes pueden tomar mucho tiempo para lograr los niveles de secado de los gránulos. Para un mejor secado es importante proteger de la humedad el material a reprocesar y remoler lo más pequeño posible, Pillichody (1990).

G. Efecto de las Condiciones de Inyección sobre Propiedades

Algunos estudios muestran que ciertas propiedades dependen de las condiciones de procesamiento. Generalmente cuando el ABS es moldeado en condiciones de baja temperatura de fundido y baja velocidad de llenado, puede provocarse un alto nivel de

orientación. Por lo tanto, la parte moldeada puede tener un alto grado de anisotropía con diferencias significativas en las pruebas de impacto Izod en dirección de flujo y en dirección transversal. Aumentando la temperatura del fundido cerca del límite superior e incrementando la velocidad de llenado se reduce la anisotropía. La resistencia a la tensión y flexión es también afectada por la orientación, pero el efecto en el desempeño de la pieza no es significativo. Por otra parte, el encogimiento en el molde puede variar dependiendo de la geometría del molde. Por ejemplo, partes con paredes delgadas tienen menos encogimiento que paredes gruesas y mantener altas temperaturas de fundido promueve más el encogimiento que bajas temperaturas Pillichody (1990).

Las condiciones de moldeo pueden variarse para maximizar ciertas propiedades específicas dentro del intervalo de las propiedades del material. Entonces las condiciones de moldeo seleccionadas son un factor muy importante para lograr un aceptable balance en propiedades. Ver Tabla 2.2. Usar un molde caliente y baja presión de sostenimiento contribuye a favorecer las propiedades de la tabla, Pillichody (1990).

Tabla 2.2 Condiciones de Moldeo por Inyección para lograr propiedades específicas en las piezas. Fuente: Pillichody (1990)

Propiedad	Efecto Esperado	Temperatura de Fundido	Velocidad de Inyección
Orientación	Baja	Alta	Rápida
Brillo	Alto	Media	Rápida
Temperatura de Deflexión	Alta	Alta	Rápida
Resistencia al Impacto	Alta	Media	Rápida
Resistencia a la Tensión			
Orientación en dirección del flujo	Alta	Baja	Lenta
Orientación en dirección transversal	Alta	Media	Rápida

H. Reciclado de ABS

1. Generalidades

Se define el reciclado como la colección, reprocesado, mercadeo y uso de materiales recuperados de la corriente de residuos sólidos y, al material reciclable como aquel material que posee propiedades físicas y químicas útiles después de ser utilizado para su propósito original y que puede ser reutilizado o remanufacturado en productos nuevos. Bernardo et al. (1996). El uso de materiales reprocesados, o materiales de la misma naturaleza con diferentes historias térmicas- mecánicas, es llamado reprocesamiento Eguiazábal et al. (1990). Las tecnologías de reciclado de los plásticos se han dividido históricamente en cuatro categorías: primario, secundario, terciario y cuaternario. Sánchez et al. (1999).

El reciclado primario también consiste en reciclar de bajo costo, o incluso procesado de un residuo poco contaminado en un producto con características similares a las de los productos elaborados en resina virgen.

El reciclado secundario consiste en el procesado de plásticos residuales para obtener materiales que tienen propiedades inferiores a las del producto original.

El reciclado terciario, consiste en la recuperación o producción de sustancias químicas y combustibles a partir de materiales residuales como parte de la corriente de residuos municipales o como un residuo independiente.

El reciclado cuaternario es la recuperación del contenido energético de los plásticos residuales por medio de la combustión de los mismos.

El reciclado de plásticos se presenta como una alternativa para manejar los desechos sólidos, atendiendo así la preocupación por la protección del medio ambiente. Sánchez et al. (1999), también muchas veces por requerimientos legales, pero más aún por aspectos económicos. En general estamos produciendo problemas ambientales, como la destrucción de la capa de ozono, lluvia ácida, calentamiento global y quizás más visible la polución y la generación de desechos sólidos. Kaskel (1992). En 1992 Kaskel (1992) reporta que USA produjo un desecho 46 billones de lb al año de desechos de termoplásticos, de los cuales 4 billones son de plásticos de ingeniería y 1.5 billones de ABS.

Piezas rechazadas, corredores, rebabas y recortes del mismo grado y color pueden ser reutilizadas. En la práctica, el tamaño de partículas debe ser lo más pequeñas que se pueda, pero evitando que sean demasiado finas. El reproceso debe estar limpio y libre de contaminantes de otros materiales. La cantidad de material que puede reprocesarse depende de la calidad del material, limpieza e historia de reprocesamiento y requerimientos de uso del producto terminado. Recomendaciones específicas para cada material pueden obtenerse del proveedor, Eguiazábal et al. (1990).

2. Reciclado primario

Este reciclado se define como el aprovechamiento de los residuos en la misma línea de producción y con la misma aplicación a la que estaba inicialmente destinado el material virgen. Se aplica generalmente a los residuos industriales (recortes, rebabas, etc.) que normalmente están poco afectados por la degradación térmica ocurrida durante el procesamiento. Se utilizan residuos que no están contaminados (o poco contaminados) con otros plásticos, así como lotes defectuosos, los cuales están relativamente limpios, por lo que se pueden obtener productos de alta calidad. Normalmente, la recuperación se lleva a cabo mediante mezclas con resina virgen en diversas proporciones, Sánchez et al. (1999), Bernardo I et al. (1996), Incarnato et al. (1999).

El reciclado primario se lleva a cabo, algunas veces, dentro de la propia industria utilizando operaciones de procesado estándar para fabricar partes con propiedades similares a las de los productos de partida: otras veces se realiza por terceros que compran los residuos a otras fábricas. Sánchez et al. (1999), Bernardo 2 et al. (1996). La justificación económica consiste en que, la materia prima normalmente constituye la mayor parte del costo del producto, y el desecho generado puede ser una fracción significativa del peso. Sin embargo, debido a los efectos de degradación que ocurren durante el procesamiento, puede ocurrir pérdida de la propiedad del polímero en cada paso de reciclado: por esta razón, es necesario adicionar polímero virgen al desecho para mantener la calidad del producto. Bernardo 2 et al. (1996). Los principales problemas que se pueden presentar durante el reciclado son, Sánchez et al. (1999):

- Degradación del material, debido al nuevo ciclo de procesado, lo cual puede afectar una o más de sus propiedades, tales como procesabilidad, resistencia mecánica, resistencia química y apariencia.
- Contaminación del plástico reciclado, lo cual puede incluso impedir que el material sea útil hasta para el reciclado secundario. Page! (1989) menciona que se debe tener particular atención a eliminar las fuentes de contaminación, el agregar material reprocesado no necesariamente afecta la calidad de las piezas, pero la presencia de contaminantes puede afectar significativamente la calidad.
- El manejo de residuos de baja densidad aparente como espumas, películas, etc.

I. Efecto del Reciclado

El ABS, en virtud de ser un termoplástico, es posible volverlo a fundir, el reciclado requiere que el material plástico esté sujeto a severos ciclos de temperatura y corte en el equipo de inyección o en el granulador. Este procesamiento repetido puede provocar degradación termoxidativa o termomecánica y en consecuencia se reducen las propiedades mecánicas. Eguiazábal et al. (1990), Pillichody (1990), Miller (1993).

El ABS debe estar adecuadamente estabilizado con diversos antioxidantes y estabilizadores térmicos, principalmente debido a la presencia de polibutadieno; el ABS es muy sensible a la oxidación debido a las insaturaciones del componente elastomérico. La degradación del ABS está directamente relacionada con el contenido de butadieno de la muestra, entre mayor sea el grado de insaturación en la molécula, así también será la susceptibilidad a la degradación, Ramos et al. (1999), Kim et al. (1995), Suzuki et al. (1995). La degradación puede ser considerada la misma en todos sus componentes. Comienza en la fase de butadieno y continúa en la fase de SAN. La presencia de SAN estabiliza la degradación de butadieno, mientras el butadieno degradado desestabiliza la fase de SAN. Suzuki et al. (1995). El contenido de butadieno proporciona resistencia al impacto al ABS, pero también es el primero en ser degradado, y cuando más alto sea el contenido de injerto de SAN más resistente es el polímero a la termo-oxidación, por lo

que es un factor muy importante (Casale et al. (1975)). Los cambios que pueden ocurrir durante la degradación son rompimiento de cadenas moleculares, lo cual trae como consecuencia una disminución en el peso molecular promedio; entrecruzamiento, se refleja en un aumento en el peso molecular promedio; cambios químicos en la estructura debido a la formación de ciertos grupos funcionales. Ramos et al. (1999), Casale et al. (1975).

Diversos autores reportan resultados a veces opuestos en cuanto a cambios en las propiedades físicas y químicas del ABS al utilizar material reciclado, lo cual puede atribuirse a diferentes grados de material, equipos y condiciones de reciclado. A continuación tratamos de reunir esa información que consideramos de utilidad, Tabla 2.3. Los efectos del reciclado se atribuyen principalmente a la degradación del butadieno a consecuencia de los repetidos procesamientos y está en función del contenido de éste. Kim et al. (1995), Eguiazábal et al. (1990). Posiblemente exista entrecruzamiento de las partículas de elastómero. Pagel (1989), Casale et al. (1975). La degradación de la fase elastomérica ocurre a los 210° C. Casale et al. (1975). Hay que tener presente que las propiedades físicas del ABS no solo está influenciadas por la cantidad de hule, tamaño de partícula o peso molecular de la matriz SAN, sino también por la cantidad, composición y peso molecular del injerto de SAN en la superficie de la partícula de hule Aoki (1987), tomando en cuenta que durante la polimerización, el copolímero de SAN se injerta en el hule. La estabilidad de las propiedades reológicas está sustentada por el comportamiento consistente de los materiales al ser moldeados con reciclado o sin el, Pagel (1989).

J. Teoría del Reciclado

Es de importancia para el procesador de materiales reciclados conocer algoritmos que permitan predecir la pérdida de propiedades del polímero después de un cierto número de ciclos. Generalmente a través de curvas de degradación que determinan la variación de una propiedad dada con respecto al número de ciclos, Bernardo 2 et al. (1996). Existen algunos trabajos (Bernardo 1 y 2 et al. (1996), Abbas et al. (1978), Throne (1987)) que pretenden establecer algoritmos que permitan predecir las propiedades de la mezcla virgen-reciclado después de un cierto número de ciclos hasta estado estable. Se propone estudiar la metodología de Throne (1987) y complementar con los comentarios de Bernardo 1 y 2 et al. (1996), y Abbas et al. (1978).

I. Desarrollo de Modelos

La dependencia del número de ciclos, (es decir el número de veces que el material es granulado y procesado), sobre las propiedades del polímero reprocesado, puede ser determinada a partir de diagramas como el que muestra la Fig. 2. 11.

Tabla 1.2 Efectos de la incorporación de metano y otros hidrocarburos al polipropileno, frente a las propiedades químicas.

Propiedad	Autor			
	Eguiazabal et al. (1990)	Kim et al. (1995)	Pagei (1989)	Casale et al. (1975)
Tipo de Estudio	Ciclos sucesivos de inyección	5 ciclos con 100% reciclado. el proceso fue en un extrusor doble tornillo a una temperatura de fundido en la boquilla de 210° C y 200 rpm	varios ciclos de inyección con 30 y 50% de material reciclado	Degradación térmica del ABS
Resistencia a la Tensión	Disminuye	Sin cambios	Sin cambios	-
Elongación a la Fractura	Disminuye	Sin cambios	Hay una tendencia decreciente	-
Resistencia a la Flexión	Disminuye	Sin cambios	Sin cambios	-
Resistencia al Impacto	Disminuye	Sin cambios en dos resinas con 15% de butadieno, pero para una resina con 23% existe una caída lineal en la propiedad	Sin cambios	-
Brillo	-	-	Sin cambios	-
Índice de Amarillamiento	-	Aumenta	Aumenta	-
Índice de Fluidez	-	-	-	Aumenta
Flujo con reología de corte	-	-	-	No encuentra cambios
Viscosidad	-	-	-	Disminuye
Tg	-	-	-	No encuentra cambios
Espectro de Infrarrojo	-	Encuentran diferencias en el pico de enlaces carbonilo (C=O) y el pico doble enlace (1,4 trans-butadieno)	-	La banda de 1695 cm-1 (estireno), permanece casi sin cambio. Existen diferencias en el pico de enlaces carbonilo (C=O) y el pico doble enlace (1,4 trans-butadieno)
Peso Molecular	Disminuye	NO encuentra cambios, pero el contenido de polibutadieno se reduce de 16.5% a 16%	Sin cambios	Disminuye
Morfología	-	-	-	No encuentra cambios

Esto representa una operación continua como el moldeo por inyección. Manteniendo un paso de reciclado granulado, en el caso del reciclado primario, se adiciona polímero virgen al granulado para garantizar que las propiedades del producto se mantengan. Bernando 2 et al. (1996).

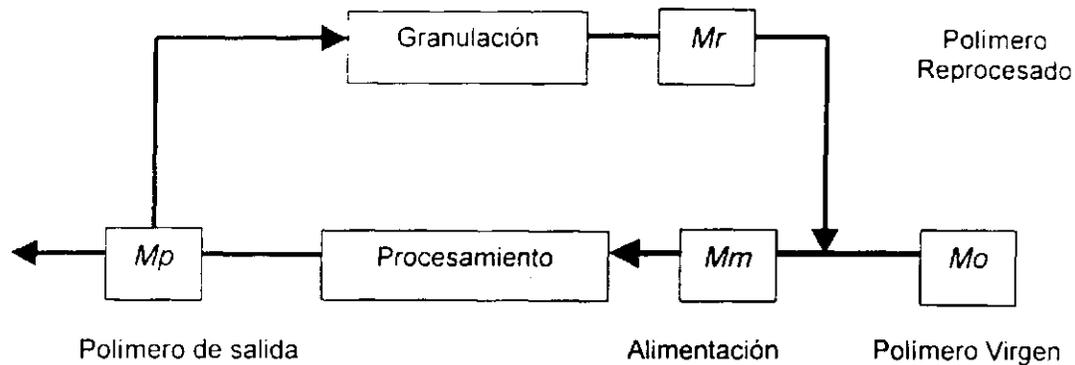


Fig. 2. 11 Diagrama de un proceso de reciclado primario, donde: Mo: Resina virgen; Mm: Mezcla de material que entra al proceso; Mp: Material que sale del proceso; Mr: Material reprocesado.

Para simplificar los algoritmos asumimos primero que la granulación no afecta significativamente las propiedades del material (esto quiere decir que $M_p = M_r$) y, segundo que la fracción de material virgen se mantiene constante para la misma secuencia de reprocesado. El objetivo es tener una ecuación que permita calcular la pérdida de la propiedad en función del número de ciclos y de la fracción del material reprocesado (remolido). Además es importante predecir el valor de la propiedad cuando el número de ciclos es muy grande ($n \rightarrow \infty$), la ecuación correspondiente se conoce como algoritmo de estado estable. Bernando 2 et al. (1996), Abbas et al. (1978), Throne (1987).

Cuando el reciclado es continuo, el algoritmo debe relacionar el valor del primer ciclo hasta el estado estable de la propiedad, Throne (1987). Existen dos leyes de mezclas: Ley Lineal de mezclas, (2.1); y Ley logarítmica de mezclas, (2. 2).

Ley lineal de mezclas:

$$A = yB + (1-y)C \quad (2.1)$$

Ley logarítmica de mezclas:

$$\ln A = y \ln B + (1-y) \ln C \quad (2.2)$$

$$A = B^y C^{1-y}$$

Donde:

A: Material A

B: Material B

C: Material C

m: Fracción en peso de material reciclado de la mezcla (Mm) que entra al proceso.

Conforme el material es reciclado, la cantidad de material virgen original disminuye con cada ciclo de manera exponencial. Una ecuación que expresa la cantidad de material virgen original es la (2. 3) como menciona la Pagel (1989).

Caída exponencial del material virgen original:

$$Y = A^{n-i} \quad (2. 3)$$

Donde:

Y = Cantidad de material virgen original, (%).

X = Cantidad de material reprocesado que se adiciona al material virgen, (%).

n = Número de veces que ha sido procesado el material virgen original.

Para cada ley de mezclas existen casos de pérdida de propiedades, que se pueden adaptar a determinada propiedad del material. Throne (1987) propone tres ecuaciones que se pueden usar para predecir la pérdida de propiedades:

Pérdida lineal de las propiedades:

$$D = xA \quad (2. 4)$$

Pérdida exponencial:

$$D = xA^b \quad (2. 5)$$

Pérdida compensada:

$$D = A - x \quad (2. 6)$$

Donde:

D = Pérdida proporcional de la propiedad.

x = Fracción del valor retenido de la propiedad después del procesamiento.

A = Propiedad de material A.

b = Exponente de ajuste que hace referencia al número de ciclo de reproceso.

Throne (1987), propone algoritmos que se ajustan a propiedades típicas en policarbonato en la Tabla 2.4. Aclara que muchas veces los cambios en las propiedades son tan pequeños que se pueden usar varios algoritmos para una propiedad determinada.

Tabla 2.4 Propiedades Típicas y sus Algoritmos de Reciclado Propuestos.

Propiedad del Material	Ley Lineal de Mezclas		
	Pérdida Lineal	Pérdida Ley de Potencia	Pérdida Compensada
Esfuerzo de Tensión	X	-	-
Módulo de Tensión	X	-	-
Módulo de Flexión	X	-	-
Elongación a la Ruptura	-	X	-
Resistencia al Impacto	-	X	-
Ductilidad	-	X	-
Retardancia al Fuego	-	-	X
Estabilidad UV	-	-	X
Resistencia Oxidativa	-	-	X

Efectúa una compilación de algoritmos de reciclado que se adaptan a la caída en la propiedad de un proceso continuo de reciclado, los cuales son presentados a continuación.

2. Algoritmos de reciclado

a) Pérdida lineal de la propiedad ($D = xA$)

Mezcla Lineal ($A = yB + (1-y)C$)

Para un ciclo.

$$M_{pi} M_0 = x \quad (2.7)$$

Para un ciclo N.

$$M_{pN} M_0 = [x(1-y)(1-(xy)^N)/(1-xy) + (xy)^N] \quad (2.8)$$

Donde:

$$M_{pN} / M_0 = x(1-y)^N / (1-xy) \quad (2.9)$$

Donde:

M_{p1} = Propiedad del material procesado del ciclo 1.

M_0 = Propiedad del material virgen.

M_{pN} = Propiedad del material para el ciclo N de reproceso.

$M_{p\infty}$ = Propiedad del material para un número infinito de ciclos de reproceso.

N = Número de ciclo de reprocesamiento.

x = Fracción del valor retenido de la propiedad después del procesamiento.

y = Fracción en peso de material reciclado de la mezcla (Mm) que entra al proceso.

b) Pérdida con declive de la propiedad

Mezcla Lineal ($A = yB + (1-y)C$)

Para un ciclo.

$$M_{pl} / M_0 = x \quad (2.10)$$

Para un ciclo N y $a < 1$.

$$M_{pN} / M_0 = x(1-y)^N + (a-xy) M_{p,N-1} / M_0 \quad (2.11)$$

Para estado estable.

$$M_{p\infty} / M_0 = [x(1-y) / (1-axy)] \quad (2.12)$$

Donde:

a = Factor de variación con el proceso anterior.

Cuando $a = 1$ se reduce a pérdida lineal de la propiedad.

M_{pl} = Propiedad del material procesado del ciclo 1.

M_0 = Propiedad del material virgen.

M_{pN} = Propiedad del material para el ciclo N de reproceso.

$M_{p\infty}$ = Propiedad del material para un número infinito de ciclos de reproceso.

N = Número de ciclo de reprocesamiento.

x = Fracción del valor retenido de la propiedad después del procesamiento.

y = Fracción en peso de material reciclado de la mezcla (Mm) que entra al proceso.

c) Pérdida por ley de conservación $(D = A-x)$

Mezcla Lineal $(A = yB + (1-y) C)$

Para un ciclo.

$$M_{p1} / M_0 = x M_0^{a-1} \quad (2.13)$$

Para un ciclo N.

$$M_{pN} / M_0 = \{ (x M_0^{a-1}) (1-y) \} [1 - (x M_0^{a-1} y)^N] / [1 - (x M_0^{a-1} y)] + (x M_0^{a-1} y)^N \} \quad (2.14)$$

Para estado estable.

$$M_{p\infty} / M_0 = x M_0^{a-1} (1-y) / (1 - x M_0^{a-1} y) \quad (2.15)$$

Donde:

M_{p1} = Propiedad del material procesado del ciclo 1

M_0 = Propiedad del material virgen

M_{pN} = Propiedad del material para el ciclo N de reproceso

$M_{p\infty}$ = Propiedad del material para un número infinito de ciclos de reproceso

N = Número de ciclo de reprocesamiento

x = Fracción del valor retenido de la propiedad después del procesamiento

y = Fracción en peso de material reciclado de la mezcla (Mm) que entra al proceso

a = Potencia proporcional al cambio en la propiedad del material después del procesamiento

Cuando $a = 1$ se reduce a pérdida lineal

d) Pérdida por compensación ($D = A-x$)

Mezcla Lineal $(A = yB + (1-y) C)$

Pérdida por compensación para un ciclo.

$$M_{p1} / M_0 = 1 - (x / M_0) \quad (2.16)$$

Pérdida por compensación para un ciclo N.

$$M_{pN} / M_0 = 1 - (x / M_0) (1-y)^N / (1-y) \quad (2.17)$$

Pérdida por compensación para estado estable.

$$M_{p\infty} / M_0 = 1 - (x / M_0) / (1-y) \quad (2.18)$$

Donde:

M_0 = Propiedad del material procesado del ciclo I

M_0^v = Propiedad del material virgen

M_{pN} = Propiedad del material para el ciclo N de reproceso

$M_{p\infty}$ = Propiedad del material para un número infinito de ciclos de reproceso

N = Número de ciclo de reprocesamiento

x = Fracción del valor retenido de la propiedad después del procesamiento

y = Fracción en peso de material reciclado de la mezcla (Mm) que entra al proceso

a = Potencia proporcional al cambio en la propiedad del material después del procesamiento

Cuando el valor de $y = 1$, no se adiciona material virgen en el reproceso, esto quiere decir que el proceso tiene 100 % de material reprocesado. Bajo estas condiciones la ley de mezclas lineal y logarítmica no tiene distinción. A continuación se muestran las ecuaciones ya modificadas para el caso en que $y = 1$.

Pérdida lineal de la propiedad sin adición de material virgen.

Para un ciclo.

$$M_{pl} = x M_0 \quad (2.19)$$

Para un ciclo N.

$$M_{pN} = x^N M_0 \quad (2.20)$$

Pérdida por compensación sin adición de material virgen.

Para un ciclo.

$$M_{pl} = M_0 - x \quad (2.21)$$

Para un ciclo N.

$$M_{pN} = M_0 - Nx \quad (2.22)$$

Pérdida exponencial sin adición de material virgen.

Para un ciclo.

$$M_{pl} = xM_0^a = xM_0 = (xM_0^{a-1})M_0 \quad (2.23)$$

Para un ciclo N,

$$M_N = (xM_0^{1/n})^n M_0 \quad (2.24)$$

La degradación del ABS en moldeo por inyección dependerá de la temperatura de procesamiento y del tiempo promedio de residencia. Es importante que la cantidad de material que se almacena en el cañón no sea muy superior al material necesario para llenar el molde, porque afectan grandemente al tiempo de residencia. Por lo tanto, la relación entre propiedades y número de ciclos es válida solo si se usan las mismas condiciones de procesamiento, Abbas et al. (1978).

K. Resistencia al Impacto

En muchas aplicaciones, la resistencia al impacto es una de las características críticas para la selección de ABS. Los valores de prueba de impacto Izod están en el intervalo de 107 a 534 J/m (2 a 10 ft-lb/in), típicamente los ABS's de súper alto impacto exhiben baja resistencia, rigidez, dureza y propiedades de deflexión por calor. Sin embargo, los mecanismos de falla pueden cambiar de dúctil a frágil bajo ciertas combinaciones de temperatura y fuerza de impacto, también depende de la composición y estructura del ABS. El ABS es menos sensible a las muescas que otros polímeros Pillichody (1990).

En el ABS se observa la separación de las partículas hule con la matriz, que se muestra como incipientes "microagrietamientos" que usualmente representa un incremento local en el volumen o formación de microvacíos que tienen dimensiones tan grandes como la longitud de onda de la luz visible. Esto resulta en un cambio local en el índice de refracción o una apariencia blanquecina a transparente o traslucida. También llamado "stress whitening". Si la carga en el tiempo continua o se incrementa esto acelera la formación de "microgrietas". Los microvacíos producen dos superficies en forma de fibra. Estos vacíos se orientan en la dirección de la aplicación de la carga. A pesar de que se debilita el material no tiende a fallar en este estado. El ABS presenta un tipo de falla dúctil Progelhof et al (1993). Cuando el contenido de acrilonitrilo es más grande en la matriz, que en el injerto, la resistencia al impacto se incrementa de manera lineal, Kim et al. (1991). La resistencia a la fractura tiene un incremento al aumentar la temperatura, alcanza un máximo y después decrece al llegar temperaturas cercanas a la Tg de la matriz donde se reduce el módulo de Young, Han et al. (2001). En la investigación hecha por Han et al. (2000), encontraron que los ABS estudiados exhiben diferentes comportamientos dependiendo del contenido de hule y temperatura, en general, la resistencia al impacto se incrementa con el aumento en el contenido de elastómero.

2.1.1.1. Aglomeración de las partículas de elastómero.

El fenómeno de aglomeración de las partículas dispersas de elastómero en termoplásticos tales como el ABS, ha sido reportado por, Chang et al. (1996), Aoki (1981), Casale et al. (1975), Bertin et al. (1995), Lee et al. (2002) y Anh, et al. (2000). Durante el procesamiento, con altas temperatura de fundido, altos tiempos de residencia y la aplicación de mezclado mecánico facilitan la aglomeración, presumiblemente la fase hule busca una condición de equilibrio termodinámico. Realizando moldeo por inyección con una temperatura de fundido de 270° encontraron aglomeración, pero incluso bajo condiciones normales de procesamiento, temperatura de fundido de 230° C, también sucede la aglomeración, aunque en menor grado. Este fenómeno decrece el "brillo especular" de la superficie moldeada, debido a que al incrementar el tamaño primario de las partículas, aumenta la rugosidad de la superficie, que consecuentemente refleja menos luz y disminuye el brillo superficial Chang et al. (1995), (1996), (1997).

Cuando se disminuye la relación del contenido de acrilonitrilo entre el injerto y la matriz de SAN, se disminuye la aglomeración en condiciones severas de moldeo Chang et al. (1996). Diferencias grandes en el contenido de AN entre el injerto y la matriz SAN causan aglomeración de partículas, Aoki (1987), Bertin et al. (1995). Alto contenido de elastómero y partículas muy pequeñas de la fase hule propician la aglomeración, Chang et al. (1996), Aoki (1981), (1987). Con altos niveles de contenido de hule y partículas de menor tamaño existe mayor área superficial y mayor energía libre que busque equilibrio termodinámico, por lo que se requiere de mayor cantidad de nivel de injerto para permanecer estable a condiciones extremas de procesamiento. Lo recomendable sería tener un nivel alto de injertos pero bajo peso molecular de las cadenas del injerto para obtener un sistema con una alta estabilidad de elastómeros Chang et al. (1997). La energía interfacial de hule-injerto normalmente es alto en ABS, incrementando el nivel de injerto y disminuyendo el peso molecular de éste, disminuye la tensión interfacial de la parte injerto-hule y por lo tanto el grado de aglomeración, Chang et al. (1997), Bertin et al. (1995). Chang et al. (1997) concluye en dos mecanismos de aglomeración.

1. - Fuerzas termodinámicas: causado por incompatibilidad de componentes. La fase hule busca una condición de equilibrio termodinámico, lo que lleva a la separación de fases, coalescencia de las partículas de elastómero y aglomeración para disminuir la energía libre del sistema, producida por incompatibilidad con la matriz. Los autores consideran una sola fuente de aglomeración, pero mencionan que la viscosidad y velocidad pueden ser cinéticamente significativas en el tamaño de las partículas y la tendencia a aglomerar.

2.- Puentes y / o reacciones químicas, factores tales como el efecto estérico de cadenas injertadas, entrecruzamientos físicos, estabilidad térmica y otros que pueden estar involucrados.

M. Reología

La reología es el estudio del comportamiento de los materiales sujetos a deformación, basado en los conceptos de elasticidad y viscosidad. La elasticidad es la habilidad de un material para almacenar energía de deformación y se relaciona con la capacidad del mismo para recuperar su forma original. La viscosidad es una medida de la habilidad del material para resistirse al flujo y muestra su capacidad para disipar la energía de deformación durante el flujo. Los materiales responderán a una fuerza aplicada exhibiendo, ya sea un comportamiento predominantemente viscoso, elástico o viscoelástico, siendo este último una combinación de ambos comportamientos.

En el caso de las mediciones reológicas, la deformación de un material se relaciona con los componentes del esfuerzo. La deformación se refiere a los cambios en las dimensiones del material con respecto a una dimensión del material sin deformar. El esfuerzo es la fuerza de deformación aplicada al material por unidad de área. En términos de la relación esfuerzo-deformación existen dos leyes fundamentales que describen el comportamiento mecánico de los sólidos y fluidos viscosos ideales.

Para sólidos ideales, la ley de Hooke se utiliza para relacionar esfuerzo y deformación. La ley de Hooke establece que el esfuerzo que se aplica es directamente proporcional a la deformación. La constante de proporcionalidad se conoce como el módulo del material y es una medida de la rigidez del material o la habilidad para resistirse a la deformación. La región en donde el módulo es independiente a la deformación se conoce como la región hookeana del material.

Por otra parte la ley de Newton de la viscosidad es utilizada para describir el comportamiento mecánico de un líquido puramente viscoso. Esta ley establece que el esfuerzo aplicado es proporcional a la (velocidad de deformación) velocidad de corte. La constante de proporcionalidad se conoce como viscosidad y es independiente de la velocidad de corte para un fluido newtoniano. Los polímeros fundidos generalmente exhiben lo que se conoce como comportamiento no-newtoniano, lo cual implica que la viscosidad, en estos casos, es una función de la velocidad de corte o deformación. Muchos polímeros muestran un decremento en su viscosidad al incrementarse la velocidad de corte, fenómeno conocido como pseudoplasticidad o adelgazamiento por corte (shear thinning). La viscosidad puede también incrementarse con la velocidad de corte, lo que se conoce como dilatancia o engrosamiento por corte (shear thickening). Estas características de flujo se deben a la naturaleza viscoelástica del material. En general, la caracterización reológica implica el estudio del flujo y la deformación de los materiales no-newtonianos, Macosko (1994).

2.1. Viscoelasticidad Lineal

La información acerca de la respuesta mecánica lineal de cualquier líquido sometido a deformación en condiciones tales que siga conservando el volumen, puede ser expresada en términos de una sola función dependiente del tiempo, el módulo de relajación de esfuerzos de corte $G(t)$. Esta propiedad describe la dependencia respecto al tiempo de aplicación del esfuerzo de corte $\sigma(t)$ posterior a una deformación cortante γ_0 como se observa en la Fig. 2. 12 y (2. 25). Si γ_0 es lo suficientemente pequeña, el esfuerzo en cualquier tiempo posterior es directamente proporcional a la deformación, Graessley (1986).

Esfuerzo de corte.

$$\sigma(t) = G(t) \gamma_0 \quad (2. 25)$$

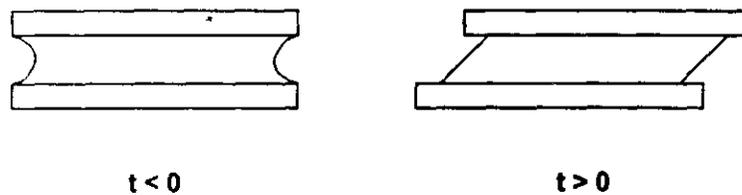


Fig. 2. 12 Paso simple de deformación de corte.

En sistemas con una historia de deformaciones de corte suficientemente lentas o pequeñas, el esfuerzo y la deformación están relacionados a través de $G(t)$. Para un historial simple de deformación $\gamma(t)$, se cumple:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s) \left[\left(\frac{d\gamma(s)}{ds} \right) ds \right] \quad (2. 26)$$

A nivel molecular esto significa que la perturbación fuera del equilibrio es siempre tan pequeña que las respuestas a impulsos de deformación anteriores son aditivas. Por otro lado el módulo dinámico complejo en función de la frecuencia de deformación, $G^*(\omega)$, se expresa en términos de los módulos de almacenamiento, $G'(\omega)$, y de pérdida, $G''(\omega)$; los cuales se determinan comúnmente mediante experimentos de corte oscilatorio en condiciones de estado estacionario donde $G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$. Estas cantidades están relacionadas con $G(t)$ a través de la función de deformación, $\gamma(t) = \gamma_0^{i\omega t}$.

de la dinámica del corte que:

$$G^*(t) = i\omega \int_0^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.27)$$

Donde:

$$G(0) = G'(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} G''(\omega) d \ln(\omega) \quad (2.28)$$

Similarmente para la respuesta al estado estacionario a una velocidad de corte γ pequeña y constante se cumple que:

Viscosidad a corte cero

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) dt = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G''(\omega)}{\omega} \right) \quad (2.29)$$

Capacitancia a corte cero

$$J_c^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \int_0^{\infty} t G(t) dt = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \quad (2.30)$$

Donde η_0 es la viscosidad a corte cero, que viene a ser el cociente entre el esfuerzo de corte de estado estacionario y la velocidad de corte, y J_c^0 la capacitancia a corte cero, que es el cociente entre la deformación total recuperable dividida entre el esfuerzo de corte, en condiciones de estado estacionario. Tanto η_0 , como J_c^0 , son propiedades que dependen de la dinámica en tiempos largos. Su producto es en realidad un tiempo de relajación medio que caracteriza esta dinámica.

Tiempo de relajación medio.

$$\tau_m = \eta_0 J_c^0 = \frac{\int_0^{\infty} t G(t) dt}{\int_0^{\infty} G(t) dt} \quad (2.31)$$

En el tiempo de cadenas frías y controladas, el módulo de relajación, $G(t)$, se presenta en dos diferentes grupos de relajación, la región de transición a tiempos cortos y la región terminal a tiempos largos, como lo muestra la Fig. 2. 13. La separación comienza a aparecer a ciertas longitudes de cadena para después ampliarse rápidamente al incrementarse la longitud de cadena. El módulo observado a tiempos intermedios, el módulo de meseta G_N^0 , es independiente de la longitud de cadena, pero depende del tipo de especie polimérica en cuestión y de su concentración. La escala de tiempo de la región terminal es determinada por τ_m .

El dominio de la frecuencia, como se puede observar en la Fig. 2. 14, el pico a bajas frecuencias en $G''(\omega)$, denominado G_m'' , se presenta a una frecuencia ω_m y marca la localización de la región terminal. En la región de la meseta, $G'(\omega)$ es casi constante, mientras que $G''(\omega)$ pasa por un mínimo. Ambos vuelven a aumentar al encontrar la región de transición. El módulo de meseta sirve ciertamente como el módulo inicial para la región terminal; su valor puede ser estimado, ya sea por el valor prácticamente constante de $G'(\omega)$ a frecuencias intermedias, o mediante la resolución del área bajo el pico terminal de pérdida.

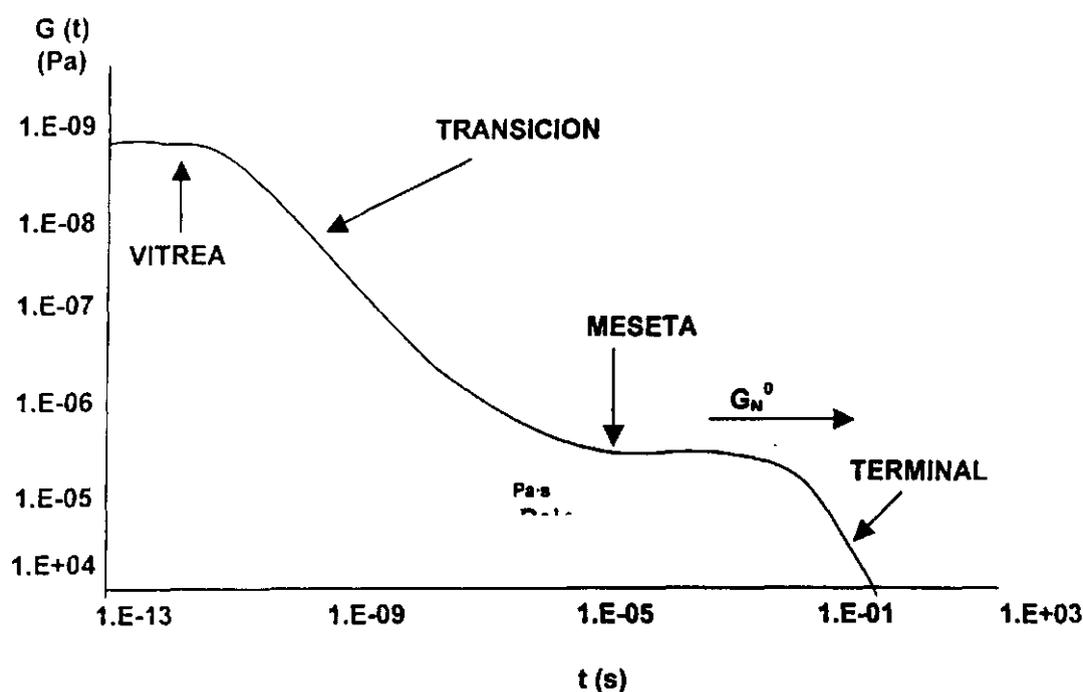


Fig. 2. 13 Representación de la curva maestra para el módulo de relajación de esfuerzos de corte para soluciones concentradas y polímeros fundidos.

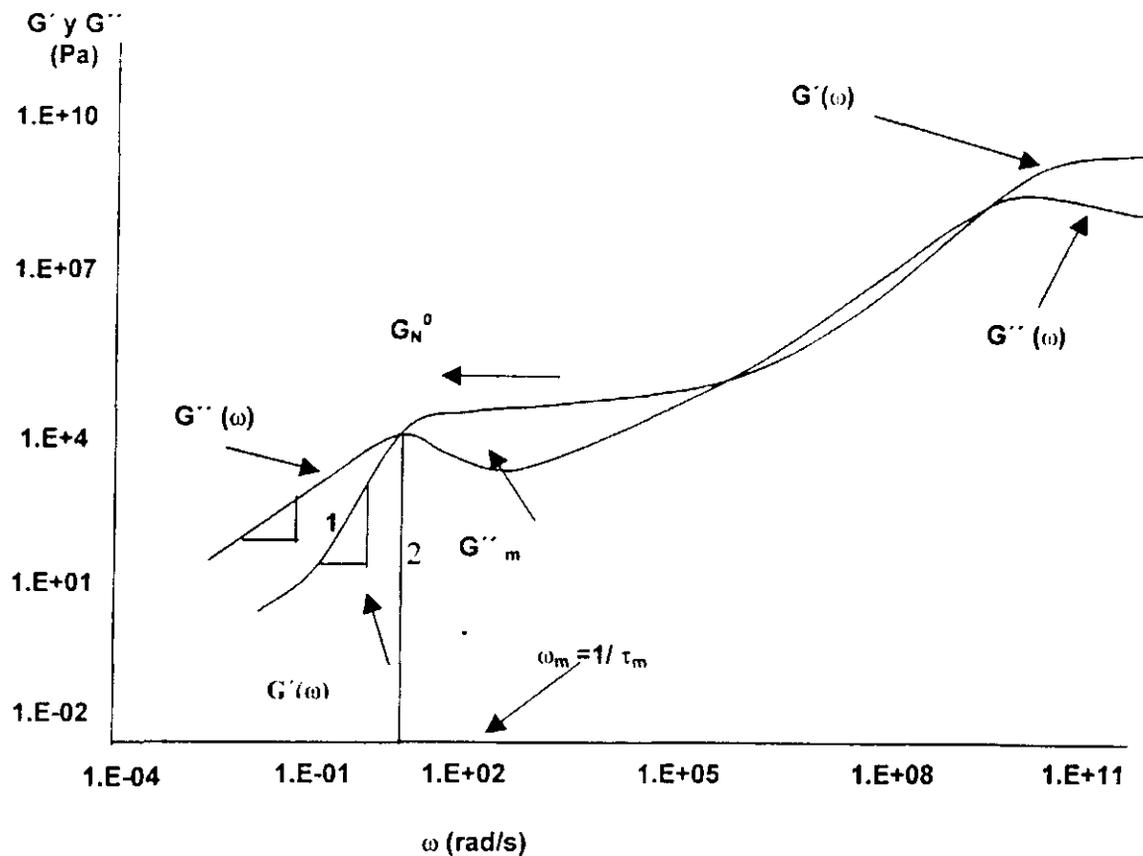


Fig. 2. 14 Representación de la curva maestra para el módulo de almacenamiento y pérdida.

Salvo algunas excepciones, un cambio en la temperatura únicamente recorre la escala de tiempo de la zona terminal. La forma de la curva de respuesta permanece igual y la escala del módulo, en el peor de los casos, cambia ligeramente. Esta propiedad de superposición tiempo-temperatura es utilizada extensamente para reducir datos obtenidos a diferentes temperaturas a una curva maestra reportada a alguna temperatura de referencia convenientemente seleccionada T_0 . Por el ejemplo el módulo de relajación, $G(t) = (1/\alpha_T) b_T G_0$ donde $G(t)$ y $G_0(t)$ son los módulos de relajación a las temperaturas T y T_0 . Como será mencionado posteriormente, la dependencia con la temperatura está contenida completamente en factores de corrimiento de tiempo, α_T , y módulo, b_T , ($\alpha_T = b_T = 1$ a T_0). Cuando la expresión anterior representa adecuadamente los datos experimentales, se dice que el comportamiento del material es termorreológicamente simple y la dependencia con la temperatura de todas las propiedades viscoelásticas estará determinada por αT y bT . Debido a que G_N^0 , G_m'' y J_e^0 dependen solamente de bT , son prácticamente insensibles a la temperatura. Por otro lado, las propiedades tales como η_0 , ω_m y τ_m , dependen fuertemente de la temperatura a través de α_T .

2. Análisis Oscilatorio de pequeña amplitud

Uno de los métodos utilizados comúnmente para caracterizar el comportamiento reológico de un material consiste en un análisis mecánico –dinámico en el cual se aplica una deformación oscilatoria a la muestra a analizar y se mide el esfuerzo sinusoidal resultante. Macosko (1994). Como se mencionó anteriormente, los límites de la respuesta esfuerzo-deformación son el sólido hookeano, que presenta un material 100% elástico; y un fluido newtoniano ideal, que presenta un material 100% viscoso. La Fig. 2. 15 muestra las ondas de esfuerzo y deformación durante la oscilación para materiales completamente viscosos y completamente elásticos.

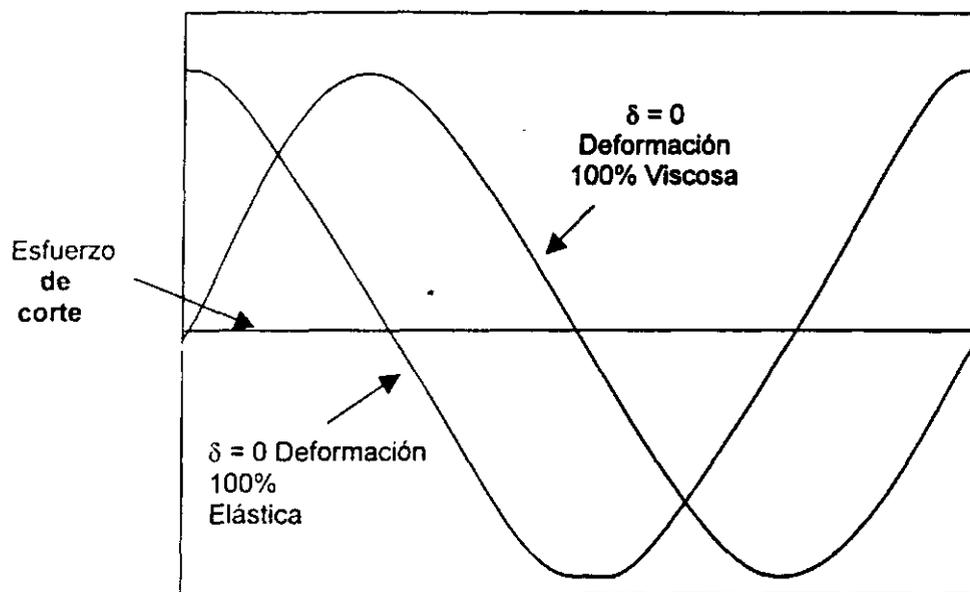


Fig. 2. 15 Relación de las ondas de esfuerzo y deformación durante la oscilación.

La mayoría de los polímeros fundidos y sus soluciones no manifiestan estos comportamientos ideales, sino manifiestan un comportamiento localizado entre estos dos límites, por lo que se denominan viscoelásticos. Para el caso de una prueba oscilatoria, la Fig. 2. 16, representa el campo de flujo y las funciones materiales correspondientes.

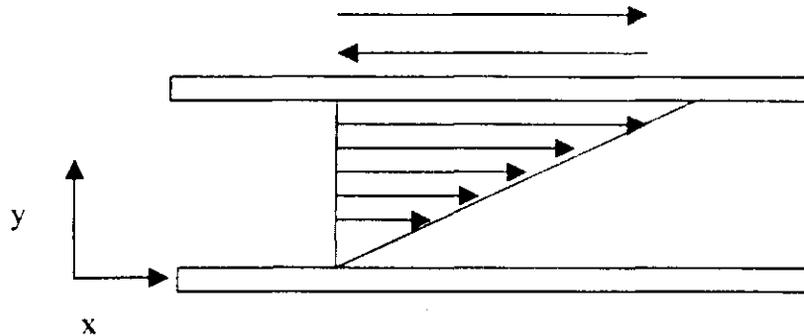
Después de pocos ciclos de haberse iniciado la deformación (en algunos casos casi instantáneamente), el esfuerzo oscilará también de manera sinusoidal con la misma frecuencia que la onda de deformación, pero en general estará desplazado un ángulo de fase δ . Como lo expresa matemáticamente la (2. 32) y (2. 33)

Respuesta oscilatoria de la deformación.

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2. 32)$$

Respuesta oscilatoria del material elástico

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t - \delta) \quad (2.33)$$



$$V_x = \gamma^{\circ} \cos(\omega t) y$$

$\gamma^{\circ} 0$ = amplitud de la velocidad de deformación; ω = frecuencia angular

Funciones Materiales	Ecuaciones
$\eta'(\omega), \eta''(\omega)$	$\tau_{yx} = -\eta' \gamma^{\circ} \cos(\omega t) = -\eta'' \gamma^{\circ} \text{sen}(\omega t)$
$G'(\omega) = \eta'' \omega$	$\tau_{yx} = -G' \gamma^{\circ} \text{sen}(\omega t) = -G'' \gamma^{\circ} \cos(\omega t)$
$G''(\omega) = \eta' \omega$	

Fig. 2.16 Flujo dinámico oscilatorio

La onda de deformación cortante oscila sinusoidalmente, y produce una respuesta sinusoidal del esfuerzo, desfasada por una cantidad δ . Para su análisis, la onda de esfuerzo se separa en dos ondas: τ' en fase con γ , y τ'' 90° fuera de fase. τ'' se encuentra en fase con la onda de la velocidad de deformación $\gamma^{\circ} = d\gamma / dt$. Estos datos son analizados descomponiendo la onda de esfuerzo en dos ondas de la misma frecuencia, una fase con la onda de deformación ($\text{sen } \omega t$), y la otra 90° fuera de fase con respecto a esta onda ($\cos \omega t$).

Descomposición del esfuerzo.

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \text{sen}(\omega t) + \tau_0'' \cos(\omega t) \quad (2.34)$$

Con sustituciones trigonométricas y un poco de álgebra, se puede mostrar que valor de la tangente del ángulo de desfasamiento se obtiene directamente mediante la siguiente expresión:

Angulo de desfaseamiento

$$\tan \delta = \frac{\tau_0''}{\tau_0'} \quad (2.35)$$

Esta descomposición sugiere dos módulos dinámicos: El módulo en fase o módulo elástico. llamado también módulo de almacenamiento:

Módulo de almacenamiento.

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} \quad (2.36)$$

Y el módulo fuera de fase o módulo viscoso, llamado también módulo de pérdida:

Módulo de pérdida.

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0} \quad (2.37)$$

Se puede observar que esto permite relacionar ambos módulos mediante la $\tan \delta$ definida anteriormente

Tan δ .

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.38)$$

La notación de prima y bi-prima debe su origen a la notación de los números complejos: $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$, donde $\rightarrow i = (-1)^{1/2}$. Así, se puede representar a γ como la parte imaginaria del número complejo $\gamma_0 e^{i\omega t}$ y de la a misma forma $\tau' = Im [\tau_0 e^{i\omega t}]$ y $\tau'' = Re [\tau_0 e^{i\omega t}]$; siendo Im y Re las cantidades correspondientes a las partes imaginaria y real del número complejo mencionado antes. De esta manera se define el módulo complejo G^* tal que $\tau_0 = G^* \gamma_0$, donde G^* es un número complejo con G' y G'' como sus partes real e imaginaria, respectivamente, (2.39)

Módulo complejo.

$$G^* = G' + i G'' \quad (2.39)$$

o también

$$\tau = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.40)$$

Sin embargo, físicamente no hay nada "imaginario" en G'' ; de hecho es una medida de la energía disipada, E_D , en cada ciclo de deformación por unidad de volumen, $E_D = \pi G'' \gamma_0^2$. Algunas veces lo que se reporta es la magnitud del módulo complejo, $|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} = \tau_0 / \gamma_0$. Otra forma de analizar los mismos experimentos es en términos de una velocidad de deformación sinusoidal. En este caso se define una función material de viscosidad dinámica. Esta forma es conveniente cuando se trata del análisis de líquidos, sin embargo se puede pasar de una a otra forma de manera sencilla. Simplemente hay que tener en cuenta que la velocidad de deformación es la derivada de la pequeña deformación aplicada, (2.41).

Velocidad de deformación.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (2.41)$$

Si se descompone nuevamente el esfuerzo, el valor de τ'' se encontrará en fase con la onda de la velocidad de deformación. La viscosidad dinámica, η' , se define como el cociente del esfuerzo viscoso, τ_0'' , y la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}_0$, como se muestra en la (2.42).

Viscosidad dinámica.

$$\eta' = \frac{\tau_0''}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \quad (2.42)$$

Se puede definir, al igual que se hizo con el módulo, una parte elástica que representaría la viscosidad, η'' .

η''

$$\eta'' = \frac{\tau_0'}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G'}{\omega} \quad (2.43)$$

Y la viscosidad compleja se puede representar mediante la siguiente ecuación:

Viscosidad compleja:

$$\eta^* = \eta' - i \eta'' \quad (2.44)$$

Nuevamente su magnitud es la que comúnmente se reporta, la cuál expresa como:

Magnitud de la viscosidad compleja.

$$|\eta^*| = (\eta'^2 - \eta''^2)^{1/2} = \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\omega} G^* \quad (2.45)$$

3. Superposición de tiempo temperatura

La temperatura tiene efecto sobre las propiedades reológicas de polímeros fundidos. Cuantificar esta dependencia es importante por varias razones. Primero para eliminar la necesidad de mediciones reológicas a varias temperaturas o para predecir la respuesta reológica a diferentes temperaturas. Segundo para caracterizar las resinas. La reología de polímeros fundidos depende de la temperatura y de la estructura molecular, del peso molecular, distribución de pesos moleculares, longitud de ramificaciones, etc. (Es de importancia para estudiar los mecanismos de flujo de polímeros fundidos), Mavridis et al. (1992). La dependencia de la temperatura se obtiene con datos de viscoelasticidad lineal por dos razones; los datos pueden tener la misma dependencia de la temperatura y presentan respuesta viscosa y elástica del material.

El origen del término termorreológicamente simple fue originalmente establecido por Schwarzl y Staverman. Todos los módulos y tiempos de relajación tienen la misma dependencia de la temperatura. El módulo usualmente es poco dependiente de la temperatura y por consiguiente termorreológicamente simple, se puede superponer datos de diferentes temperaturas por un cambio horizontal en una gráfica de esfuerzo de corte contra velocidad de corte, para flujo en estado de corte estable, o en una gráfica de módulo contra frecuencia, para datos de viscoelasticidad lineal.

Cuando la energía de activación de flujo muestra dependencia del módulo o esfuerzo, entonces esta es una característica de un material termorreológicamente complejo caracterizado por un cambio vertical o cambio de módulo o esfuerzo. Al hacer el tratamiento clásico de superposición de tiempo temperatura, resulta que la energía de activación es dependiente del módulo o esfuerzo, esta dependencia desaparece cuando se aplica el cambio del módulo o esfuerzo al mismo tiempo que el cambio horizontal y vertical a los datos.

a) Energías de activación

La dependencia de la viscosidad de los polímeros homogéneos en estado fundido a la temperatura puede describirse fácilmente de dos maneras generales; La función de viscosidad medida a diferentes temperaturas puede ser cambiada para obtener una curva maestra. Münstedt (1981). El factor de cambio descrito por la expresión matemática WLF para el caso de estireno:

Factor de cambio horizontal por ecuación de WLF para el caso de estireno.

$$\log_{10}(\alpha_T) = \frac{-17.4(T - T_0)}{51.6 + (T - T_0)} \quad (2.46)$$

La ecuación WLF cubre un intervalo en la temperatura de T_g a $T_g + 100^\circ \text{C}$, donde T_g es la temperatura de transición vítrea. Para poliolefinas y temperaturas mayores a $T_g + 100^\circ \text{C}$ es recomendable usar la ecuación tipo Arrhenius, Mavridis et al. (1992), Münstedt (1981).

Factor de cambio horizontal por ecuación de Arrhenius.

$$\alpha_T = \exp \left[\frac{E_H}{R} \left(\frac{1}{T + 273} - \frac{1}{T_0 + 273} \right) \right] \quad (2.47)$$

Donde:

E_H = energía de activación horizontal

R = constante de los gases 1.987 cal/mol/°C.

El factor de cambio vertical es análogo al cambio horizontal incluyendo la energía de activación vertical.

Factor de cambio vertical.

$$b_T = \exp \left[\frac{E_V}{R} \left(\frac{1}{T + 273} - \frac{1}{(T_0 + 273)} \right) \right] \quad (2.48)$$

Donde:

E_V = energía de activación vertical

R = constante de los gases 1.987 cal/mol/°C.

El cambio de datos generalmente introduce un módulo o esfuerzo dependiente de la energía de activación horizontal o vertical con una energía de activación vertical

el diéctrico ϵ y $\tan \delta$. Se asume que es necesario considerar α_T y b_T para los datos cuando cambian de T a T_0 .

Las energías de activación horizontal y vertical se obtienen de la gráfica de $\tan \delta$ contra frecuencia y la gráfica de $\tan \delta$ contra módulo complejo, respectivamente. Este es el cálculo recomendado, así como la estimación independiente de las dos energías.

En la gráfica de frecuencia contra $\tan \delta$ o viceversa a varias temperaturas, se puede tener curvas paralelas separadas por cierta diferencia determinada por un cambio horizontal α_T solamente, el cambio vertical no aparece en esta gráfica. Por lo tanto la grafica de frecuencia contra $\tan \delta$ es ideal para la estimación de la energía de activación horizontal E_H , lo mismo puede hacerse con la grafica a diferentes temperaturas de módulo complejo contra $\tan \delta$ o viceversa puede generarse curvas separadas por cierta distancia el factor de cambio vertical b_T , solamente el vertical aparece en la grafica. El factor de cambio $b_T = 1$ corresponde a una energía de activación vertical $E_V = 1$.

El módulo de almacenamiento, pérdida y $\tan \delta$ cambian con la temperatura como se describe a continuación:

Dependencia de la temperatura para el módulo de almacenamiento.

$$b_T G'(\alpha_T \omega, T) = G'(\omega, T_0) \quad (2. 49)$$

Dependencia de la temperatura para el módulo de pérdida.

$$\alpha_T G''(\alpha_T \omega, T) = G''(\omega, T_0) \quad (2. 50)$$

Dependencia de la temperatura para $\tan \delta$.

$$\tan \delta(\alpha_T \omega, T) = \tan \delta(\omega, T_0) \quad (2. 51)$$

Varias propiedades viscoelásticas en términos de $\tan \delta$ y temperatura.

Dependencia de la temperatura y $\tan \delta$ para G' .

$$G'(T, \tan \delta) = (1/b_T) G'(T_0, \tan \delta) \quad (2. 52)$$

Dependencia de la temperatura y $\tan \delta$ para G'' .

$$G''(T, \tan \delta) = (1/b_T) G''(T_0, \tan \delta) \quad (2. 53)$$

Dependencia de la temperatura y $\tan \delta$ para ω .

$$\omega(T, \tan \delta) = (1/\alpha_T) \omega(T_0, \tan \delta) \quad (2.54)$$

Dependencia de la temperatura y $\tan \delta$ para G^* .

$$G^*(T, \tan \delta) = (1/b_T) G^*(T_0, \tan \delta) \quad (2.55)$$

Dependencia de la temperatura y $\tan \delta$ para η^* .

$$\eta^*(T, \tan \delta) = ((\alpha_T/b_T) \eta^*(T_0, \tan \delta)) \quad (2.56)$$

b) Punto de cruce G_c

La ecuación de G' , G'' y ω indican que el módulo de punto de cruce G_c ($G_c(T) = G'(T, \tan \delta=1) = G''(T, \tan \delta=1)$) y frecuencia de cruce ω_c ($\omega_c(T) = \omega(T_0, \tan \delta=1)$). Es conveniente escalar los parámetros, seleccionar un valor de módulo y frecuencia en un nivel arbitrario de $\tan \delta$ provee parámetros escalados aceptablemente. Por ejemplo G' / G_c o G'' / G_c contra ω/ω_c resultando en una grafica independiente de la temperatura.

c) Espectro de relajación

La dependencia de la temperatura de los datos de viscoelasticidad lineal es discutida en términos del espectro de relajación $H(t)$, donde $H(t)$ es la fuerza de relajación del material en un tiempo t . Todas otras propiedades viscoelásticas lineales son derivadas del espectro de relajación, Mavridis et al. (1992). El espectro de relajación puede obtenerse de la superposición de diferentes temperaturas por cambio vertical, a lo largo del eje de los esfuerzos de relajación, y cambio horizontal, a lo largo del eje de tiempo.

Dependencia de la temperatura para la fuerza de relajación.

$$b_T H(t/\alpha_T, T) = H(t, T_0) \quad (2.57)$$

Donde:

b_T = cambio vertical

α_T = cambio horizontal

T = Temperatura

T_0 = Temperatura de referencia

t = Tiempo

4. Caracterización reológica de ABS

Las mediciones reológicas a bajos esfuerzos de corte son muy sensibles a cambios en los pesos moleculares, grado entrecruzamiento y contenido de partículas de hule. Estas mediciones ayudan a definir la estabilidad térmica, ya que se pueden determinar cambios en la viscosidad a temperatura y velocidad de corte constante. Si hay caída en la viscosidad indica degradación y si hay un incremento puede haber entrecruzamiento. Anh, et al. (2000) realiza un trabajo de investigación con pruebas dinámicas para caracterizar la fase hule y encontró que una frecuencia de oscilación con 15% de deformación, es el límite superior para mantener el comportamiento viscoelástico lineal. Los polímeros de ABS exhiben comportamiento adelgazante al ser sometidos a corte. La temperatura de transición para la fase de SAN es de 106°C y la fase de polibutadieno tiene una temperatura de transición de -84°C , Bertin et al. (1995).

A bajas frecuencias, aparece la meseta elástica secundaria, se caracteriza por presentar un valor constante del módulo de almacenamiento. G' es mayor que G'' por lo tanto el ABS exhibe un comportamiento más elástico que viscoso, Bertin et al. (1995), Aoki (1981), (1987), Takahashi et al. (1989), Lee et al. (2002). Este sistema elástico a bajas frecuencias aparece usualmente en sistemas heterogéneos, Bertin et al. (1995). G' depende fuertemente de la fase de SAN del ABS y G'' depende solamente del contenido de la fase dispersa, partículas de elastómero + injerto SAN copolímero, Takahashi et al. (1989). Puede no aparecer la meseta secundaria en algunos polímeros de ABS, Aoki (1981). Es también a bajas frecuencias que aparece un incremento en la viscosidad que puede estar en función del contenido de polibutadieno, el aumento de la viscosidad puede ser tan alto que puede mostrar ausencia de flujo y llegar a un valor crítico llamado esfuerzo de fluencia, Münstedt (1981). La aparición de la meseta secundaria no ha sido explicada en su totalidad, ha sido atribuida a la existencia de largos tiempos de relajación, por la formación de estructuras de orden superior, por ejemplo: estructuras de aglomeración, estructuras tridimensionales o entrecruzamiento químico que son promovidos por el aumento de la temperatura, Anh, et al. (2000), Lee et al. (2002), Bertin et al. (1995), Aoki (1981), (1987). Cuando hay mayor contenido de polibutadieno y menor tamaño de partículas se producen resistencia volumétrica y mayor adherencia de las cadenas durante la deformación lo que aumenta la presencia de la meseta secundaria. El entrecruzamiento químico en las partículas de hule puede causar mayor cantidad de enlaces entre las moléculas, aumenta el largo de las ramificaciones, limitar la movilidad y hacer un material más resistente a la deformación, Lee et al. (2002). Cuando se incrementa el contenido de polibutadieno, las mediciones reológicas en altas frecuencias muestran una pequeña diferencia, esto deduce que la influencia de las partículas de hule en procesos como inyección o extrusión puede no ser detectada. Münstedt (1981).

El principio de superposición tiempo temperatura puede ser aplicado a polímeros de ABS. La dependencia de la temperatura en el factor de cambio se puede expresar por la ecuación WLF, Aoki (1981), Münstedt (1981). Los resultados de mediciones a distintas

Los cambios pueden ser notables en una misma muestra, donde la viscosidad y el módulo complejo dependen del contenido de hule, más sin embargo, como lo demuestra Münstedt (1981) el factor de cambio no varía por el contenido de hule, por lo cual la dependencia de la temperatura no está influenciada por el contenido de hule y por lo tanto se puede trabajar con procedimientos análogos a los homopolímeros. El contenido de hule no cambia el volumen libre de la matriz y el coeficiente de expansión térmica, Münstedt (1981). Pero la presencia de estructuras, que generan la meseta secundaria, no permite la aplicación satisfactoria del principio de superposición tiempo-temperatura a bajas frecuencias, Aoki (1987). Cuando se grafica el log de G' contra log de ω , la pendiente que generalmente es de 2 disminuye por efecto de la meseta secundaria, Anh, et al. (2000). Los tiempos de relajación aumentan, Takahashi et al. (1989). Y se observa un comportamiento de fluencia debido a la reducción de la estabilidad de las partículas de hule, Lee et al. (2002), Aoki (1981), (1987). Lee et al. (2002), encuentra que las propiedades reológicas del ABS tienen un cambio significativo cuando se aumenta la temperatura de 140° C a 170° C, donde domina la fase de SAN. El cambio es menor cuando se aumenta de 170° C a 200° C.

Los cambios en el espectro de relajación dependen solamente de la fracción de volumen libre de la fase dispersa y es independiente de la naturaleza de las partículas del hule injertado. El volumen libre de ABS decrece ligeramente con el incremento de hule, Aoki (1981), Münstedt (1981) menciona que el volumen libre no es cambiado por el contenido de hule, aunque Bertin et al. (1995) menciona que la fracción de volumen libre se incrementa con el contenido de polibutadieno y también cuando la relación de estireno / acrilonitrilo es diferente entre el injerto y la matriz. Además menciona que otros parámetros como grado de injerto, peso molecular, porcentaje de acrilonitrilo en la matriz o tamaño de las partículas no tienen efecto en el volumen libre. El grado de injerto se define por la relación de masa del injerto de SAN-polibutadieno (peso de injerto SAN entre peso de polibutadieno). El grado de injerto correspondiente al mínimo de módulo complejo a bajas frecuencias es llamado grado crítico de injerto. El grado crítico de injerto, DG_c decrece cuando el tamaño de la partícula de hule incrementa, porque con partículas de mayor tamaño el área superficial será menor y, por lo tanto, menor será el área superficial y por lo tanto requiere de menor injerto. DG_c es independiente del contenido de polibutadieno. Un espectro de relajación de ABS en estado fundido consiste en dos regiones. Una región que caracteriza el copolímero SAN y decrece rápidamente y otra región que caracteriza la fase hule y prolonga el espectro a tiempos más largos de relajación. $H_{máx.}$ incrementa con el incremento de la fracción de volumen de la fase dispersa. Las partículas de hule aglomerado tienen mejor efecto en el espectro de relajación en la región de mayor tiempo, por lo que se observa que el $H_{máx.}$ de ABS con hule aglomerado es más alto que un ABS con partículas finamente dispersadas, Aoki (1981), (1987).

8. Modelos de la Estructura del ABS

Existen dos posibilidades de construcción de estructuras de las partículas de hule en la matriz de ABS que aumentan esfuerzos de fluencia. Las partículas de hule forman paredes formando la estructura de una célula. La matriz que queda dentro queda inmovilizada, cuando aparecen esfuerzos aplicados decaen esas estructuras permitiendo el flujo libre de moléculas. Fig. 2. 17.

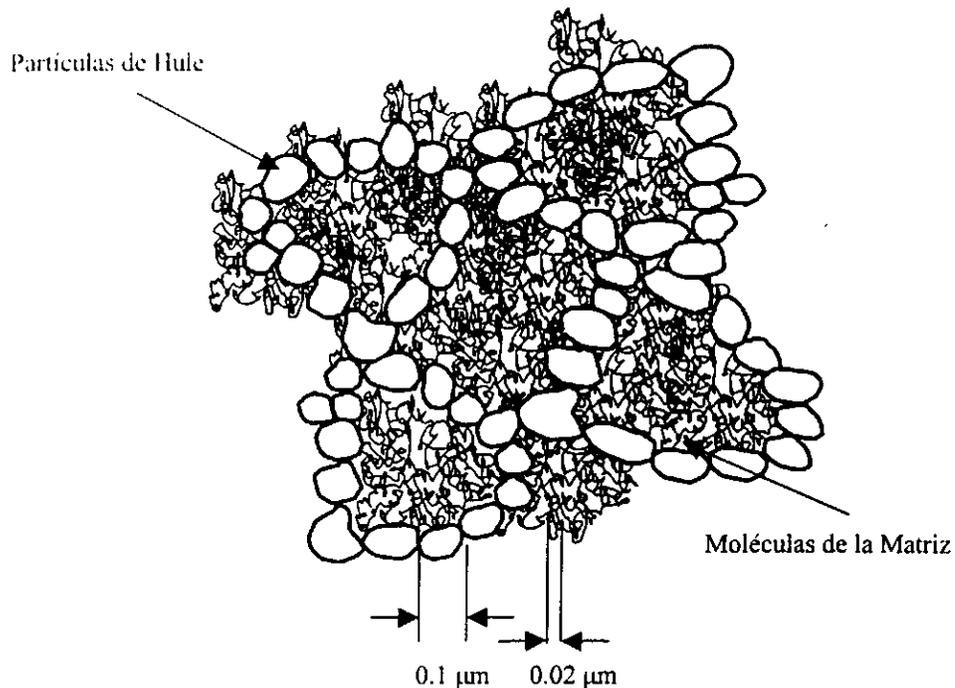


Fig. 2. 17 Modelo de estructura de células construido por partículas de hule, Münstedt (1981).

Otro modelo es cuando la distancia entre partículas de hule no es mayor a 0.05μ y se mantiene una estructura unida en tercera dimensión, Fig. 2. 18. Se forma puentes entre el injerto de las partículas de hule llamado "bridged", el espesor de la capa de injerto tiene un espesor alrededor de 0.02μ , la fuerza de enlace entre las capas de injerto de las moléculas proporciona comportamiento de esfuerzos de fluencia y puede aparecer desde pequeñas concentraciones de hule, Münstedt (1981). Esto explica porque cuando existe aglomeración disminuye la viscosidad porque disminuye el número de puentes o "bridged" que dificultan el flujo, Münstedt (1981).

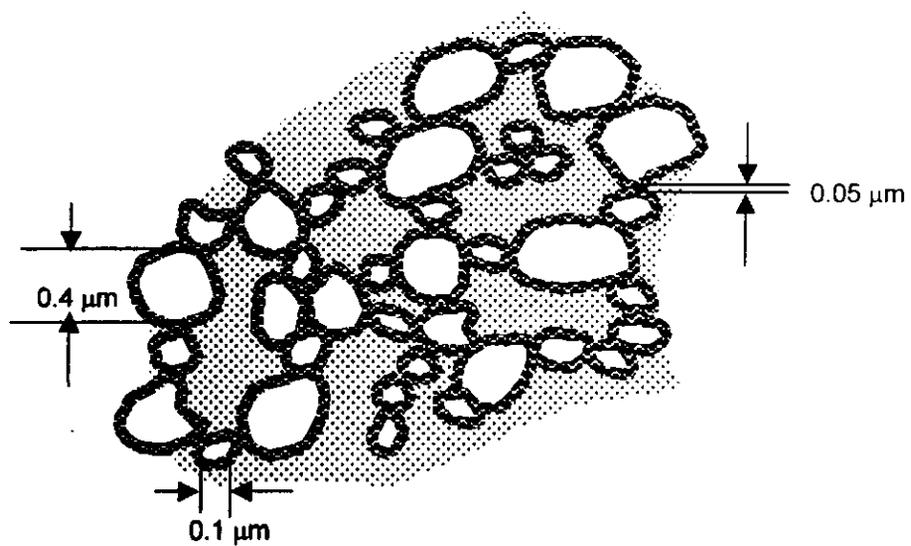


Fig. 2. 18 Modelo de estructura construida por unión entre el injerto de SAN de las partículas de hule.

CAPITULO III. OBJETIVOS

El presente trabajo se plantea como objetivos principales los siguientes:

Objetivo General:

Analizar el efecto del reciclado primario del ABS (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) durante el proceso de moldeo por inyección, sobre las propiedades mecánicas y reológicas en función del número de ciclos.

Objetivo Específico:

Predecir el comportamiento mecánico y reológico de ABS sometido a reciclado primario en función del número de ciclos, mediante la utilización de algoritmos reportados.

CAPITULO IV. HIPÓTESIS

Las propiedades mecánicas y reológicas de los polímeros modificados con hule como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), varían esencialmente por factores tales como el contenido de hule, distribución, cantidad de injerto y el tamaño y forma de las partículas. Además el reciclado primario puede producir degradación termoxidativa, y termomecánica cambiando la estructura de la fase dispersa de polibutadieno en la matriz de SAN y modificando así las propiedades mecánicas y reológicas originales. Específicamente se plantea que los cambios en las propiedades mecánicas y reológicas son dominados por la modificación que sufre la estructura molecular de la fase hule y se pueden predecir las propiedades mecánicas y reológicas en función del número de ciclos de reproceso y el contenido de material virgen adicionado durante el reproceso.

Las hipótesis que se plantean son:

Las propiedades mecánicas y reológicas del ABS son afectadas al aumentar el número de ciclos durante el reciclado primario, cuando no se añade material virgen.

Cuando se adiciona material virgen el cambio en las propiedades mecánicas y reológicas no es significativo.

La velocidad del tornillo influye en el cambio de las propiedades mecánicas y reológicas.

CAPITULO V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el propósito de analizar las propiedades mecánicas y reológicas, se prepararon muestras de reciclado primario de ABS en moldeo por inyección, adicionando 0%, 30% y 70% de material virgen antes de cada paso de reproceso de manera constante hasta completar 10 ciclos de reproceso.

A. Preparación de Probetas

El material utilizado para el desarrollo de este trabajo es una resina de ABS de nombre comercial Cycolac GPT 5500-1000 de GE Plastics clasificado por el proveedor como de alto impacto. Con número de Lote: FC2175-01 con origen en Coburg Ontario, Canadá. Las especificaciones del material reportadas por el proveedor están en la Tabla 5.1. General Electric clasifica esta resina para uso en moldeo por inyección para piezas automotrices, alto brillo y alto impacto. Se analizó el Índice de Fluidéz de la resina virgen resultando ser de 5.88 g/10 min.

Tabla 5.1 Especificaciones de la resina ABS Cycolac GPT 5500 de GE Plastics.

PROPIEDAD	CYCOLAC® GPT5500	Unidades	Método
Esfuerzo de tensión, fluencia, Tipo I, 0.2 in/min	6100 (42)	Psi (MPa)	ASTM D 638
Módulo de tensión, 0.2 in/min	340000 (2344)	Psi (MPa)	ASTM D 638
Esfuerzo de flexión, fluencia, 0.05 in/min, 2" espacio	10500 (72)	Psi (MPa)	ASTM D 790
Módulo de flexión, 0.05 in/min, 2" espacio	370000 (2551)	Psi (MPa)	ASTM D 790
Dureza, Rockwell R	109	-	ASTM D 785
Impacto Izod, muesca, 22.8° C	5.2 (278)	ft-lb/in (J/m)	ASTM D 256
Índice de fluidez, 230C/3.8 kgf (l)	6.5	g/10 min Poise	ASTM D 1238
Viscosidad de fundido, 260C, 1000 sec-1	1600 (160)	(Pa*s)	ASTM D 3825

El material de ABS se moldeó por inyección utilizando una máquina de Inyección Battenfeld BA 750CDK, con tornillo convencional, una capacidad máxima de inyección de 183gr. de PS y una fuerza de cierre máxima de 75 Toneladas. Esta máquina cuenta con tres zonas de calefacción en el barril y una en la boquilla. El tornillo de esta máquina es de uso general con $D = 40\text{mm}$ y $L / D = 20$. El molde utilizado para la elaboración de las probetas fue de colada fría con cavidades de probetas para pruebas de resistencia a la tensión, de resistencia al impacto, flexión y apariencia. Se adaptó un equipo externo para calentamiento del molde con agua caliente.

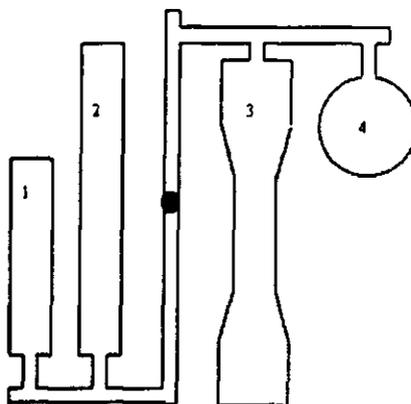


Fig. 5. 1 Probetas estándar (ASTM). 1: Prueba de Resistencia al Impacto, 2: Pruebas de flexión, 3: Prueba de Tensión, 4: Apariencia

Antes de iniciar los experimentos de reciclado primario se establecieron las condiciones de inyección para obtener la resistencia al impacto que reporta el proveedor. La resistencia al impacto es una de las propiedades que más se ve afectada por la velocidad de inyección, temperatura de molde o tiempo de enfriamiento, por ese motivo se utiliza como parámetro de referencia. Se varían las condiciones de inyección para tener buen acabado de las probetas y la resistencia al impacto que se logra es de 6.5 pie lb / pul. Las condiciones recomendadas por el proveedor para procesar la resina de ABS están en la Tabla 5.2. También se reportan las condiciones que se utilizaron para realizar los experimentos de reciclado primario. Se puede observar que el valor de contrapresión usado es de 25 bar a diferencia de la recomendación de 3.45 a 6.96 bar, el cambio se realizó para obtener probetas sin defectos de llenado y lograr la resistencia al impacto que indica el proveedor.

Para conocer el efecto de la cantidad de material virgen y la velocidad del tornillo se obtienen muestras de acuerdo con el diseño de experimentos. Se planteó un diseño de experimentos del tipo factorial como se muestra en la Tabla 5.3, para simplificar el número de experimentos se analizan por separado los factores % de material virgen y velocidad del tornillo.

La nomenclatura usada para identificar las muestras de los experimentos es como se describe en la Tabla 5.4 y Tabla 5.5. Para el primer experimento se hace variar la cantidad de material virgen para conocer su influencia en las propiedades del material con reciclado primario, aquí se usa una velocidad del tornillo de 55 rpm para todos los experimentos, (Tabla 5.4) y en la segunda serie de experimentos se hace variar la velocidad del tornillo y la cantidad de material virgen adicionado es 0% para todos los tratamientos, (Tabla 5.5). Por lo tanto se repiten las muestras con 0% de material virgen y velocidad de tornillo de 55 rpm, (1v0r55, 2v0r55, 3v0r55,...., 10v0r55). esto da lugar a 50 experimentos en total.

Tabla 5.2. Condiciones de procesamiento para la fabricación de probetas de ensayo de impacto en planta piloto.

Parámetro	Unidades	GEplastics	Usadas en planta piloto
Temperatura de secado	° C	82-94	80
Tiempo de secado	h	2-5	3
Tiempo de secado acumulado	h	9	3-6
Contenido de humedad, máximo	%	0.11	-
Temperatura de fundido	° C	218-260	230
Boquilla	° C	218-260	230
Frente	° C	216-238	235
Medio	° C	204-227	225
Atrás	° C	188-211	205
Temperatura del molde	° C	49-72	50
Presión de inyección	Bar		105
Tiempo de inyección	s		2.2
Velocidad de inyección V3/V2/V1	s		25/40/10
Presión de sostenimiento P1/P2/P3	Bar		65/70/80
Tiempo de presión de sostenimiento t1/t2/t3	S		1/1.5/2
Tiempo de enfriamiento	S		22
Contrapresión	Bar	3.45-6.96	25 *
Velocidad del tornillo	Rpm	30-61	55
Disparo del cilindro	%	50-71	33.3 cm
Ciclo total de inyección	S		39.8
Relación de compresión del tornillo L / D			20

* Observación: el valor de contrapresión es aumentado para obtener probetas sin defectos de llenado y lograr el valor de resistencia al impacto que indica el proveedor.

Tabla 5.3 Diseño de experimentos

Diseño	Nomenclatura	Factor	niveles	Unidades experimentales
1	v	Material virgen	3 niveles: 0, 30, 70 % de material virgen	1v0r55, 2v0r55, 3v0r55, ..., 10v0r55 1v30r55, 2v30r55, 3v30r55, ..., 10v30r55
		Numero de ciclo	10 niveles: 1, 2, 3, ..., 10 ciclos	1v70r55, 2v70r55, 3v70r55, ..., 10v70r55
2	N	Velocidad del tornillo	3 niveles: 40, 55 y 90 rpm	1v0r40, 2v0r40, 3v0r40, ..., 10v0r40
		Numero de ciclo	10 niveles: 1, 2, 3, ..., 10 ciclos	1v0r55, 2v0r55, 3v0r55, ..., 10v0r55 1v0r90, 2v0r90, 3v0r90, ..., 10v0r90

Tabla 5.4 Identificación de muestras para analizar la influencia de la cantidad de material virgen

Ciclo	% De Material Virgen		
	0 %	30%	70%
1	1v0r55	1v30r55	1v70r55
2	2v0r55	2v30r55	2v70r55
3	3v0r55	3v30r55	3v70r55
4	4v0r55	4v30r55	4v70r55
5	5v0r55	5v30r55	5v70r55
6	6v0r55	6v30r55	6v70r55
7	7v0r55	7v30r55	7v70r55
8	8v0r55	8v30r55	8v70r55
9	9v0r55	9v30r55	9v70r55
10	10v0r55	10v30r55	10v70r55

Nomenclatura: 1, 2, 3,... 10: número de ciclo; v0, v30, v70: material virgen que se adiciona al reciclado 0%, 30% y 70% respectivamente; r55: velocidad del tornillo de 55 rpm.

Tabla 5.5 Identificación de muestras para analizar la influencia de la velocidad de tornillo.

Ciclo	Velocidad Del Tornillo		
	40	55	90
1	1v0r40	1v0r55	1v0r90
2	2v0r40	2v0r55	2v0r90
3	3v0r40	3v0r55	3v0r90
4	4v0r40	4v0r55	4v0r90
5	5v0r40	5v0r55	5v0r90
6	6v0r40	6v0r55	6v0r90
7	7v0r40	7v0r55	7v0r90
8	8v0r40	8v0r55	8v0r90
9	9v0r40	9v0r55	9v0r90
10	10v0r40	10v0r55	10v0r90

Nomenclatura: 1, 2, 3, 10: número de ciclo de reproceso; v0: material virgen que se adiciona al reciclado 0%; r40, r55, r90: velocidad del tornillo de 40, 55 y 90 rpm respectivamente.

La Fig. 5. 2 describe parte de la metodología para preparar las probetas. EL primer procesamiento es solo de material virgen se obtienen probetas inyectadas y el resto de las probetas y corredores se granulan en un molino, posteriormente se mezcla con el porcentaje de material virgen que indica el experimento y se realiza el segundo procesamiento, de esa manera se realiza el reciclado hasta cumplir con 10 ciclos de inyección. Siempre antes de comenzar la inyección, la mezcla se sujeta a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 80° C durante 3 horas. Después de cada ciclo de granulación se hace una registra el tamaño de las partículas con una prueba de cribado en tamices, en el Anexo 1 se pueden revisar los resultados.

B. Aplicación de Algoritmos al Cambio de las Propiedades Mecánicas y Reológicas.

En este estudio de reciclado primario de ABS, se pretende ajustar algoritmos a los datos obtenidos experimentalmente, buscando predecir el comportamiento a estado estable, es decir cuando el número de ciclos es muy grande ($n \rightarrow \infty$).

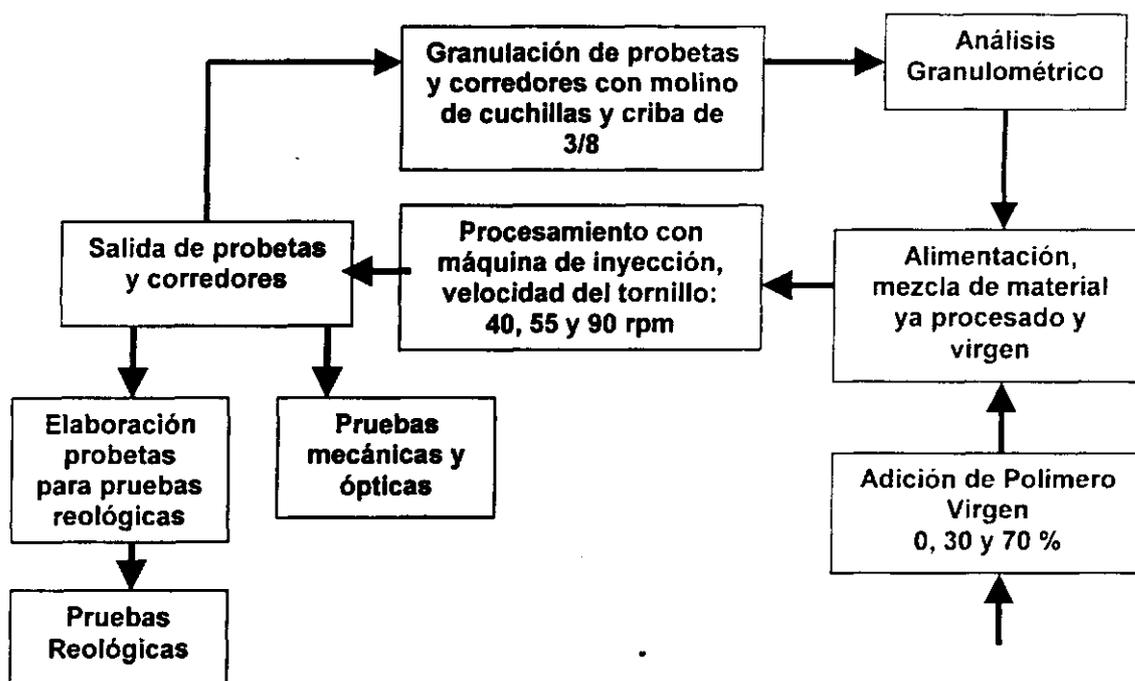


Fig. 5. 2 Metodología de obtención de probetas

El material alimentado en cada ciclo se compone de la mezcla de materiales con distinto historial térmico, como se ilustra en la Fig. 5. 4. Se asume que la alimentación es una mezcla lineal, el material virgen se adiciona en cada ciclo, siempre en la misma proporción, pero el material virgen original disminuye de manera exponencial y está en función de la cantidad de material virgen que se adiciona.

La composición de la mezcla de alimentación para cada ciclo se puede ver en la Tabla 5.6 para 70 % de material virgen; la Tabla 5.7 para 30 % de material virgen; y Tabla 5.8 para 0 % de material virgen. Como se puede ver en la Tabla 5.6 adicionando un 70 % de material virgen la caída exponencial obedece a 70^{n-1} , también de acuerdo con la (2. 3). Y lo mismo en la Tabla 5.7 para 30 % de material virgen, la caída de material es igual a 30^{n-1} , donde n es el número de ciclos de alimentación de material virgen.

estable de materiales con distinto historial térmico, el estado estable se alcanza a menor cantidad de ciclos, cuanto mayor sea el % de material virgen adicionado.

Para analizar la predicción de propiedades, se usan tres modelos para predicción del cambio en las propiedades: pérdida lineal de propiedades (2. 4), pérdida exponencial (2. 5), pérdida compensada (2. 6). Tratando de encontrar las constantes que se adapten mejor al comportamiento del material durante el reproceso.

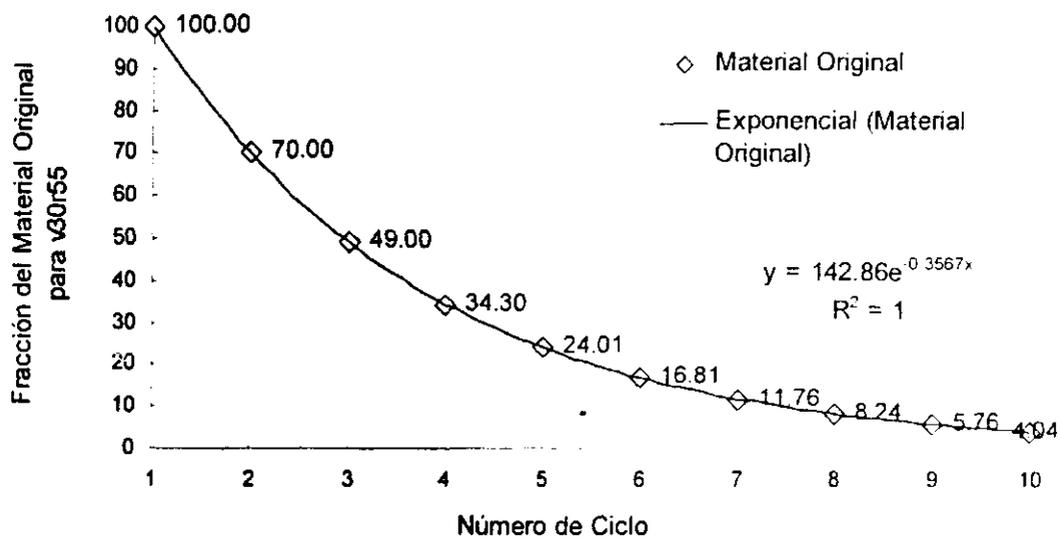


Fig. 5. 3 *Disminución del material original para la mezcla v30r55, se observa el comportamiento exponencial.*

Tabla 5.7 Composición del historial térmico en mezcla lineal con 30% de material virgen.

Ciclo	Ciclo de inyección										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.035
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.765	1.729
8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.235	2.471	2.471
7	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	11.765	3.529	3.529	3.529	3.529
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	16.807	5.042	5.042	5.042	5.042	5.042
5	0.000	0.000	0.000	0.000	24.010	7.203	7.203	7.203	7.203	7.203	7.203
4	0.000	0.000	0.000	34.300	10.290	10.290	10.290	10.290	10.290	10.290	10.290
3	0.000	0.000	49.000	14.700	14.700	14.700	14.700	14.700	14.700	14.700	14.700
2	0.000	70.000	21.000	21.000	21.000	21.000	21.000	21.000	21.000	21.000	21.000
1	100.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabla 5.8 Composición del historial térmico en mezcla lineal con 0% de material virgen.

Ciclo	Ciclo de inyección										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
10		0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
9		0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
8		0	0	0	0	0	0	0	100	0	0
7		0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
6		0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
5		0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
4		0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
3		0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
2		0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
1	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

C. Resistencia a la Tensión

Las probetas utilizadas para esta determinación fueron inyectadas con dimensiones de acuerdo a la norma ASTM D 638. Para la prueba se utilizó una máquina de tracción universal Instron modelo 4301, tiene un par de mordazas, una móvil y una fija, una celda de 5 kN que detecta la fuerza aplicada y un control de velocidad de separación de las mordazas capaz de mantenerla constante durante la prueba. Las condiciones a las que se realizó la prueba fueron: temperatura 25°C y velocidad de mordazas de 5 mm/min. Estas condiciones de operación se fijaron de acuerdo a la norma ASTM D 638: se registraron los valores de módulo de Young, esfuerzo en el punto de cedencia y el esfuerzo máximo.

se rompa, se mide el esfuerzo de tensión en el punto de deformación donde se pueda medir la fuerza necesaria para romper el material y la capacidad de elongación (deformación) antes de romperse. Ramírez et al. (1996). Los valores obtenidos en la evaluación de esta propiedad se utilizan frecuentemente para control de calidad de la resina y del producto terminado. Sus expresiones matemáticas son:

Esfuerzo de tensión.

$$\sigma = F / A_0 \quad (5.1)$$

Donde:

σ = Esfuerzo de tensión

F = Fuerza de tensión

A_0 = Área original

Deformación.

$$\varepsilon = (L_f - L_i) / L_i \quad (5.2)$$

Donde:

ε = Deformación

L_i = Longitud inicial

L_f = Longitud final

Módulo de Young.

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (5.3)$$

Donde:

E = Módulo de Young

σ = Esfuerzo de tensión en un punto sobre la parte recta del diagrama de esfuerzo-deformación

ε = Deformación en el punto seleccionado en la parte recta del diagrama esfuerzo deformación

D. Resistencia al Impacto (Izod)

Se inyectaron probetas estándar de acuerdo a la norma ASTM D256. La prueba fue realizada en un equipo Custom Scientific Instruments a temperatura ambiente (25°C). La prueba de impacto tiene la finalidad de medir la capacidad de una pieza de material para soportar un golpe repentino. Un péndulo de energía conocida golpea la probeta donde se encuentra la muesca, ahí se concentran los esfuerzos y se genera una fractura, esto

La resistencia al impacto Izod se define como la energía absorbida para romper la pieza (energía absorbida) se calcula sobre la base de la energía potencial inicial menos la energía cinética resultante después del golpe con la pieza. La resistencia al impacto Izod es obtenida en función del espesor de la pieza y la energía necesaria para romperla, esto es el ancho de la pieza, se tiene estandarizado a 12.7 mm. La resistencia al impacto para probeta tipo Izod en ABS a 23° C se reporta de 4 a 10 lb*pie/pulg para alto impacto y de 2 a 4 lb*pie/pulg para mediano impacto.

Resistencia al Impacto.

$$RI = \text{Energía} / \text{Espesor} = \text{Joule} \quad (5.4)$$

Donde:

RI = Resistencia al Impacto

Energía (Joule)

Espesor (m)

E. Índice de Amarillamiento

Este método de prueba es usado para determinar el grado de amarillamiento o el cambio en el grado de amarillamiento bajo la iluminación de una lámpara de fluorescencia homogénea. El método es usado en la evaluación de la degradación de plásticos expuestos al calor, la luz o el medio ambiente. La prueba del Índice de Amarillamiento se llevo a cabo de acuerdo a la norma ASTM D-1925 en un colorímetro HUNTER modelo D25-2, antes de proceder a la evaluación de las muestras se realizaron una serie de calibraciones encontrando como parámetros: L: +90.7, A: -0.7, B: +1.6, X: +79.2, Y: +81.2, Z: +93.4.

F. Reometría Oscilatoria

La caracterización reológica de los materiales se llevó a cabo en un Espectrómetro Dinámico Universal Paar Physica USD 200, utilizando el software Paar Physica US 200 V 2.3. El Reómetro Oscilatorio es un equipo que puede trabajar a bajas velocidades de corte, equipado con un plato paralelo montado a un actuador y otro plato sobre un transductor. La muestra se localiza entre los platos. El actuador proporciona fuerzas oscilatorias a la muestra en una frecuencia y el transductor registra la respuesta de la muestra. Anh, et al. (2000). El reómetro y la unidad de control de temperatura del plato inferior se controlan por el software. Se usa la geometría de platos paralelos de 25mm de diámetro. A continuación se describen los pasos a seguir para realizar las mediciones:

Fig. 5. 5 Barrido de amplitud a baja frecuencia para elegir la separación entre los platos paralelos (gap).

Hay que tomar en cuenta que dicha distancia se ve afectada por cambios significativos en la temperatura. Se hace un barrido de varias distancias entre los platos paralelos y se encuentra que el valor de G' , G'' y η' tiene la misma respuesta para una separación de platos de 0.6 y 0.7 mm. en la Fig. 5. 5 se puede ver que la respuesta es similar. Se selecciona hacer la caracterización con un espacio de 0.65 mm entre los platos paralelos, en todas las pruebas.

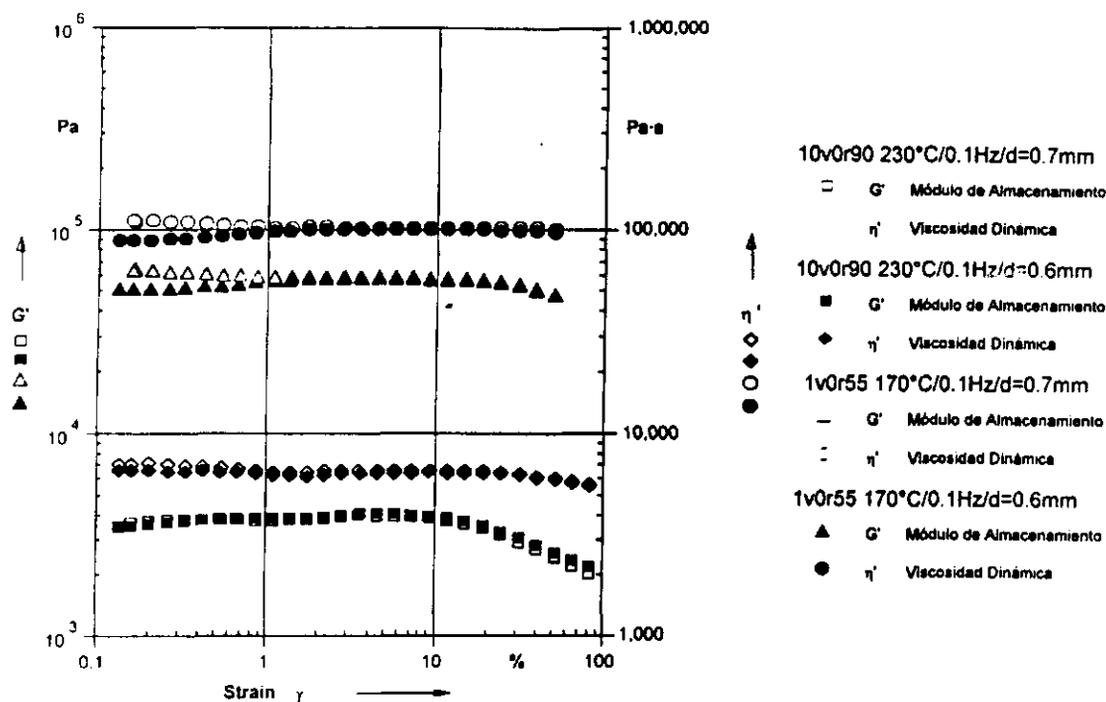


Fig. 5. 5 Barrido de amplitud a baja frecuencia para elegir la separación entre los platos paralelos y localizar la zona viscoelástica lineal.

2. La respuesta no debe ser distorsionada.

Dentro de los procedimientos incluidos en el software del reómetro, se seleccionó el análisis oscilatorio que involucra realizar pequeñas perturbaciones en la estructura de los materiales. Macosko (1994). Esta técnica difiere de la relajación de esfuerzos (creep) en que analiza elementos estructurales por medio de tiempos de respuesta relativamente cortos. En esta técnica, el esfuerzo aplicado varía en forma de una onda sinusoidal, cuya amplitud es proporcional al torque o esfuerzo aplicado y al variar la frecuencia, el reómetro modula velocidad en la cual el esfuerzo aumenta y disminuye, aunque en este caso estas variaciones no son llevadas a cabo en forma lineal. La esencia de esta

de amplitud en el análisis de los datos computados dentro de la ventana de análisis para evitar una pérdida destructiva. Como regla general conviene manejar bajos esfuerzos en lugar de valores altos de esfuerzo para evitar daños en la estructura de la muestra.

Al aplicar una onda de esfuerzos sinusoidal, la respuesta resultante de la deformación puede surgir como una segunda onda sinusoidal o como una onda distorsionada. La distorsión ocurre por procesos mecánicos ocasionados por fuerzas o interacciones dentro de la estructura de la muestra, que son esencialmente gobernados por relaciones no lineales. Resulta difícil obtener información adecuada de ondas de respuesta que se encuentran distorsionadas.

3. Encontrar la zona viscoelástica lineal.

A ciertos valores de esfuerzo, la respuesta de la deformación al esfuerzo aplicado es lineal resultando una onda de deformación sinusoidal; esta respuesta caracteriza la región viscoelástica lineal y es la única región que proporciona datos con significado útil y absoluto. La onda de deformación resultante puede variar en relación con la onda de esfuerzo aplicado, de acuerdo a su fase. La relación de fase de las dos ondas provee información sobre el tipo de respuesta que la muestra esta presentando, elástica o viscosa. Una respuesta puramente elástica se caracterizará por un ángulo de fase de cero, mientras que la respuesta de un fluido puramente viscoso se caracteriza por un ángulo de desfase de 90° , un fluido viscoelástico se encontrará dentro de estos dos comportamientos extremos. El reómetro mide una fase "pura", la cual junto con la amplitud forma la base de todos los datos producidos en el menú de oscilación. Esta fase "pura" incluye un efecto de inercia asociado con el reómetro y la geometría seleccionada. De esta manera resulta crítico seleccionar el valor de inercia correcto de acuerdo a la geometría de medición, para que vía el software se realicen las correcciones necesarias para obtener el ángulo de fase reológicamente importante, denominado delta (δ), al cual se le corrigen los efectos de inercia dejando tan sólo la contribución correspondiente a la respuesta de la muestra analizada. La selección de las opciones apropiadas dentro del menú de oscilación es vital, permitiendo controlar el desplazamiento, el torque aplicado, la frecuencia de deformación y el monitoreo de una gran cantidad de variables reológicas. El reómetro permite realizar pruebas en el modo manual, realizar barridos de frecuencias de deformación, de tiempos de deformación, de esfuerzos y de temperatura. La caracterización de las muestras analizadas se llevó a cabo primero realizando un análisis en el modo manual, para identificar la región viscoelástica lineal de la muestra, *Fig. 5. 5*, los datos se pueden consultar en el anexo 2.

4. Determinar la deformación de prueba

Una vez que la muestra y los detalles del sistema de medición han sido alimentados, este modo de experimentación manual permite asignar un valor de torque o esfuerzo a cualquier frecuencia dentro del intervalo del aparato y observando el efecto de dicha deformación sobre las variables seleccionadas, se decide si la respuesta de la muestra a la oscilación es lineal. Este procedimiento se llevó a cabo para analizar la reproducibilidad de las determinaciones en cierto intervalo de esfuerzos, así como para identificar la región viscoelástica lineal de las muestras analizadas. Para asegurar que la muestra esta respondiendo dentro de las fronteras de la región viscoelástica lineal, se deben satisfacer lo siguiente: La onda de respuesta debe ser sinusoidal, aunque no necesariamente libre de ruidos, especialmente a valores bajos de esfuerzos y frecuencias. El ángulo de fase delta no debe exceder los 90° , de otra forma los efectos de inercia se encontraran dominando la respuesta. El incremento en desplazamiento o porcentaje de deformación debe ser lineal con el incremento de esfuerzo. Los valores de los módulos de almacenamiento G' y la viscosidad dinámica η' , deben permanecer constantes mientras las mediciones se llevan a cabo en la región viscoelástica lineal.

Una vez identificada la región donde la respuesta es lineal, se selecciona un valor de esfuerzo o deformación que se va a usar para explorar la estructura del material con reproceso primario. En el caso de las muestras analizadas, el modo manual proporcionó un intervalo de deformación en donde la respuesta viscoelástica es lineal y en donde el reómetro presenta repetibilidad. Se analizan muestras que tienen comportamiento extremo, para elegir condiciones de operación, así todas las muestras a evaluar tendrán comportamiento viscoelástico lineal. Se elige la muestra que tiene menor degradación o mayor viscosidad (1mv0) y la muestra con mayor degradación o menor viscosidad (10mv090). Pero la muestra que tiene mayor viscosidad se debe evaluar a la temperatura más baja de las temperaturas seleccionadas y la muestra con menor viscosidad a la temperatura más alta, y de esas maneras cubrir el intervalo de las condiciones de operación. También debemos elegir las frecuencias mayor y menor que vamos a utilizar, así que se realiza la medición de 1mv0 a 170°C y 0.1 Hz de frecuencia y 10mv090 a 230°C y 0.1 Hz de frecuencia, Fig. 5. 5, y de la misma manera para una frecuencia de 50 Hz., Fig. 5. 6 , los datos de ambos barridos de amplitud se pueden consultar en el Anexo 2. Se elige una deformación constante del 5% para realizar los barridos de frecuencia, después de analizar los comportamientos extremos y asegurando estar dentro de la capacidad de torque del quipo y del comportamiento viscoelástico lineal de G' y η' para todas las muestras.

Una vez seleccionada la deformación de prueba, se analizó la respuesta viscoelástica de todas las muestras mediante un barrido logarítmico para una n temperatura dada, para determinar cómo los parámetros estructurales G' , G'' y η' son afectados al cambiar la frecuencia de deformación, Fig. 5. 7. El cambio del ángulo de fase delta se dará a medida que la muestra se mueva del comportamiento viscoso a bajas frecuencias ($\delta \rightarrow 90$), al comportamiento elástico a altas frecuencias ($\delta \rightarrow 0$).

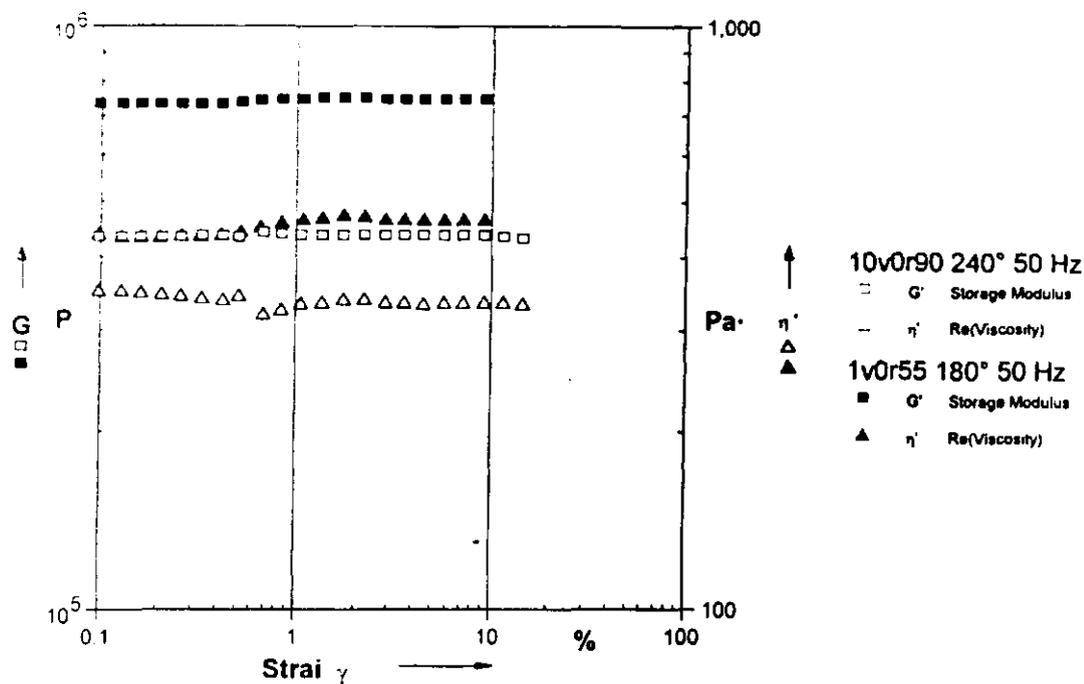


Fig. 5. 6 Barrido de amplitud a alta frecuencia, para localizar zona viscoelástica lineal y probar estar dentro de la capacidad del reómetro.

5. Barrido de frecuencia.

Para obtener datos que describan la región viscoelástica, se efectuó un barrido de frecuencias a varias temperaturas y mediante la superposición tiempo-temperatura de los datos, se obtuvieron curvas maestras del comportamiento viscoelástico de los materiales analizados (a una determinada temperatura). Las temperaturas seleccionadas son 180° C, 200° C, 220° C y 240° C. No se usa atmósfera de nitrógeno por lo cual se procura no exceder el tiempo de montaje de la muestra, y se elige una frecuencia mínima de 0.1 Hz, para evitar degradación en la muestras. Las curvas maestras obtenidas se utilizarán para analizar la influencia de la estructura molecular presente en cada experimento sobre las propiedades reológicas.

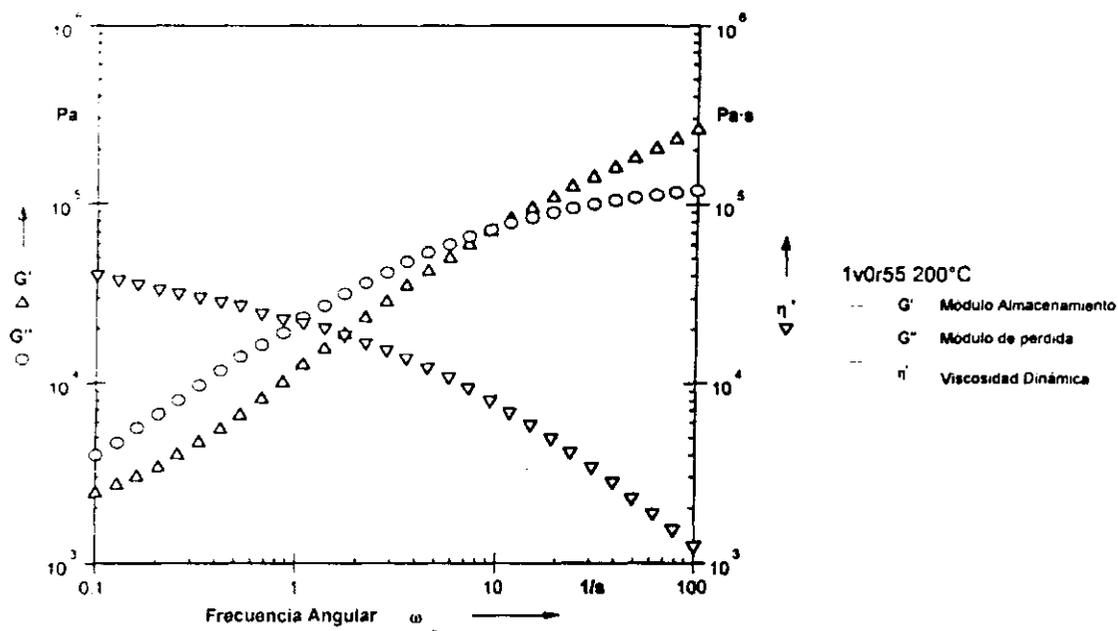


Fig. 5.7 Respuesta al barrido de frecuencia aplicando una deformación constante del 5%.

G. Cromatografía de Permeación en Gel

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) es un método para la separación, purificación y análisis de mezclas de sustancias. Se emplea principalmente para la determinación de pesos moleculares y polidispersidades. Se basa en separar las moléculas poliméricas en función de su volumen hidrodinámico en solución, con relación al tamaño correspondiente a los poros de las partículas empacadas sobre las cuales van a fluir. La mayor limitación de la GPC convencional con un solo detector de concentración, tal como un refractómetro, es que resulta incapaz para distinguir entre los efectos de peso molecular y las diferencias estructurales sobre el tamaño molecular.

La técnica no es directa, es necesario realizar la calibración de la columna de separación mediante un polímero estándar con una distribución de pesos moleculares conocida y estrecha, así se toma de referencia para determinar el valor de los pesos moleculares y su distribución. El objetivo del análisis es determinar cambios en la fracción entrecruzada no soluble (polibutadieno) y fracción soluble (fase SAN) y cambios en los valores de los pesos moleculares promedio y distribución de pesos moleculares de la fase SAN, así como relacionar estos valores con las propiedades mecánicas y reológicas del ABS sometido a reciclado primario.

El contenido de gel se determinó para el material obtenido después de la inyección, en las muestras 1mv0, 5mv0, 10mv0 y 10mv30. Se disolvió 1 g de cada material en etil metil

El contenido de goma (Mn) fue determinado por medio de un gel que fue separada de la fracción soluble (matriz de SAN) por medio de centrifugación utilizando una centrífuga Avanti a 2000 rpm y una temperatura de -20°C durante una hora. El sobrenadante se precipitó en metanol para obtener el poliestireno libre y el gel se secó en una estufa bajo vacío a 50°C hasta peso constante. El contenido de gel se determinó gravimétricamente. El equipo que se utilizó fue un cromatógrafo de permeación en gel marca Hewlett Packard con tres columnas ultrastyrigel (105, 104, 103, A°). Los estándares empleados fueron de poliestireno (580-390000 g/mol) con distribución estrecha, seleccionando los necesarios para el análisis completo de la curva de distribución de pesos moleculares de todas las muestras analizadas.

H. Espectroscopia de Infrarrojo

El análisis de FTIR se llevó a cabo en un Espectrofotómetro de FT-IR Nicolet 55°, se preparó una película de 0.001" (una milésima de pulgada) de espesor prensando en caliente. El espectro IR ($200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) resulta de los cambios de energía rotacional y vibracional de la molécula, que absorben o emiten energía. Las muestras seleccionadas son 1mv0, 5mv0, 10mv0 y 10mv30.

El objetivo de este análisis es determinar si existen cambios en la estructura química durante el reciclado primario del ABS. Se analizan los cambios en la banda de 1680 cm^{-1} , la cual se atribuye a la presencia de grupos cetónicos conjugados con dobles enlaces, debido a la degradación oxidativa de las unidades de butadieno presentes en el ABS. Las bandas a 702 cm^{-1} de grupos aromáticos. La banda de 966 cm^{-1} correspondiente a dobles enlaces trans-polibutadieno, el cis-polibutadieno no se puede observar debido a la interferencia de bandas de estireno y vinilos butadieno se encuentra en la banda de 910 cm^{-1} . La banda de 2238 cm^{-1} a enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ ofrece información del acrilonitrilo. La banda de 1600 es usada para caracterizar el estireno.

I. Análisis con Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Este método asume que la pérdida de calor del calorímetro esta en función de la temperatura solamente. Por comparación de la velocidad de entrada de calor y elevación de la temperatura de la muestra del polímero con un estándar, el calor específico del polímero puede ser obtenido. También el método asume que las muestras son tan pequeñas que el equilibrio térmico se obtiene inmediatamente. Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un DSC 2920 de TA INSTRUMENTS empleando un barrido de temperatura de $20\text{-}120^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. De estas pruebas se obtuvo la capacidad calorífica a presión constante (C_p) en el intervalo de la T_g del ABS.

a. Análisis de la Morfología

Se pretende hacer uso de microscopio electrónica de barrido (MEB) para relacionar los cambios en la estructura del material con la pérdida de propiedades. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido. Las muestras analizadas son 1mv0, 5mv0, 10mv0, 10mv30, fracturadas en nitrógeno líquido para observar diferencias en la superficie de fractura, tamaño y forma de las partículas de polibutadieno.

CAPITULO VI. RESULTADOS

A. Metodología para la aplicación de los algoritmos

Se analiza por un lado el comportamiento de la mezcla v0r55 y su relación con v30r55 y v70r55, para evaluar el efecto del material virgen; y por otro lado mv040 y mv090 y su relación con v0r55 y relacionar el efecto de la velocidad del tornillo. Con mayor cuidado se analizan las propiedades de resistencia a la tensión, resistencia al impacto, índice de amarillamiento y reometría oscilatoria.

El análisis de estos resultados tiene el propósito de encontrar un algoritmo que se ajuste al comportamiento de la propiedad cuando se cambia el contenido de material virgen o velocidad del tornillo. Se aplican las ecuaciones propuestas por Throne (1987) y se propone una metodología de aplicación para la predicción de la propiedad. Throne (1987) propone algoritmos de pérdida lineal, (2. 8); declive, (2. 11); exponencial, (2. 14); y compensación. (2. 17). Los algoritmos que mejor se ajustan son el lineal y exponencial. El algoritmo de tipo declive depende de la propiedad del ciclo anterior, por lo tanto, no se considera una solución cuando no se desea hacer el experimento para un nivel de material virgen o rpm del tornillo. El algoritmo de pérdida por compensación calcula valores muy alejados de los reales. El algoritmo de pérdida exponencial calcula valores que se acercan a los reales, aunque tiene el inconveniente de que se debe evaluar un exponente para ser usado. El algoritmo que se propone como mejor solución es el de pérdida lineal.

Para resolver cualquier algoritmo se debe calcular el valor de la propiedad retenida (x), Throne (1987) lo define como la fracción retenida de la propiedad de un ciclo de procesamiento a otro. Se aplicó de esa manera para saber si con el cambio en el primer paso se obtiene valores calculados cercanos a los reales, pero no fue así para la mayoría de las propiedades.

El procedimiento para conocer el efecto del material virgen fue calcular el valor a estado estable de la propiedad, a partir del promedio de los últimos 3 ciclos para v70r55 y 7 ciclos para v30r55, posteriormente se calcula el valor de la fracción retenida de la propiedad (x), se ajustan los datos para sustituir en la ecuación de estado estable y predecir el valor cualquier contenido de material virgen. La secuencia de cálculo se resume en la Fig. 6. 1.

Para cada propiedad se discute a detalle la aplicación del algoritmo. Posteriormente se analizan los resultados de cromatografía en permeación gel, espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido y morfología, con ayuda de microscopia electrónica de barrido, para describir el fenómeno de la degradación del material por el uso de material

reciclado y media mecánica de los primeros ciclos que suceden dentro del material. Se analizan para ello las muestras 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55 y 10v30r55.

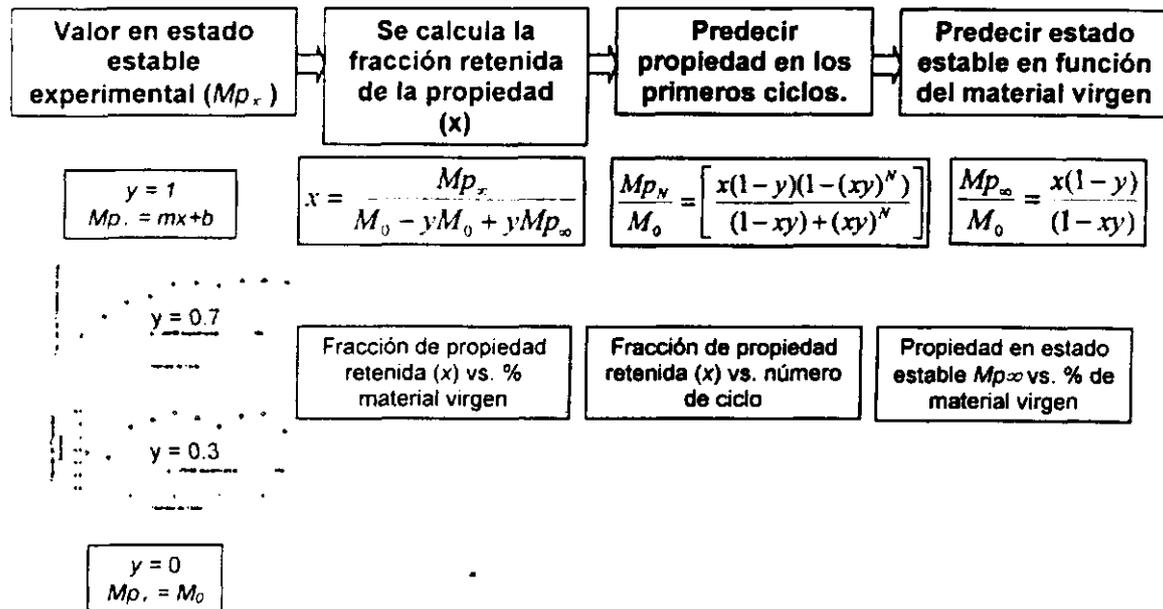


Fig. 6. 1 Aplicación de algoritmos para determinar el efecto del contenido de material virgen.

Resistencia a la Tensión

Los resultados de pruebas mecánicas como Resistencia a la Tensión son usados, normalmente, como parámetro para el diseño de piezas y evaluación de la calidad de un material, sin embargo sabemos que este tipo de pruebas no caracteriza totalmente la estructura de un material y, en este caso, un posible cambio en la fase dispersa del ABS. Los resultados del módulo de Young, Fig. 6.2, y la resistencia a la cedencia, Fig. 6.4, no muestran dependencia del % de material virgen o número de revoluciones durante el reciclado y se puede comprobar con los coeficientes de Pearson (R^2 , ver Anexo 3), que son cercanos a cero.

Al analizar el promedio de la fracción del módulo de Young que se retiene contra la velocidad del tornillo, y no se observa un cambio significativo cuando se incrementa la velocidad del tornillo, Fig 6.3. De la misma manera resulta para la resistencia de cedencia, Fig. 6.5, y corresponde a la disminución del promedio de la fracción retenida por efecto de la velocidad del tornillo.

Se deduce que no hay cambios en los valores porque este tipo de prueba se lleva a cabo de manera muy rápida y la resistencia dada entre los enlaces del polímero tiene el mismo

ape de respuesta, por no tener tiempo de relajación suficiente. Se puede decir que las pruebas de resistencia a la tensión pueden ser afectadas en mayor proporción por la orientación y temperatura, que por el reciclado primario. Es importante decir que los polímeros comerciales están adicionados con aditivos y antioxidantes que ayudan a evitar la degradación y existe la acción de estos en el presente trabajo. Se observa que el módulo de Young aumenta con el incremento de la degradación y el esfuerzo de fluencia disminuye con la degradación. Para esta propiedad se puede concluir que la degradación aumenta por la disminución de material virgen y el aumento de las revoluciones del tornillo.

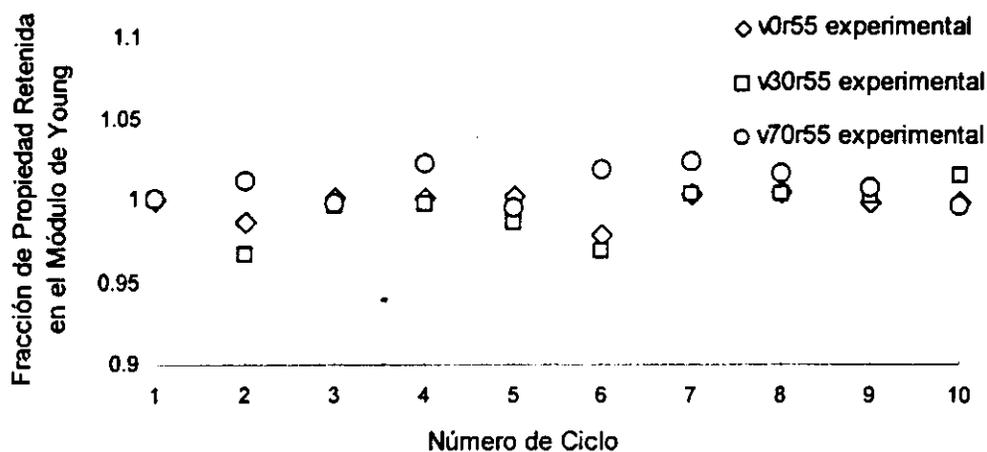


Fig. 6. 2 Efecto del % de material virgen en la fracción retenida del módulo de Young.

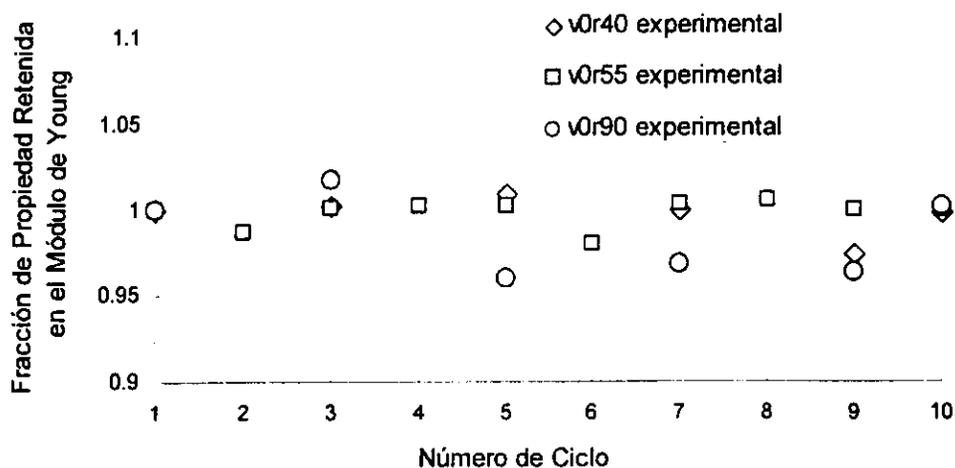


Fig. 6. 3 Efecto de la velocidad del tornillo en la fracción retenida del módulo de Young.

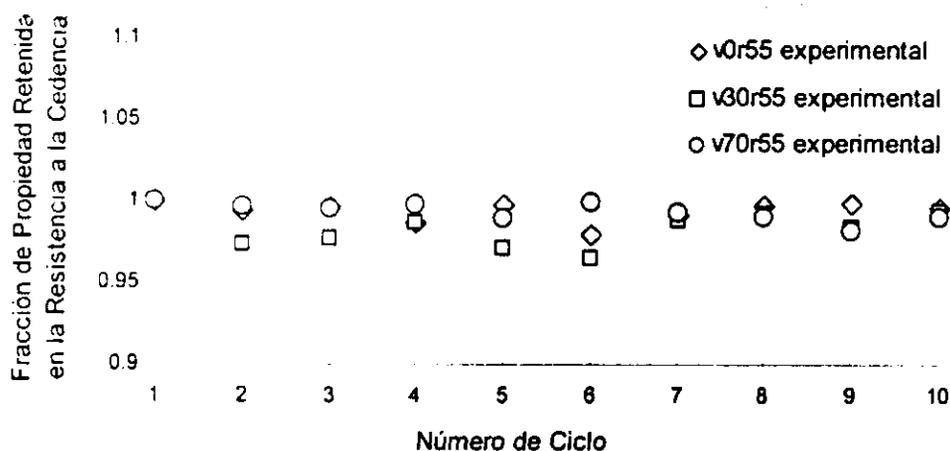


Fig. 6. 4 Efecto del contenido de material virgen en la fracción de resistencia a la cedencia retenida.

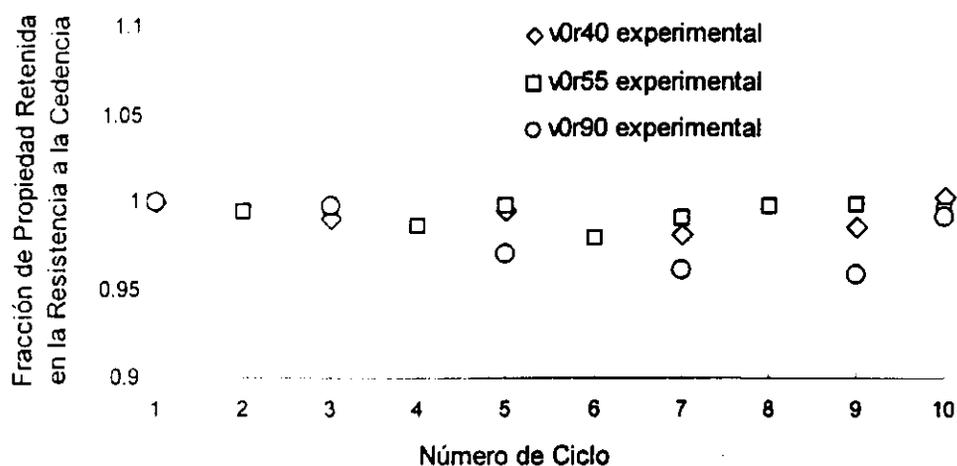


Fig. 6. 5 Efecto de la velocidad del tornillo en la fracción de resistencia a la cedencia retenida.

B. Resistencia al Impacto

La resistencia al impacto resulta ser una propiedad muy sensible al reciclado primario, se encuentran tendencias bien definidas para todas las mezclas. Los valores de la resistencia al impacto experimental y calculado se pueden ver con detalle en el Anexo 4. La resistencia al impacto para mv0 disminuye de manera lineal durante el reciclado,

Fig. 6. 6, hasta el ciclo estable de pérdida de propiedad (v_{p0}), la poca disminución muestra estabilidad del material a la degradación. Cuando se agrega material virgen se evita la pérdida de la propiedad, en los primeros ciclos existe una disminución y en función de la cantidad de material virgen que se adiciona se alcanza un valor estable y durante el reciclado se tiende a conservar.

Fig. 6. 7 y Fig. 6. 8. Cuanto mayor es la cantidad de material virgen que se adiciona menor es el número de ciclos que se requieren para alcanzar el estado estable de pérdida de la propiedad. Con los valores a estado estable experimentales calculamos la fracción que se retiene de la propiedad, Fig. 6. 9.

En la Fig. 6. 10 se aplica el algoritmo de pérdida lineal para v30r55 y v70r55 y a simple vista se observa que los valores calculados son cercanos a los reales. Se calculan los coeficientes de Pearson, ver Anexo 4, que caracterizan la capacidad del algoritmo para predecir el cambio en la propiedad durante los primeros ciclos. Se aprecia también que con 70% de material reciclado ($y=0.7$), la resistencia al impacto a estado estable disminuye hasta 8.25% y con 30% de material reciclado ($y=0.3$), la resistencia al impacto a estado estable disminuye hasta 2.27%. Cuando se adiciona una pequeña cantidad de material virgen como el caso de v30r55, se recupera gran parte de la resistencia al impacto, Fig. 6. 11.

Cuando se analiza la influencia de la velocidad del tornillo en la resistencia al impacto, la Fig. 6. 12 muestra el cambio de la fracción retenida y la Fig. 6. 13 el ajuste a los datos experimentales, ahí se observa el aumento de la pendiente en la disminución de la resistencia al impacto por el aumento en la velocidad del tornillo.

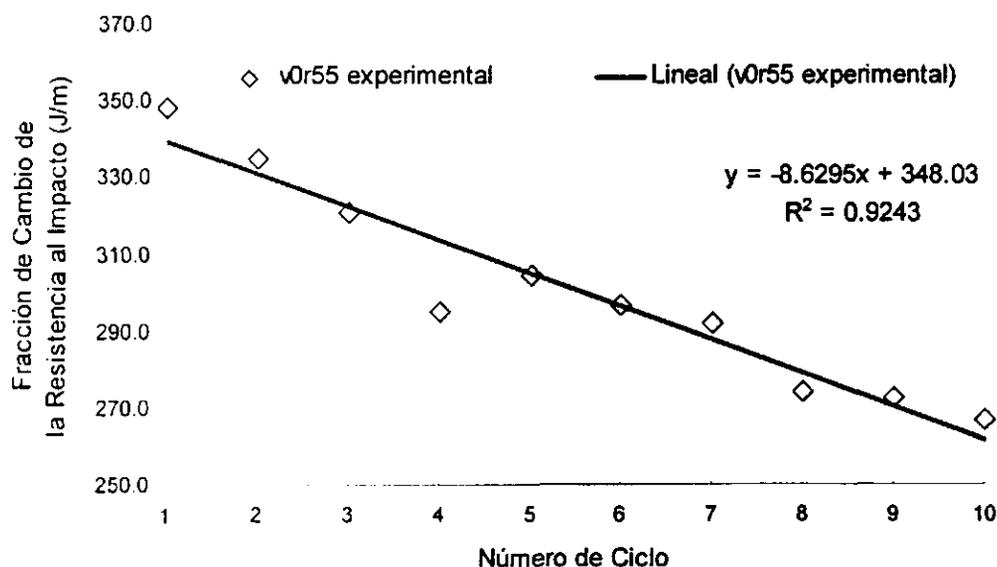


Fig. 6. 7 Resistencia en estado estable experimental para v30r55, con aparato manual

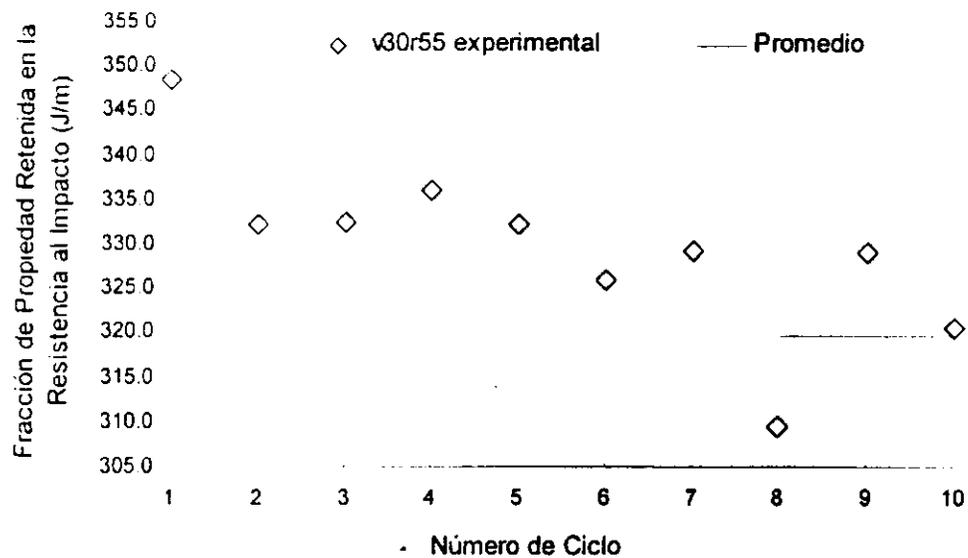


Fig. 6. 7 Resistencia en estado estable experimental para v30r55.

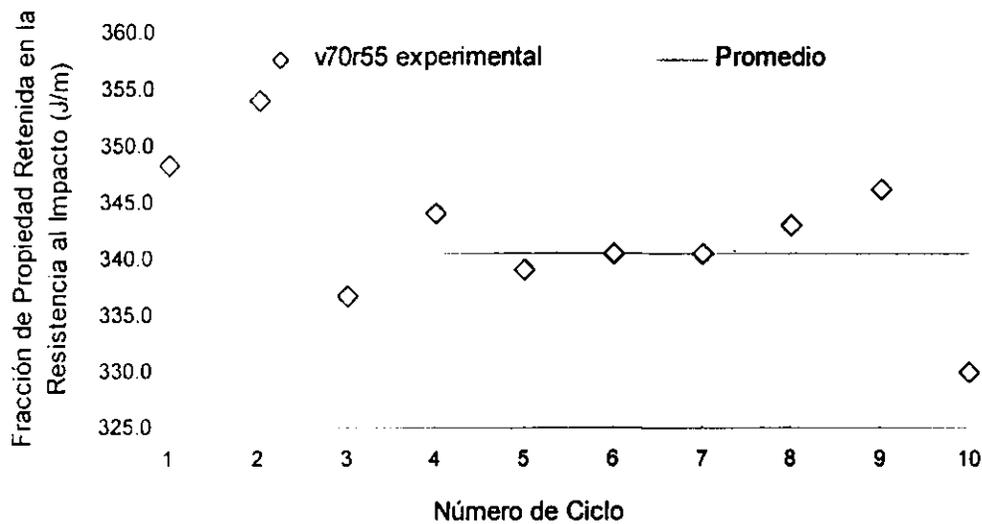


Fig. 6. 8 Resistencia en estado estable experimental para v70r55

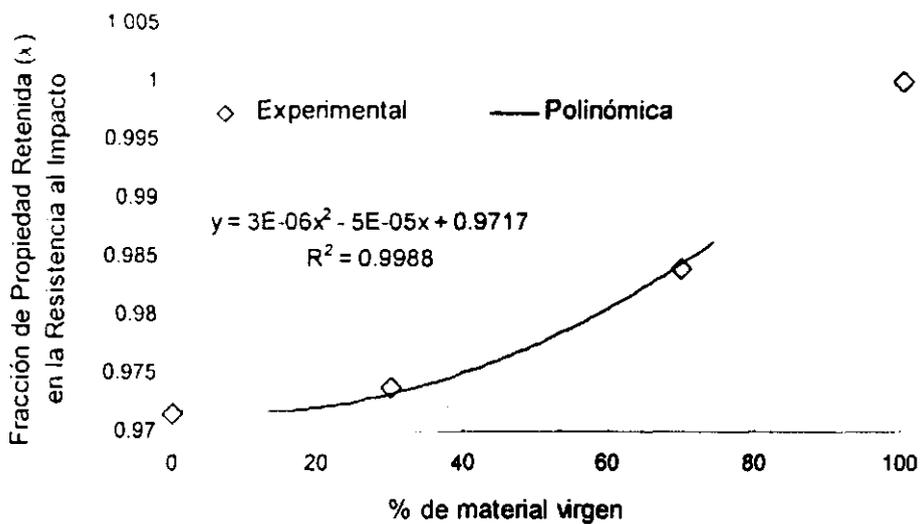


Fig. 6. 9 Efecto del material virgen en el factor de propiedad retenida (λ)

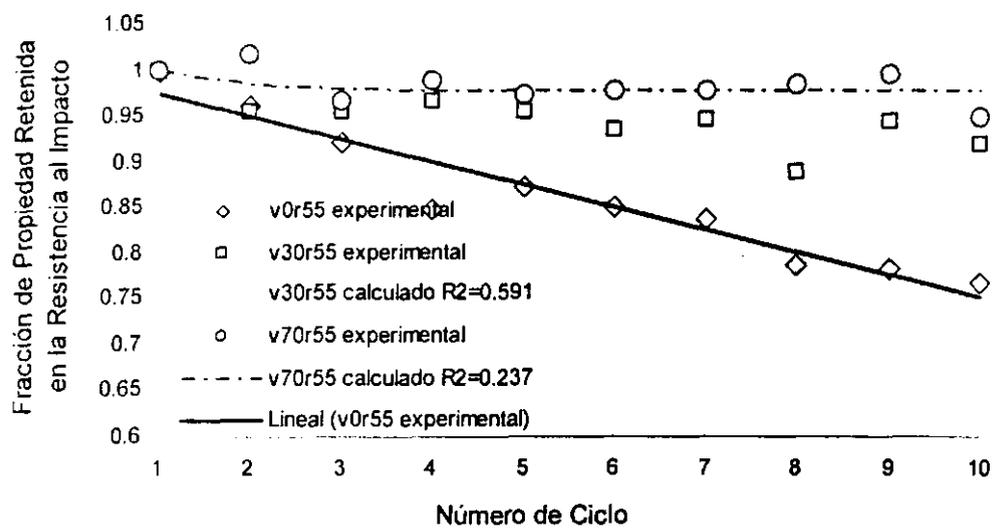


Fig. 6. 10 Valores experimentales y calculados del índice de amarillamiento para los primeros ciclos de reciclado.

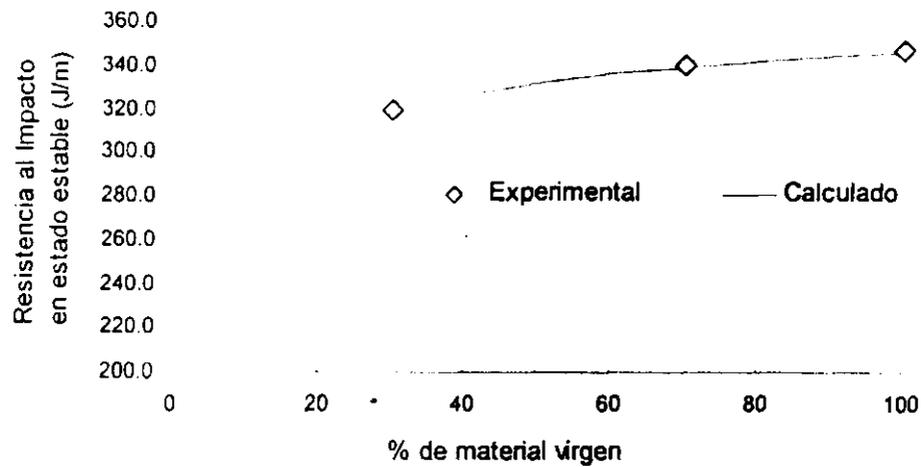


Fig. 6. 11 Efecto del material virgen en la resistencia al impacto en estado estable.

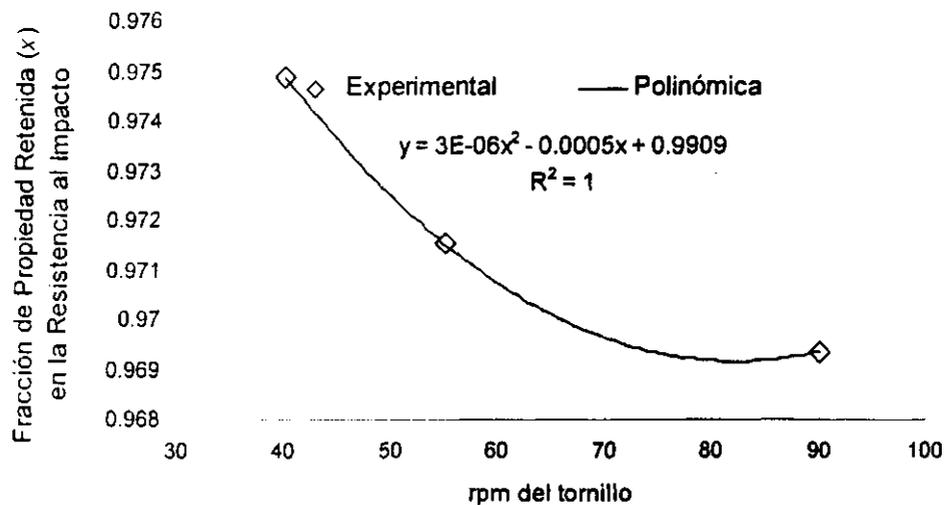


Fig. 6. 12 Efecto de la velocidad del tornillo en la fracción retenida de la resistencia al impacto.

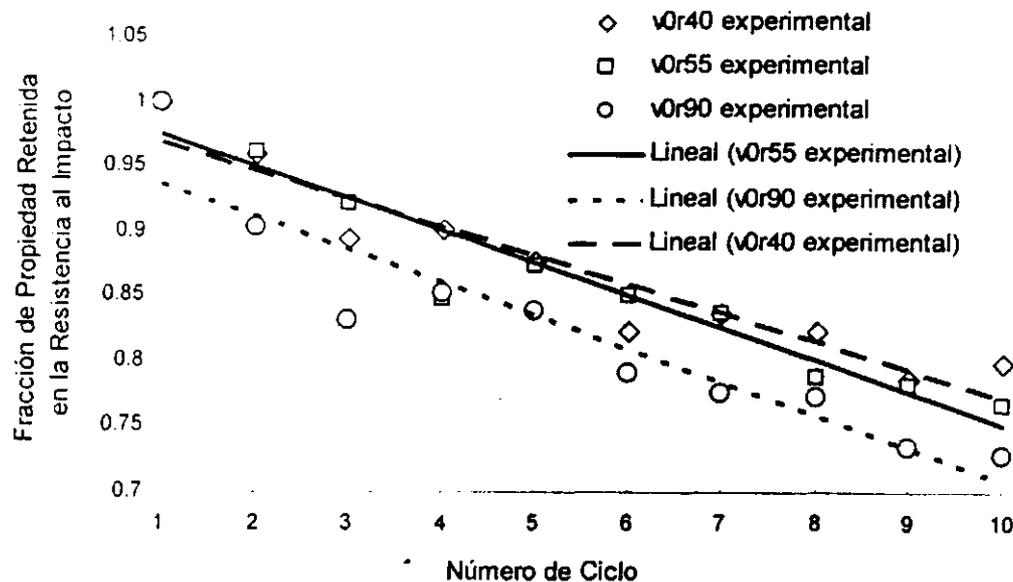


Fig. 6. 13 Efecto de la velocidad del tornillo en la resistencia al impacto, ajuste lineal a los valores experimentales.

C. Análisis del Índice de amarillamiento

El Índice de Amarillamiento al igual que la resistencia al impacto es una propiedad muy sensible a la presencia de material reciclado. Así lo demuestran las mediciones hechas para todos los experimentos, y la tendencia se define conforme se incrementa el número de ciclos. Se efectuaron experimentos para estudiar el efecto del contenido de material virgen, v0r55, v30r55 y v70r55. Como se puede observar en la Fig. 6. 14, Fig. 6. 15, Fig. 6. 16. Existe un aumento lineal en el índice de amarillamiento. Y a partir de las mediciones de v0r55, v30r55 y v70r55 se puede calcular el valor de la fracción retenida de la propiedad (x), Fig. 6. 17.

El índice de amarillamiento es una propiedad muy importante que influye en la apariencia y cambio de color de las piezas que se procesan. Es de mucha importancia no solo calcular los valores en estado estable, sino también los cambios que suceden en los primeros ciclos. Fig. 6. 18. porque esta propiedad se usa para compensar cambios en la pigmentación por el uso de reciclado. Cuando se inicia el proceso de reciclado se debe cuantificar con precisión el cambio de la propiedad para compensar la pérdida o cambio

de la 100 gramo de cantidad de pigmento comercial. De esta manera la producción de los primeros ciclos de reciclado tendrá la misma tonalidad de color y evitar rechazos en la producción de los primeros ciclos o tener que esperar llegar al estado estable, Fig. 6. 19. Los datos reales y calculados para cada muestra se pueden consultar en el Anexo 5.

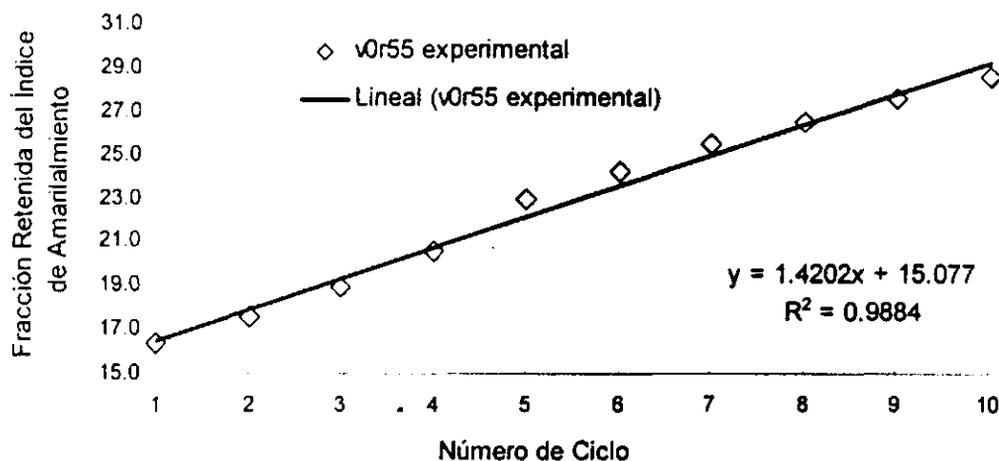


Fig. 6. 14 Aumento lineal del índice de amarillamiento para v0r55.

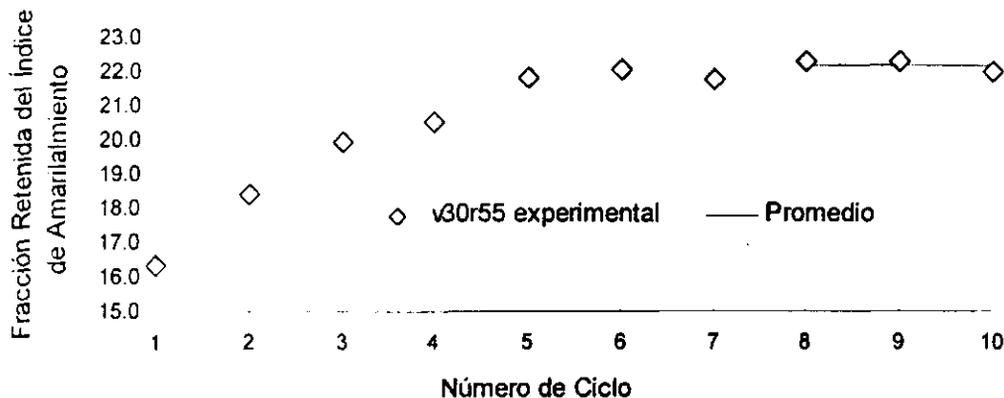


Fig. 6. 15 Valor a estado estable experimental para v30r55.

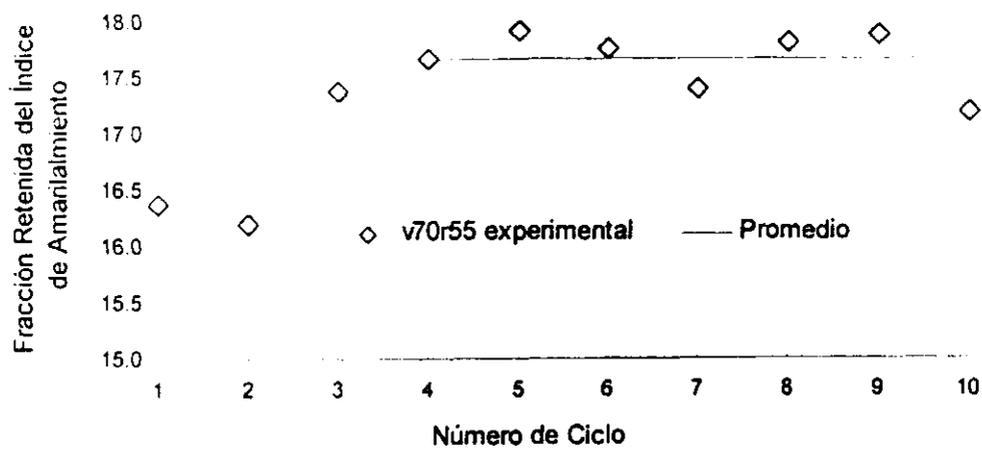


Fig. 6. 16 Valor a estado estable experimental para v70r55.

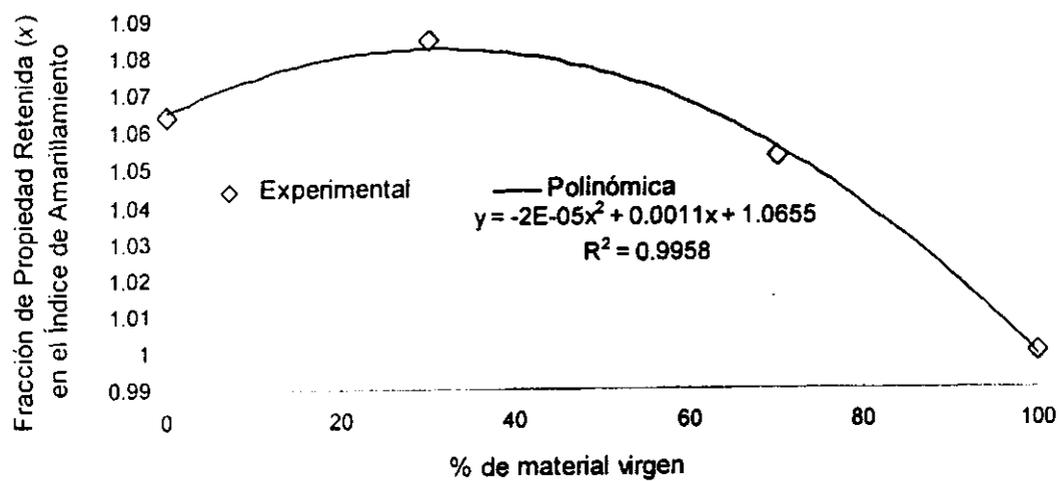


Fig. 6. 17 Efecto del material virgen en la fracción que se retiene del índice de amarillamiento.

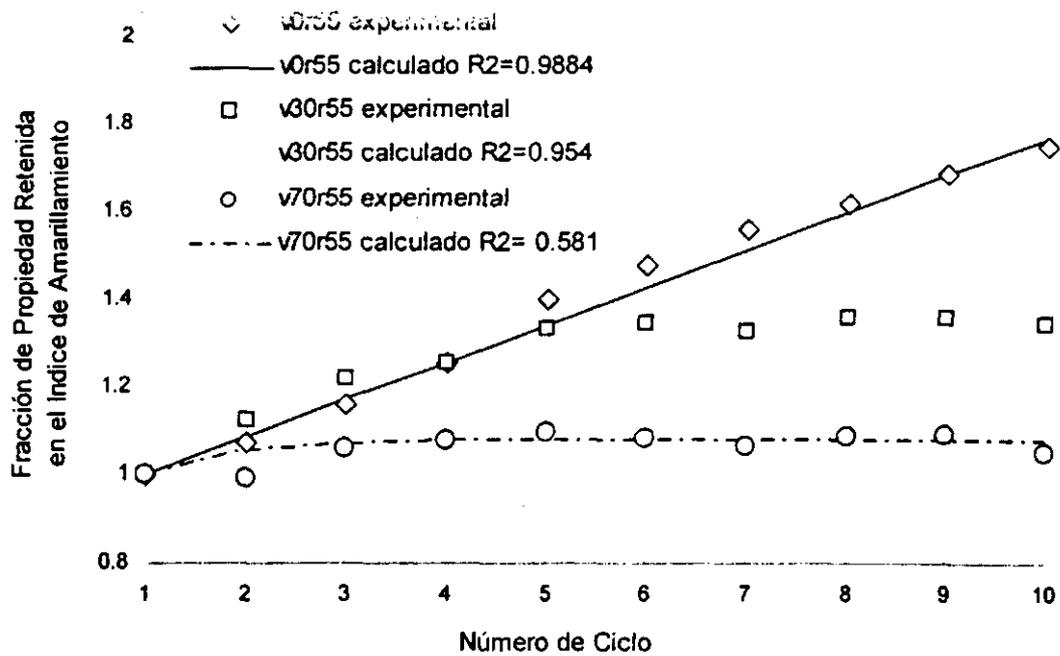


Fig. 6. 18 Valores experimentales y calculados del índice de amarillamiento para los primeros ciclos.

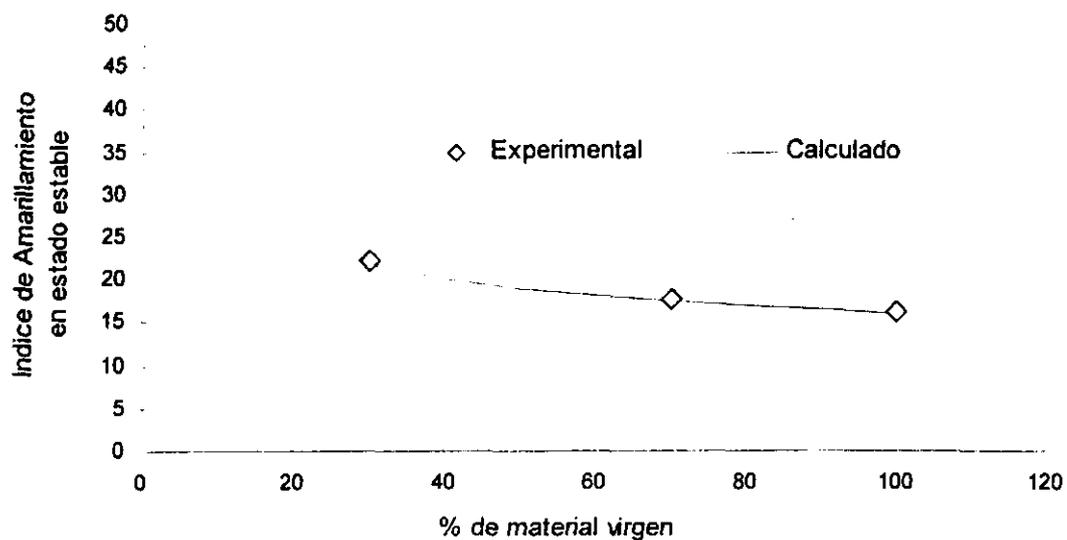


Fig. 6. 19 Efecto del material virgen en el valor estable del índice de amarillamiento.

1. Reología

El principal propósito de las mediciones es encontrar una relación de las propiedades reológicas en estado fundido y la resistencia al impacto por la presencia de material reciclado. Basado en la sensibilidad que existe a bajas frecuencias de corte, donde diversos autores hablan de la dependencia de la concentración de hule y morfología. Es claro que las mediciones reológicas tienen ventaja sobre las pruebas de resistencia al impacto porque no están influenciadas por las variaciones que existen entre muestra y muestra. Se analiza la dependencia de la temperatura para los principales parámetros reológicos como viscosidad compleja (η^*), módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y $\tan \delta$ y el cambio en la magnitud de esos parámetros cuando se agrega material virgen o se aumenta la velocidad del tornillo.

Al realizar las mediciones de η^* , G' y G'' se detectan comportamientos similares para cada temperatura de medición: a 180° C, 200° C, 220° C y 240° C se detecta una disminución en la magnitud a bajas frecuencias por el aumento del número de ciclos, pero no hay efecto del material virgen (Fig. 6. 20, Fig. 6. 22) o revoluciones del tornillo (Fig. 6. 21, Fig. 6. 23).

Esto quiere decir, la pérdida de η^* , G' y G'' es dependiente del reciclado que se produce al aumentar el número de ciclo y no aparece efecto directo por agregar material virgen o cambio en las revoluciones del tornillo. La mediciones de $\tan \delta$ a 180° C, 220° C y 240° C muestran un aumento de su magnitud cuando se aumenta el número de ciclo y no hay efecto directo al variar el material virgen o el número de revoluciones del tornillo, a cualesquiera frecuencias, sin embargo el aumento es mayor a bajas frecuencias después de pasar por un valor máximo. A 200° C no se aprecian cambios de la misma manera que para η^* , G' y G'' .

Respecto a la dependencia de la temperatura para cada parámetro se puede comentar a continuación el comportamiento que se observa. La magnitud de η^* disminuye con el incremento de la temperatura. Aparece un comportamiento no lineal a bajas frecuencias, más evidente a altas temperaturas. A altas frecuencias no hay un valor estable de G' , primer meseta. En cambio con el aumento de la temperatura aparece en G' a bajas frecuencias la segunda meseta que refleja un comportamiento de cedencia, que corresponde con el comportamiento no lineal de la viscosidad. A 180° C se observa un máximo en la magnitud de $\tan \delta$ y cuando se aumenta la temperatura ese máximo se desplaza a la derecha y comienza aparecer una disminución de $\tan \delta$, por lo tanto aparece el dominio del módulo de almacenamiento a bajas frecuencias. La magnitud de $\tan \delta$ aumenta con el número de ciclos, por lo tanto, se espera un desplazamiento del punto de cruce de alta frecuencia a la derecha y un desplazamiento del segundo punto de cruce a la izquierda. Lo anterior significa que cuando se incrementa el número de ciclo, disminuye el dominio del módulo de almacenamiento en el barrido de frecuencia.

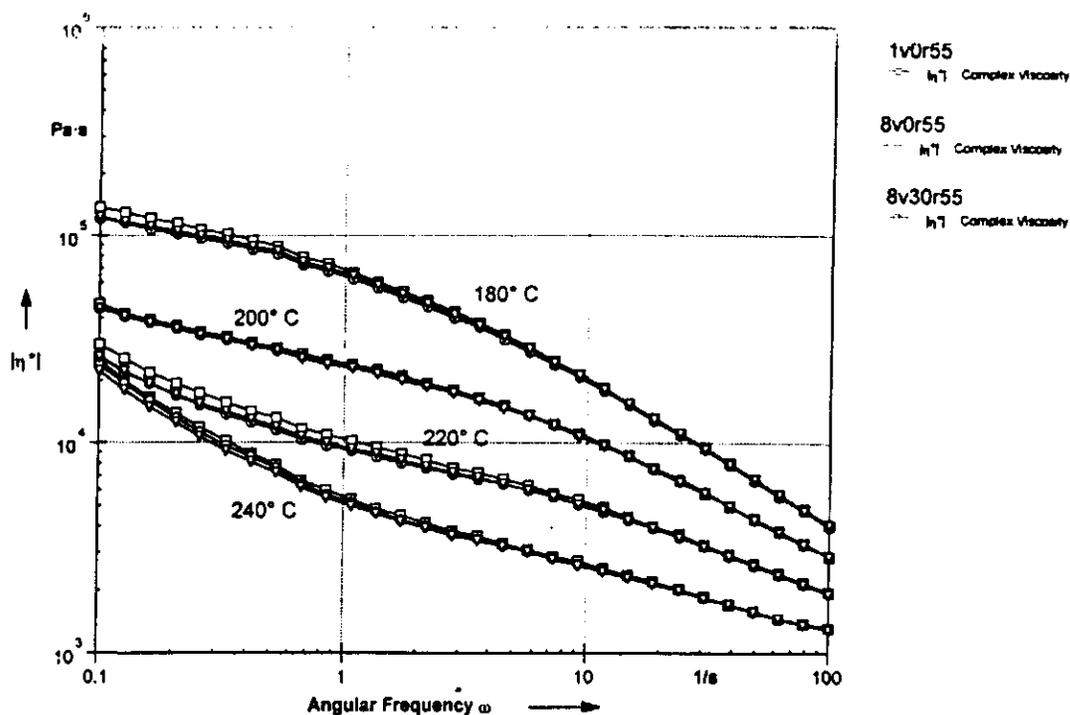


Fig. 6. 20 Efecto del material virgen en la dependencia de la temperatura en el valor de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.

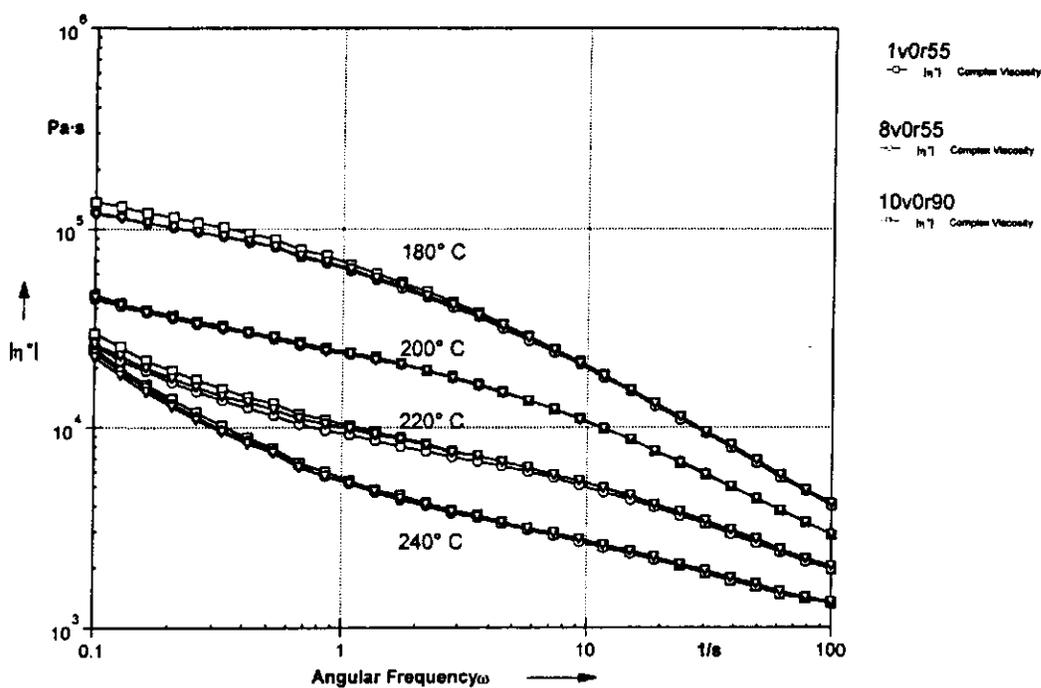


Fig. 6. 21 Efecto del número de la velocidad del tornillo en la dependencia de la temperatura en el valor de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v0r55 y 10v0r90.

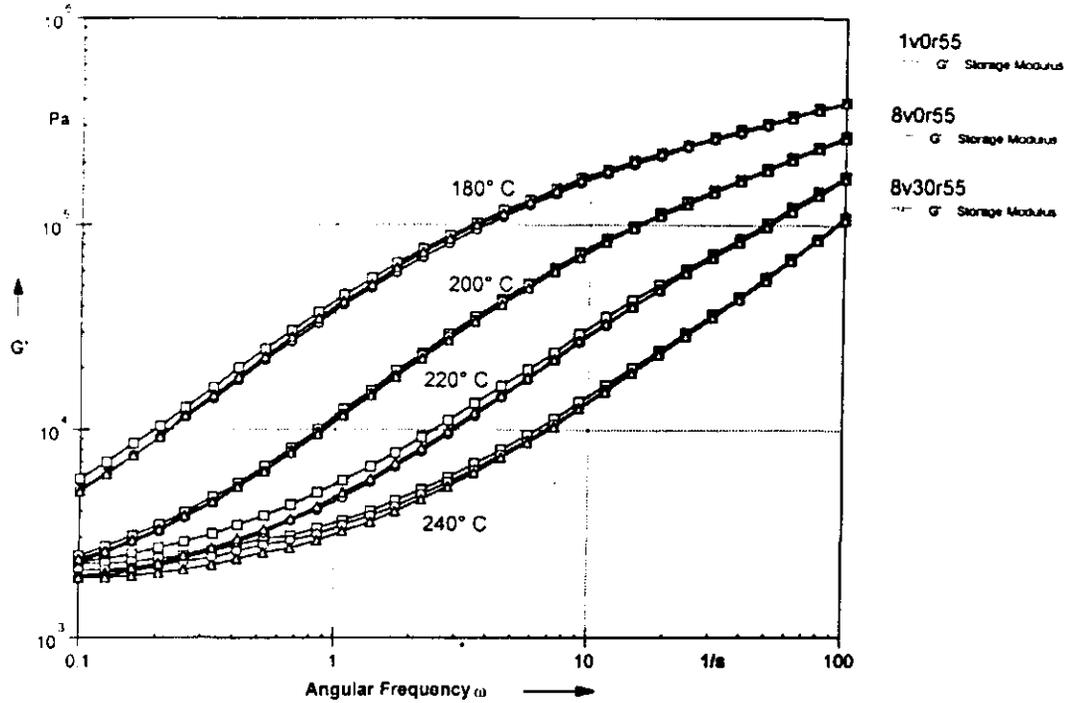


Fig. 6. 22 Efecto del material virgen en la dependencia de la temperatura en el valor del módulo de almacenamiento de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.

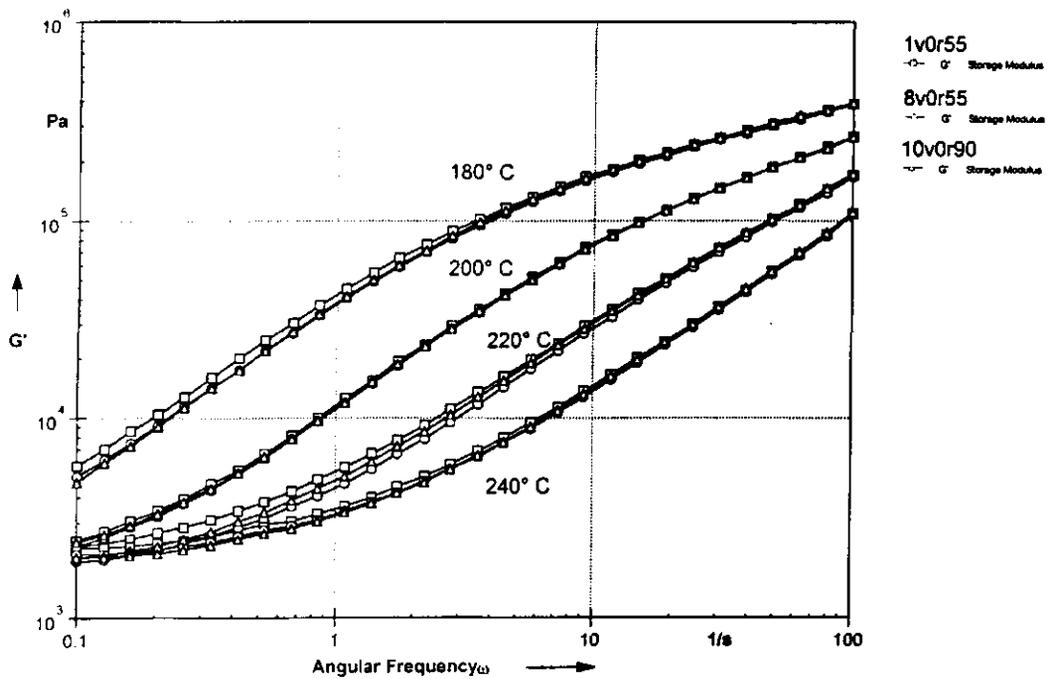


Fig. 6. 23 Efecto del número de la velocidad del tornillo en la dependencia de la temperatura en el valor del módulo de almacenamiento de 1v0r55, 8v0r55 y 10v0r90.

Se analiza la frecuencia crítica de almacenamiento y viscosidad en el punto de cruce cuando $\tan \delta$ es igual a 1. Se seleccionan las mediciones a 181° C porque se aprecia mejor tendencia en los resultados. En las mediciones a 220° C y 240° C se observan dos puntos de cruce, la diferencia entre el primero y el segundo es también respuesta de la estructura del material, también se describe este comportamiento.

Al observar el comportamiento de la frecuencia de cruce ω_c , módulo de almacenamiento G'_c , y viscosidad compleja η^*_c , en el punto de cruce para las mediciones a 181° C, no se encuentra tendencias bien definidas, sin embargo se mencionan los comportamientos que se detectan. La frecuencia de cruce aumenta durante el reciclado, cuando se agrega material virgen se evita el desplazamiento, cuando se aumenta el número de revoluciones del tornillo se aumenta la proporción de aumento o desplazamiento. El módulo de almacenamiento aumenta ligeramente con el reciclado y aumentando el número de revoluciones del tornillo. En la viscosidad compleja se observa una pérdida por el reciclado pero no se distingue efecto por material virgen o velocidad del tornillo. Las gráficas se pueden ver en el Anexo 6.

Se trató de relacionar la diferencia del primer punto de cruce y el segundo punto de cruce con el efecto de material virgen o número de revoluciones del tornillo durante el reciclado. En todas las mediciones no se encuentran tendencias bien definidas, hay mucha dispersión de valores y algunos resultados son contradictorios. Los intervalos de todos los parámetros tienden a aumentar durante el reciclado, pero no se encuentra un efecto directo o claro del material virgen o número de revoluciones del tornillo. Los resultados de se pueden ver en el Anexo 7.

Realizamos la superposición tiempo-temperatura para obtener las curvas maestras y evaluar el valor de a_T . En las curvas maestras no se observa efecto del material virgen o número de revoluciones del tornillo, igual que con los parámetros estudiados anteriormente existe más relación con el número de ciclo y no con la cantidad de material virgen que se agrega al reciclado. La viscosidad de 8v30r55 a bajas frecuencias es similar a 1v0r55, sin embargo es menor que 8v0r55, cuando debería ser al contrario. Es posible que el cambio sea tan pequeño, que los resultados sean afectados por defectos en la elaboración de las probetas. En el Anexo 8 se puede revisar el efecto del material virgen y número de revoluciones en las curvas maestras de la viscosidad compleja (η^*), módulo de almacenamiento (G') y $\tan \delta$.

Al analizar el valor de factor de cambio a_T , encontramos que no es sensible a la degradación que pueda existir, solo encontramos una pequeña disminución a 220° C que no distingue de agregar material virgen o aumentar el número de revoluciones del tornillo. Las Fig. 6. 24, Fig. 6. 25 muestran que existe una dependencia lineal de la temperatura, por lo tanto, se puede concluir que la dependencia de la temperatura de las muestras estudiadas es independiente del reciclado y solo se aprecian ligeros cambios.

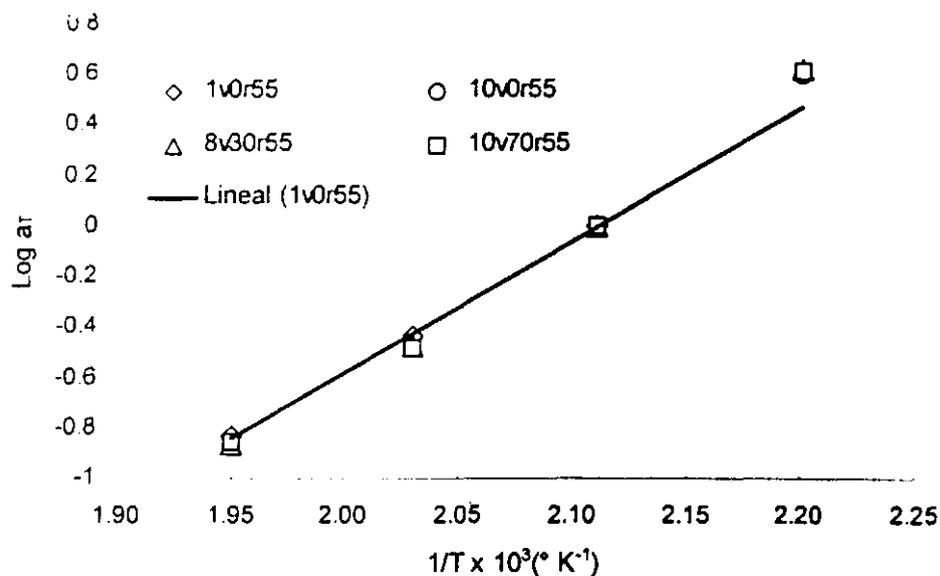


Fig. 6. 24 Efecto del material virgen en los factores de cambio de superposición (200° C temperatura de referencia) contra 1/T.

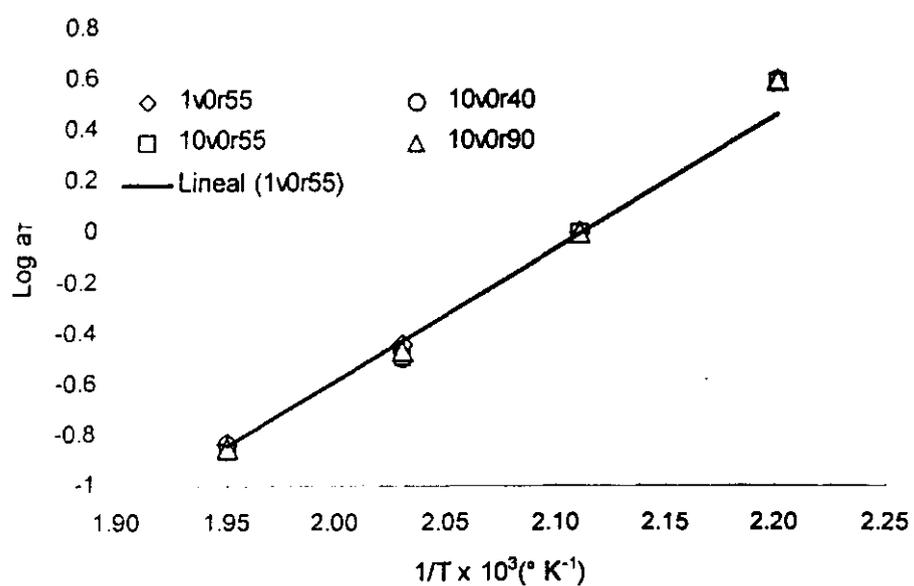


Fig. 6. 25 Efecto del número de revoluciones en los factores de cambio de superposición (200° C temperatura de referencia) contra 1/T.

7. Cromatografía de Permeación en Gel

Cuando se realiza el análisis de Cromatografía de Permeación en Gel, durante el reciclado se observa una disminución del material sólido que se extrae del gramo de material de cada muestra que se disolvió.

La fracción de material no soluble es proporcional a la fase dispersa de polibutadieno y la fracción soluble a la matriz de SAN. 10v30r55 presenta un comportamiento similar a 5v0r55 y a 10v0r55. Los resultados nos indican que el reciclado no tiene un efecto directo en el cambio de la fracción soluble respecto a la no soluble, lo que es indicador de que el entrecruzamiento o cambios que puede existir en la fase dispersa es similar a la fase de SAN.

El reciclado tiene efecto directo sobre la cantidad de material sólido que se puede extraer de cada muestra y los cambios suceden en los primeros ciclos de reciclado pero después tiende a estabilizarse. El peso molecular de la fase soluble no se ve afectado por el reciclado, de la misma forma para la polidispersidad.

Tabla 6.1 Cambios en el material sólido que se extrae de 1 gramo de muestra durante el reciclado y cantidad de materia soluble y no soluble para el material sólido de cada muestra.

Muestra	Material sólido	Fracción de	Fracción	Polidisper- sidad	Mw	Mz
	g	PB (Gel)	SAN			
	g	g	g			
1v0r55	0.9369	0.2604	0.6765	2.08	99822	156254
5v0r55	0.8444	0.2399	0.6045	1.895	101528	157211
10v0r55	0.8333	0.2373	0.596	1.965	99929	156771
10v30r55	0.8702	0.2465	0.6237	1.979	99354	154925

G. Espectro de Infrarrojo.

Con ayuda de los Espectros de Infrarrojo se trató de analizar diferencias en la estructura química de las muestras 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55 y 10v30r55, como se muestra en la Fig. 6. 26. Los cambios se analizan en la banda de 3300 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilo (OH). La banda de 2240 cm^{-1} correspondiente a los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ ofrece información del acrilonitrilo. La banda de 1695 cm^{-1} que determina la presencia de grupos cetónicos conjugados con dobles enlaces por la posible degradación oxidativa de las unidades de butadieno. La banda de 1600 cm^{-1} que caracteriza al estireno. La banda de 966 cm^{-1} correspondiente a dobles enlaces trans-polibutadieno. Se siguen los cambios en la intensidad de la banda durante los ciclos de reproceso a los que se sometió el material.

La variación de la absorbancia en las bandas de 1600 cm^{-1} , 1695 cm^{-1} , 966 cm^{-1} y 1695 cm^{-1} de las muestras determinan la tendencia de aumento o disminución de la absorbancia con el número de ciclos. Cuando no se observan diferencias esto indica que la mezcla no presenta cambios significativos durante el reciclado, cuando se observa alguna diferencia se asumen cambios en la estructura del material. Los resultados se pueden ver en la Tabla 6.2.

Diferencias en el espesor de las muestras hacen variar los resultados en transmitancia o absorbancia, pero una vez estandarizados los resultados de varias muestras se pueden comparar. Suzuki et al. (1995) reportan que el estireno no sufre cambios significativos con la degradación, por ese motivo, los valores de absorbancia de las otras bandas son divididos por la absorbancia de la banda de 1600 cm^{-1} correspondiente al estireno, y de esa manera se estandarizan los resultados para poder hacer una comparación de todas las muestras, como se observa en la Fig. 6. 27. La banda de 3300 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilo (OH), tiene un incremento durante el reciclado, se incrementa 6% de 1v0r55 a 5v0r55 y 15% de 5v0r55 a 10v0r55, esto indica que aumenta en mayor proporción a mayor número de ciclos. Sin embargo la muestra 10v30r55 tiene una recuperación del 3% respecto a 10v0r55, este resultado puede indicar la variación de las mediciones o que tienen mayor efecto en los resultados el número de ciclos, que la cantidad de material virgen. Fig. 6. 27, los cambios pueden ser debidos a la presencia de agua. La banda de 2240 cm^{-1} tiene un ligero incremento de 0.9% de 1v0r55 a 5v0r55, 1.4 % de 5v0r55 a 10v0r55 y 2.2% de 1v0r55 a 10v30r55. Se considera que el acrilonitrilo se conserva estable.

Las bandas más sensibles son la de 1695 cm^{-1} y 966 cm^{-1} , se aprecia una disminución en la cantidad de dobles enlaces trans-polibutadieno en la banda 966 cm^{-1} , el cambio es de 11.4% de 1v0r55 a 5v0r55, y 6% de 5v0r55 a 10v0r55 lo que muestra que tiende a estabilizarse la disminución y se confirma cuando se observa un aumento del 3% de 1v0r55 a 10v30r55, es decir cuando se agrega material virgen se mantiene la cantidad de enlaces trans-polibutadieno. El mayor cambio se observa en la banda de 1695 cm^{-1} correspondiente a la cantidad de grupos cetónicos conjugados con dobles enlaces producto de la degradación de polibutadieno, se aprecia un aumento de 363% de 1mv0 a 5v0r55, 77% de 5v0r55 a 10v0r55 y disminuye 37% de 1v0r55 a 10v30r55. Esta banda muestra un comportamiento inverso a la banda de 966 cm^{-1} , en los primeros ciclos se presenta el mayor incremento y después de reduce este aumento, al agregar material virgen disminuye hasta rebasar 1v0r55, Fig. 6. 28. La estabilidad del material es estudiada por Suzuki et al. (1995) que concluyen en su trabajo que la fase de SAN mejora la estabilidad térmica del polibutadieno, aunque la fase de polibutadieno tiende a producir inestabilidad térmica en la fase de SAN.

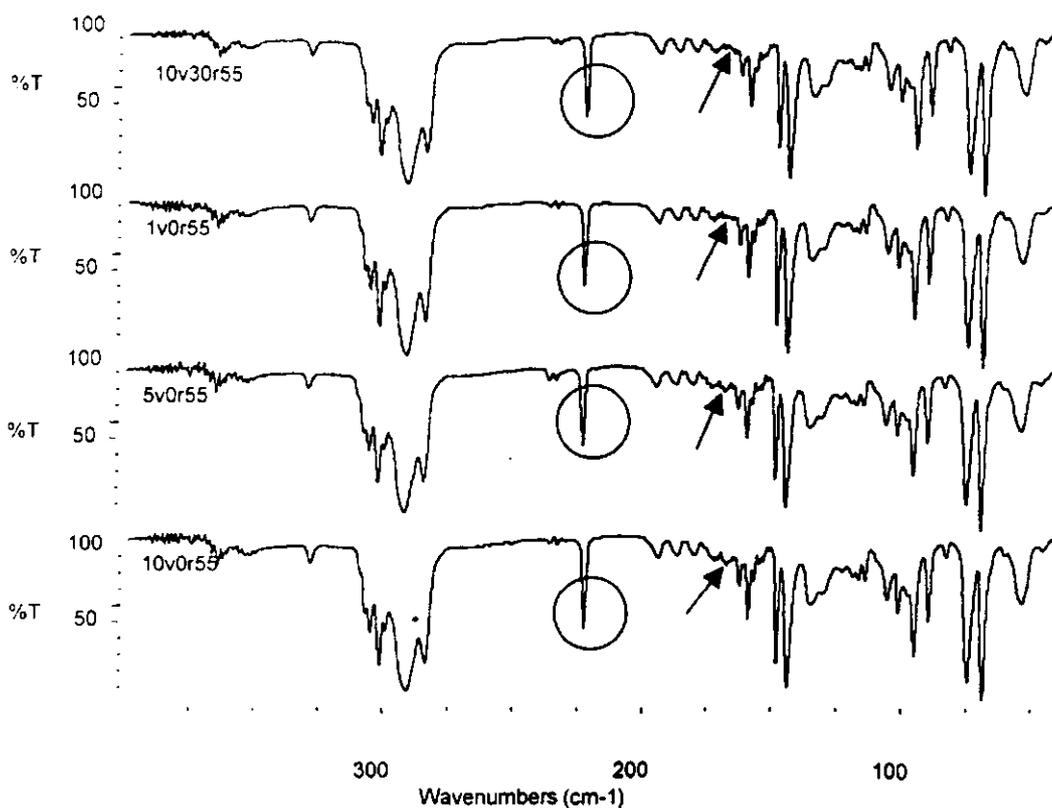


Fig. 6. 26 Espectros de Infrarrojo para las muestras 10v30r55, 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55.

Tabla 6.2 Efecto del material virgen en los valores estandarizados de la absorbancia en el análisis de espectro de infrarrojo.

Muestra	Banda				
	3300 cm-1	2240 cm-1	1600 cm-1	966 cm-1	1695 cm-1
1v0r55	0.232	1.649	1.000	2.341	0.038
5v0r55	0.246	1.664	1.000	2.076	0.137
10v0r55	0.281	1.688	1.000	1.938	0.167
10v30r55	0.262	1.685	1.000	2.411	0.024

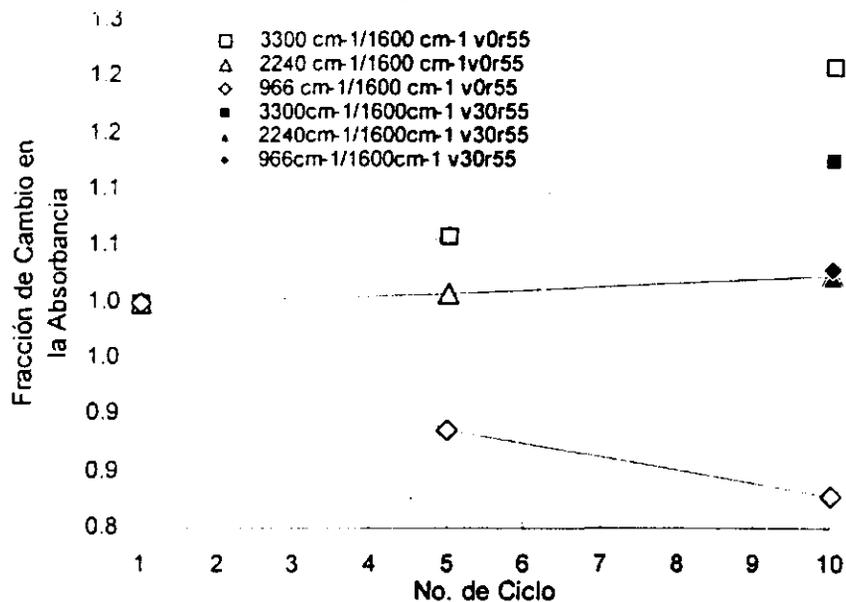


Fig. 6. 27 *Fracción de cambio en la Absorbancia de IR para las muestras 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55 y 10v30r55.*

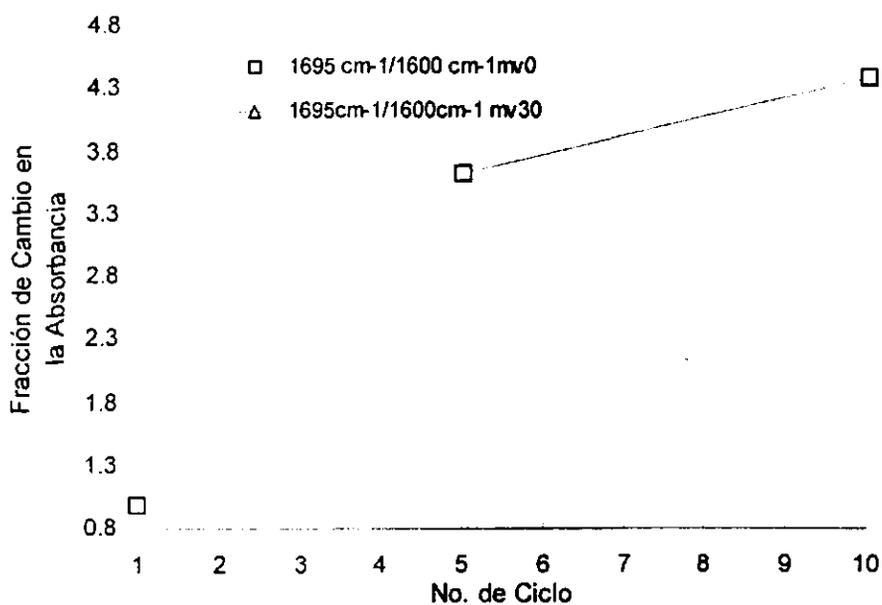


Fig. 6. 28 *Fracción de cambio en la Absorbancia de IR para las muestras 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55 y 10v30r55.*

H. Calorimetría Diferencial de Barrido

Al realizar la calorimetría diferencial de barrido a las muestras 1v0r55, 5v0r55, 10v0r55 se detecta una disminución en el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g), la disminución tiene un comportamiento lineal, Tabla 6.3. Cuando se analiza la muestra 10v30r55 se observa un valor superior a la muestra 1v0r55. Sin embargo también nos muestra de los resultados, posiblemente debido a que el cambio en el valor de T_g es mínimo y las mediciones pueden variar.

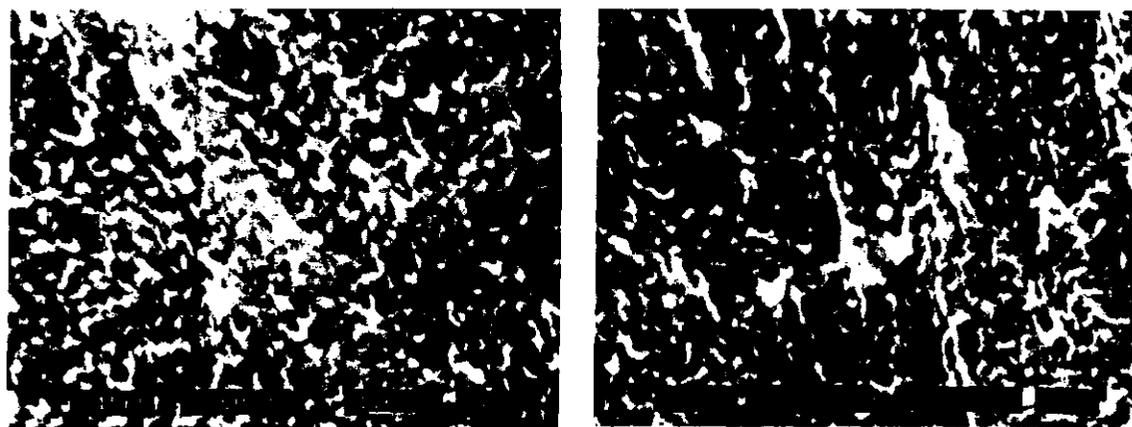
Tabla 6.3 Resultados de T_g para la mezcla mv0 y 10mv30.

Muestra	T_g mv0 °C
1v0r55	107.87
5v0r55	107.71
10v0r55	107.41
10v30r55	108.15

I. Morfología

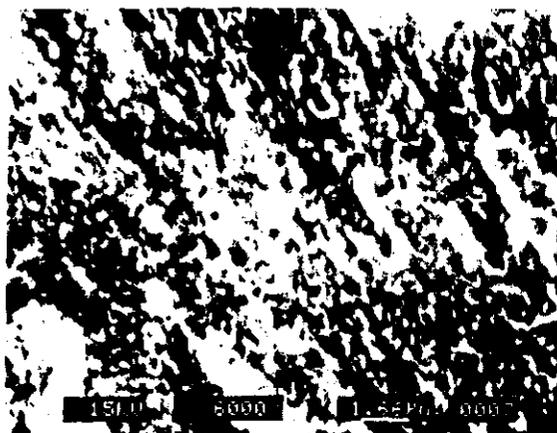
Cuando se analiza la superficie de fractura, mediante microscopía electrónica de barrido se aprecia cambios significativos en la fase dispersa, la distribución y tamaño de los orificios donde se aloja el hule se mantiene durante el reciclado. Se aprecian dos tamaños de orificios algunos alrededor de $0.6 \mu\text{m}$ y otros alrededor de $0.3 \mu\text{m}$. Parece no haber aglomeración. Aunque se detecta en la muestra 10mv0 algunas partículas de hule en la superficie a diferencia de 1v0r55. Al momento de fracturarse la probeta el hule se contrae sin salir a la superficie en la muestra 1v0r55 la elasticidad del hule hace que todas las partículas de hule queden ocultas y en la muestra 10v0r55 el reciclado afecta la elasticidad de las partículas de hule, producto del rompimiento de los dobles enlaces del polibutadieno, esto hace que algunas partículas no tengan la elasticidad para contraerse y por lo tanto quedan en la superficie.

En la matriz se aprecia cambio en la rugosidad de la superficie de fractura, resultando ser más homogénea para 1v0r55 y menos homogénea para 10v0r55. EL cambio puede ser producido por cambios en la fase de hule, cambios en la elasticidad del hule puede influir logrando que algunas regiones sean más rígidas que otras y con la degradación aumentar esa diferencia. Este comportamiento no se puede apreciar con claridad en la fotografías, pero se puede ver que el mayor cambio es en las regiones donde los orificios de las partículas de hule son de menor tamaño.

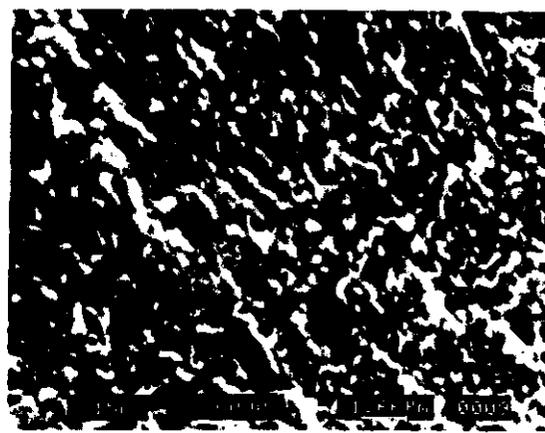


a) 1mv0

b) 5mv0



c) 10 mv0



d) 10mv30

Fig. 0.1 Fotografías de microscopía electrónica de barrido de la superficie fracturada en nitrógeno.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la caracterización mecánica y reológica de ABS sometido a reciclado primario por el proceso de moldeo por inyección. Se estudiaron los cambios en las propiedades reológicas y mecánicas cuando se agregó material virgen al proceso (0%, 30% y 70%) y cuando se aumenta el número de revoluciones del tornillo de la máquina de inyección (40 rpm, 55 rpm y 90 rpm). El cambio en las propiedades fue descrito por medio de un algoritmo que considera el número de ciclos.

La caracterización mecánica consistió en mediciones de resistencia a la tensión, resistencia al impacto e índice de amarillamiento. Las pruebas de resistencia a la tensión no mostraron cambios por el reciclado. La resistencia al impacto y el índice de amarillamiento son las propiedades más sensibles a la degradación. La resistencia al impacto disminuye y el índice de amarillamiento aumenta por efecto de la degradación del material.

Se aplicó un algoritmo de pérdida lineal de la propiedad que se ajustó satisfactoriamente a la resistencia al impacto y al índice de amarillamiento. Con las pruebas realizadas se pueden predecir resultados de resistencia al impacto e índice de amarillamiento a una determinada cantidad de material virgen o número de revoluciones del tornillo. El algoritmo describe el efecto en la degradación por el cambio en la cantidad de material virgen o revoluciones del tornillo.

La caracterización reológica se realizó utilizando un barrido de frecuencia de pequeña amplitud. Al realizar las pruebas a diferentes temperaturas, se obtuvieron curvas maestras del comportamiento viscoelástico lineal a 200° C, utilizando el principio de superposición de tiempo temperatura. Se analizó el comportamiento de la viscosidad compleja (η^*), módulo de almacenamiento (G'), $\tan \delta$ y el factor de cambio horizontal (a_T). Los resultados fueron dispersos y no se encontró una relación clara del efecto del material virgen o revoluciones del tornillo. La relación lineal del log de a_T contra el inverso de la temperatura en °K describe que no hay dependencia de la temperatura en las mediciones. Las mediciones de flujo de corte oscilatorio en estado fundido no puede describir el efecto de la degradación en pruebas mecánicas como la resistencia al impacto.

Para fundamentar los mecanismos que ocurren durante el reciclado se realizaron pruebas de cromatografía en permeación gel (GPC), espectroscopia de infrarrojo (IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), y microscopia electrónica de barrido (MEB). En el espectro de IR se detectó el rompimiento de dobles enlaces de polibutadieno que originan la formación de hidroxilos y carbonilos, la matriz permanece estable en este análisis. El valor de T_g tiene una disminución muy ligera, por efecto del reciclado y puede considerarse sin cambio. En las fotografías hechas en el microscopio electrónico

de tornillo, se observan diferencias en la superficie de fractura del material, como pueden ser la disminución de la elasticidad de las partículas de polibutadieno.

El comportamiento de las muestras analizadas muestra la estabilidad del material a la degradación producida por el reciclado primario, es posible que el principal cambio suceda en las partículas de polibutadieno, por la degradación oxidativa y térmica a la que es sometido.

- Se observó mayor efecto en el índice de amarillamiento y la resistencia al impacto. Cuando se reduce el contenido de material virgen y se aumenta la velocidad del tornillo, el índice de amarillamiento aumenta y la resistencia al impacto disminuye.
- Los algoritmos para predicción de propiedades, a un ciclo N o estado estable, se ajustan adecuadamente a los resultados experimentales obtenidos de índice de amarillamiento y resistencia al impacto.
- Durante el reciclado primario de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), Cicolac GPT5500 de General Electric, las propiedades de tensión (módulo de Young, resistencia a la cedencia, fuerza máxima, esfuerzo máximo) no mostraron cambios significativos bajo las condiciones de prueba establecidas.
- Los parámetros reológicos estudiados (η^* , G' , G'' , y $\tan \delta$) no mostraron cambios apreciables en su dependencia con la temperatura al variar contenido de material virgen, velocidad del tornillo y número de ciclo. Lo anterior se comprobó con la relación lineal que existe entre el Log de aT y el inverso de la temperatura, en $^{\circ}K$.
- En ninguno de estos parámetros estudiados se observaron cambios con respecto al contenido de material virgen o velocidad del tornillo.
- Se observaron cambios ligeros por efecto del número de ciclos de procesamiento, estos fueron evidentes únicamente en la región de bajas frecuencias.
- Los resultados de Infrarrojo (IR) muestran cambios asociados a la degradación de polibutadieno durante el proceso de reciclado.
- De acuerdo a los resultados del estudio podemos concluir que el ABS presenta cambios mínimos durante el reciclado y que la utilización de material virgen permitirá evitar pérdidas significativas en las propiedades.

BIBLIOGRAFIA

Abbas K.B., Knutsson A.B., G.S.H. Berglund., New Thermoplastics from Old. *Chemtech* **8**, 502 (1978).

Angulo S., *Caracterización Fisicoquímica de Polímeros*. Ed. Limusa México pág. 15. (1994).

Anh S. J., Kim B. K., Lee K. H., Jeong H. M., "Morphology and Physical Properties of ABS/NBR Blends: The Effect of Melt Viscosity of SAN and the Content of NBR/AN content. Blend, Impact strength, Melt viscosity, NBR, Rubber size, SAN." *Journal Macromolecular Science-Physics*, **39**, 5-6, 691-700, (2000).

Aoki Y., "Dynamic Viscoelastic Properties of ABS Polymers in the Molten State. II. Relaxation Spectra." *Journal of Rheology*, **25**, 3, 351-356. (1981).

Aoki Y., "Dynamic Properties of ABS Polymers in the Molten State. 5. Effect of Grafting Degree." *Macromolecules*, **20**, 2208-2213, (1987).

Bernardo C.A., Cunha A.M., Oliveira M.J., "The Recycling of Thermoplastics: Prediction of the Properties of Mixtures of Virgin and Reprocessed Polyolefins." *Polymer Engineering and Science*, **36**, 1, 511-519, (1996).

Bernardo C.A., Cunha A.M. y Oliveira M.J., "*Advances in Polymer technology*, **15**, 3, 215. (1996).

Bertin M., Marin G., Montfort J., "Viscoelastic Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers in the Molten State," *Polymer Engineering and Science*, **35**, 17, 1394-1406. (1995).

Casale A., Salvatorre O., Pizzigoni G., "Measurement of Aging Effects of ABS Polymers." *Polymer Engineering and Science*, **15**, 4, 286-293, (1975).

Chang M.C.O., Nemeth R.L., "Rubber Particle Agglomeration Phenomena in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers. I. Structure-Property Relationships Study on Rubber Particle Agglomeration and Molded Surface Appearance," *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 1003-1010, (1996).

Chang M. C. O., Nemeth R. L., "Rubber Particle Agglomeration Phenomena in Acrylonitrile-Butadiene-styrene (ABS) Polymers. II. Rubber Particle Agglomeration Elucidate by a thermodynamic theory agglomeration: ABS, thermodynamics; domain; particles," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **35**, 553-562, (1997).

Chang M. C. O., Nemeth R. L., "Effect of rubber particle agglomeration phenomena in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers on molded surface appearance," *Annual Technical Conference and Exhibition*, 602-607, (1995).

Eguiazabal J.I., Nazabal J., "Reprocessing Polycarbonate/ Acrylonitrile- Butadiene-Styrene Blends: Influence on Physical Properties," *Polymer Engineering and Science*, **30**, 9, 527, (1990).

Eguiazabal J.I., Nazabal J., "Influence of Reprocessing on the Mechanical Properties of Commercial Polymers," 871-881.

Grassley W.W. Ed.Forsman, W.C., *Polymers in solution Theoretical considerations and newer of characterization* (Ed. Plenum, EUA, 1986).

Han Y., Lanch R., Grellmann W., "Effect of Rubber Content and Temperature on Unstable Fracture Behavior in ABS Materials with Different Particle Size antibodies; instrumented Charpy impact test; J-integral value; plastic zone; unstable crack propagation; brittle-to-tough transition; crack opening displacement," *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 19-20, (2001).

Han Y., Lanch R., Grellmann W., "Effects of rubber Content and Temperature on Dynamic Fracture Toughness of ABS Materials ABS materials; instrumented Charpy impact test; J-integral; crack opening displacement (COD)," *Journal of Applied Polymer Science*, **75**, 1605-1614, 2000.

Instituto Mexicano del Plástico Industrial. *Acrylonitrilo-Butadieno-Estireno, Enciclopedia del Plástico*, (I. M. P. I., México, 1996), IX.

Incarinato L., Scarfato P., Acierno D., "Rheological and Mechanical Properties of Recycled Polypropylene," *Polymer Engineering and Science*, **39**, 4, 749-755, (1999).

Kaskel R. "Demand Driven Recycling of Engineered Thermoplastics" *Annual Technical Conference and Exhibition*, 2369-2375, (1992).

Kim J.K., Kang C.K., "Basic Studies on Recycling of ABS Resin," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **34**, 6, 875-890, (1995).

Konig, G. and G. V. Schulz. "Effect of Acrylonitrile Content on the Toughness of ABS (Acrylonitrile-Styrene-Acrylonitrile Copolymers: ABS: toughness: adhesion: particle: inherent ductility)." *Polymer*, **32**, 8, 1447-1454, (1991)

Lee J.K., Virkler T.L., Scott C.E., "Effects of ABS Rubber Particles on Rheology, Melt Failure and Thermoforming." *Polymer Engineering and Science*, **42**, 7, 1541-1557, (2002).

Makosco C.W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, (Ed. VCH Poughkeepsie, NY, EUA, 1994).

Margolis J. M., *Engineering Thermoplastics :Properties and Applications*, (Ed. Marcel Dekker, New York, EUA, 1985), pp 337.

Mavridis H., Shroff R. N., "Temperature Dependence of Polyolefin Melt," *Polymer Engineering and Science*, **30**, 23, 1778-1790, (1992).

Miller S., "Cautions on the Use of Recycled Plastics," *Annual Technical Conference and Exhibition*, 2931-2936, (1993).

Münstedt H., "Rheology of Rubber-Modified Polymer Melts," *Polymer Engineering and Science*, **21**, 5, 259-270, (1981).

Page S.M., "How to Get the Most Out of Using Regrind: A Lab Experiment with Two ABS Resins," *Annual Technical Conference and Exhibition*, 330-332, (1989).

Pillichody C.T., Kelley P.D., *ABS, Handbook of Plastic Material and Technology*, (Ed. John Wiley & Sons, 1990), pp 25-41.

Progelhof R.C., Throne J. L., *Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, Test for Design*, (Ed. Carl Hanser Verlag, EUA, 1993), pp 7, 11, 36, 37, 70, 278,279, 431, 561, 583-589, 632, 791, 793, 797.

Ramírez E., Sánchez S., Martínez G, Huerta B. M, *Manual de Análisis y Evaluación de Materiales Plásticos*, (Diplomado de Polímeros CIQA, México, 1996)

Ramos D.V. y Sánchez V. S., *Vulcanización y Formulación de Hules*, (Ed. Limusa, México, 1999), pp 117.

Rosato D.V., *Injection Molding Handbook*, (De. Van Nostrand Reinhold Company, New York, USA, 1995), pp 13.

Sánchez S., Méndez A. *Manual de Reciclado de Plásticos*, (Diplomado de Polímeros CIQA, México, 1999)

Sánchez S., Yañez I., Rodríguez O. *Manual de Moldeo por Inyección de Plásticos*, (Diplomado de Polímeros CIQA, México, 1998)

SEMIP, *Plásticos de Ingeniería*, (Comisión Petroquímica Mexicana. Dir. de Tecnología Enero, 1988), pp 17.

Suzuki M., Wilkie C.A., "The Thermal degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolimer as Studied by TGA/FTIR," *Polymer Degradation and Estability*, **47**, 217-221. (1995).

Takahashi M., Manuda T., "Nonlinear Viscoelasticity of ABS Polymers in the Molten State," *Journal of Rheology*, **33**, 5, 709-723, (1989).

Throne J.L., "Effect of Recycle on Properties and Profits: Algorithms," *Advances in Polymer technology*, **7**, 4, 347-360, (1987).

Ureta B., *Polímeros; Estructura, Propiedades y Aplicaciones*, (Ed. Limusa, México. 1996), pp 21.

Uribe M., Mehrenberger P., *Los polímeros. Síntesis y caracterización*, (Ed. Limusa, México, 1980), I.

ANEXOS

Anexo 1. Análisis de la Molienda

Se analizó la molienda de las mezclas mv0, mv30, mv70 en los ciclos 1, 2, 4, 6, 8 y 10. Se usan los tamices 4, 8, 10 y 18 de acuerdo con ASF. Los resultados para cada mezcla se pueden ver en la Tabla A.1, Tabla A.2, Tabla A.3. Se calcula el % retenido por cada tamiz y el % acumulado en cada mezcla. Se grafica el % retenido en cada ciclo para las mezclas en la Fig. A. 1, Fig. A. 2, Fig. A. 3. Analizando las gráficas se detecta que cuando se incrementa el número de ciclos de reproceso, el tamaño de las partículas retenidas por el tamiz 4, en el caso de mav0 está bien definido el comportamiento. Sin embargo cuando se agrega material virgen se aumenta la dispersión de resultados, por lo tanto, no existen una dependencia clara del % de material retenido en los tamices del número de ciclos de reproceso.

Tabla A.1 Análisis de tamización de la mezcla mv0

Tamiz	Peso Retenido (g) x ciclo						% Retenido x ciclo						% Acumulado x ciclo					
	1	2	4	6	8	10	1	2	4	6	8	10	1	2	4	6	8	10
4	40.5	10.9	18.4	24.6	23.7	46.6	20.9	21.8	29	31.6	26.6	24	20.9	21.8	29	31.6	26.6	24
8	142	36	42.6	50.2	62.1	135	73.2	72.1	67.1	64.5	69.8	69.5	94.1	94	96.1	96.1	96.4	93.5
10	10.6	2.7	2.2	2.7	3	11.4	5.46	5.41	3.46	3.47	3.37	5.87	99.5	99.4	99.5	99.6	99.8	99.4
18	0.6	0.2	0.2	0.2	0.1	0.9	0.31	0.4	0.31	0.26	0.11	0.46	99.8	99.8	99.8	99.9	99.9	99.8
20	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.15	0.2	0.16	0.13	0.11	0.15	100	100	100	100	100	100
Suma	194	49.9	63.5	77.8	89	194	100	100	100	100	100	100						

Tabla A.2 Análisis de tamización de la mezcla mv30

Tamiz	Peso Retenido (g) x ciclo						% Retenido x ciclo						% Acumulado x ciclo					
	1	2	4	6	8	10	1	2	4	6	8	10	1	2	4	6	8	10
4	52	19.4	7.2	25.8	17.1	33.1	27.9	32.3	32.4	23	26.9	21.8	27.9	32.3	32.4	23	26.9	21.8
8	120	38.5	14.3	76.1	43.1	107	64.3	64.1	64.3	67.8	67.9	70.6	92.2	96.3	96.6	90.7	94.8	92.5
10	9.8	1.6	0.5	6.8	2.3	7.6	5.25	2.66	2.25	6.06	3.62	5.02	97.4	99	98.9	96.8	98.4	97.5
18	4.5	0.5	0.2	3.4	0.9	3.6	2.41	0.83	0.9	3.03	1.42	2.38	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.9
20	0.3	0.1	0.05	0.2	0.1	0.2	0.16	0.17	0.22	0.18	0.16	0.13	100	100	100	100	100	100
Suma	187	60.1	22.3	112	63.5	152	100	100	100	100	100	100						

Tabla A.3 Análisis de tamización de la mezcla mv70

AFS	% Retenido en 1 ciclo										% Retenido en 2 ciclos							
	1	2	4	6	8	10	1	2	4	6	8	10	1	2	4	6	8	10
4	52	11.9	27.3	19.5	10.9	25.1	27.9	13.3	21.1	16.1	22.5	23.5	27.9	13.3	21.1	16.1	22.5	23.5
8	120	56.3	91.8	63.8	34.8	75.2	64.3	63	70.8	52.8	71.8	70.3	92.2	76.4	91.9	69	94.2	93.7
10	9.8	10.3	6.1	34.8	2	4.7	5.25	11.5	4.71	28.8	4.12	4.39	97.4	87.9	96.6	97.8	98.4	98.1
18	4.5	9.6	4.1	2	0.7	1.9	2.41	10.8	3.16	1.66	1.44	1.78	99.8	98.7	99.8	99.4	99.8	99.9
20	0.3	1.2	0.3	0.7	0.1	0.1	0.16	1.34	0.23	0.58	0.21	0.09	100	100	100	100	100	100
Suma	187	89.3	130	121	48.5	107	100	100	100	100	100	100						

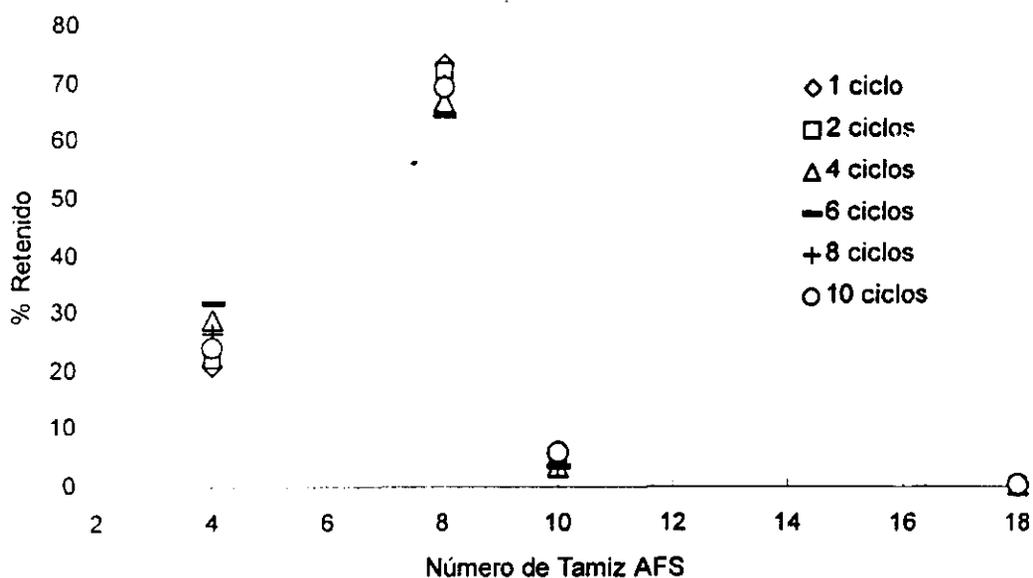


Fig. A. 1 % de material retenido en cada tamiz para la mezcla mv0

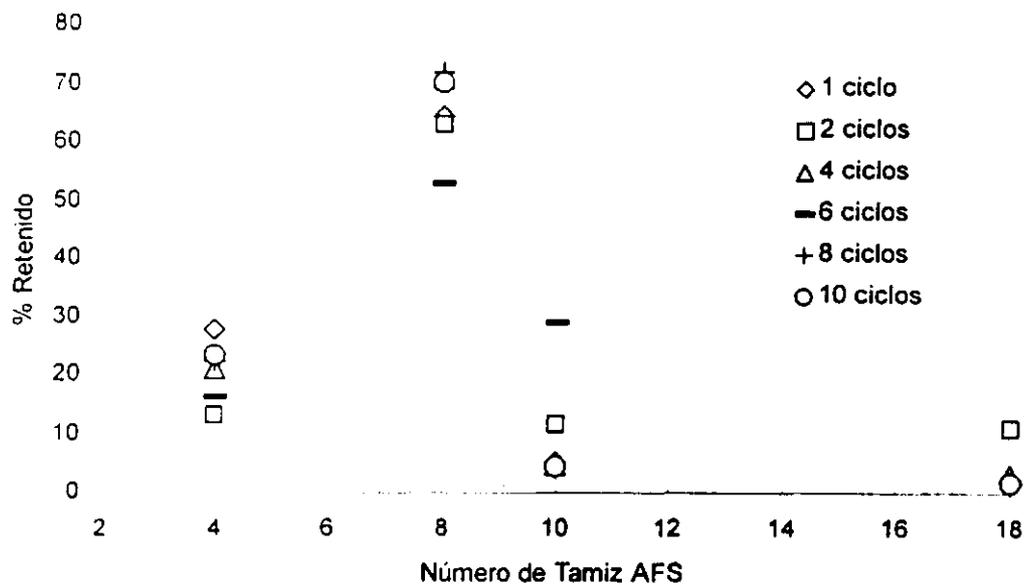


Fig. A. 2 % de material retenido en cada tamiz para la mezcla mv30

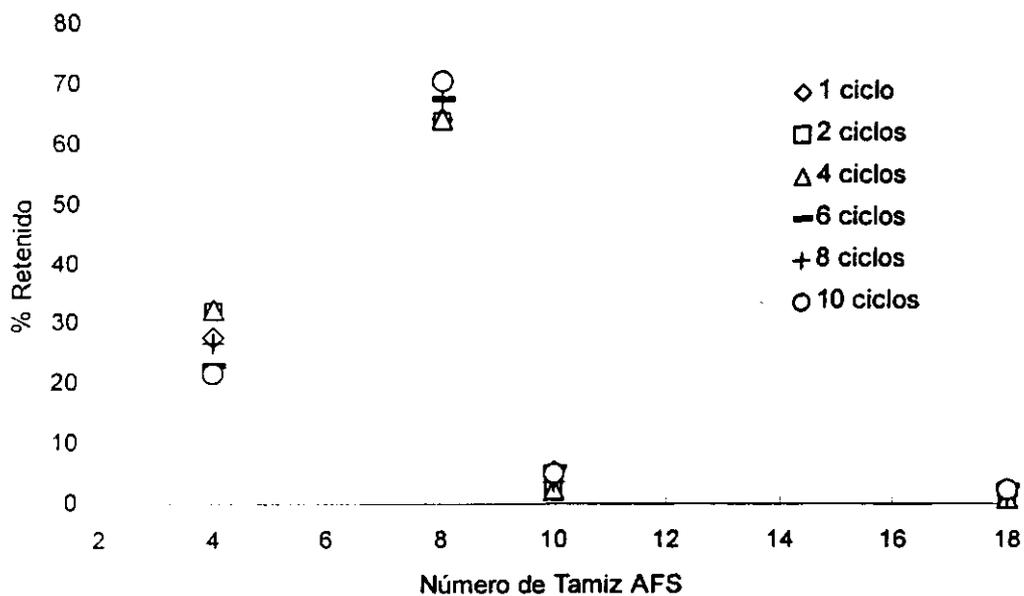


Fig. A. 3 % de material retenido en cada tamiz para la mezcla mv70

Tabla A.4 Barrido de Amplitud de Barridos de Amplitud.

Tabla A.4 Barrido de amplitud para 10v0r55, 0.1 Hz, 230° C y distancia de platos paralelos de 0.7 mm.

Medición	Tiempo [s]	Deformación [1]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad Dinámica [Pa·s]	Módulo de almacenamiento [Pa]	Temperatura [°C]
*** 1 ***	40.4	0.000436	3.71E+00	1.11E+04	4.85E+03	230
2	65.4	0.00135	7.59E+00	7.00E+03	3.51E+03	230
3	95.4	0.00159	9.07E+00	7.00E+03	3.61E+03	230
4	125	0.00201	1.16E+01	7.08E+03	3.67E+03	230
5	155	0.00259	1.50E+01	7.03E+03	3.73E+03	230
6	185	0.00331	1.90E+01	6.92E+03	3.77E+03	230
7	215	0.00419	2.41E+01	6.86E+03	3.78E+03	230
8	245	0.00535	3.04E+01	6.77E+03	3.77E+03	230
9	275	0.0068	3.82E+01	6.66E+03	3.74E+03	230
10	305	0.00866	4.80E+01	6.52E+03	3.72E+03	230
11	335	0.0109	5.99E+01	6.46E+03	3.71E+03	230
12	365	0.0137	7.56E+01	6.43E+03	3.73E+03	230
13	395	0.0173	9.60E+01	6.46E+03	3.77E+03	230
14	445	0.0222	1.25E+02	6.51E+03	3.84E+03	230
15	495	0.0281	1.60E+02	6.59E+03	3.91E+03	230
16	525	0.0355	2.03E+02	6.59E+03	3.93E+03	230
17	555	0.0454	2.58E+02	6.57E+03	3.92E+03	230
18	585	0.0576	3.27E+02	6.56E+03	3.89E+03	230
19	615	0.0729	4.13E+02	6.58E+03	3.86E+03	230
20	645	0.0932	5.23E+02	6.57E+03	3.80E+03	230
21	674	0.119	6.58E+02	6.57E+03	3.70E+03	230
22	704	0.151	8.25E+02	6.55E+03	3.57E+03	230
23	734	0.194	1.03E+03	6.51E+03	3.39E+03	230
24	764	0.248	1.27E+03	6.43E+03	3.16E+03	230
25	794	0.317	1.56E+03	6.31E+03	2.91E+03	230
26	824	0.404	1.90E+03	6.16E+03	2.65E+03	230
27	854	0.515	2.30E+03	5.97E+03	2.41E+03	230
28	884	0.654	2.77E+03	5.77E+03	2.19E+03	230
29	914	0.827	3.34E+03	5.56E+03	2.02E+03	230
*** 30 ***	944	1.04	4.04E+03	5.35E+03	1.91E+03	230

Tabla A.5 Barrido de amplitud para 10v0r90, 0.1 Hz, 230° C y distancia de platos paralelos de 0.6 mm.

Medición	Tiempo	Deformación	Esfuerzo de corte	Viscosidad Dinámica	Módulo de almacenamiento	Temperatura
	[s]	[1]	[Pa]	[Pa·s]	[Pa]	[°C]
1	40.4	0.000425	3.52E+00	1.10E+04	4.59E+03	230
2	65.4	0.00136	7.29E+00	6.60E+03	3.41E+03	230
3	95.3	0.00161	8.65E+00	6.52E+03	3.47E+03	230
4	125	0.00202	1.10E+01	6.55E+03	3.54E+03	230
5	155	0.00259	1.41E+01	6.45E+03	3.63E+03	230
6	205	0.0033	1.82E+01	6.47E+03	3.72E+03	230
7	235	0.00415	2.30E+01	6.49E+03	3.76E+03	230
8	265	0.00533	2.94E+01	6.39E+03	3.79E+03	230
9	295	0.00671	3.71E+01	6.39E+03	3.81E+03	230
10	325	0.00856	4.73E+01	6.34E+03	3.82E+03	230
11	355	0.0109	5.97E+01	6.23E+03	3.81E+03	230
12	385	0.0138	7.51E+01	6.18E+03	3.79E+03	230
13	415	0.0175	9.46E+01	6.14E+03	3.80E+03	230
14	465	0.0221	1.22E+02	6.21E+03	3.89E+03	230
15	515	0.0281	1.57E+02	6.29E+03	3.96E+03	230
16	565	0.0357	2.03E+02	6.37E+03	4.02E+03	230
17	595	0.0453	2.57E+02	6.36E+03	4.01E+03	230
18	625	0.0574	3.25E+02	6.37E+03	3.99E+03	230
19	654	0.0734	4.12E+02	6.35E+03	3.94E+03	230
20	684	0.0925	5.18E+02	6.39E+03	3.91E+03	230
21	714	0.119	6.57E+02	6.36E+03	3.80E+03	230
22	744	0.151	8.21E+02	6.37E+03	3.67E+03	230
23	774	0.194	1.03E+03	6.34E+03	3.49E+03	230
24	804	0.247	1.27E+03	6.27E+03	3.27E+03	230
25	834	0.316	1.56E+03	6.18E+03	3.03E+03	230
26	864	0.404	1.90E+03	6.04E+03	2.78E+03	230
27	894	0.514	2.31E+03	5.88E+03	2.55E+03	230
28	924	0.652	2.79E+03	5.69E+03	2.34E+03	230
29	954	0.824	3.37E+03	5.50E+03	2.18E+03	230
*** 30 ***	984	1.04	4.09E+03	5.32E+03	2.08E+03	230

Tabla A.6 Barrido de amplitud para la muestra 1v0r55, 0.1 Hz, a 170° C, 0.7 mm distancia entre platos paralelos.

Medición	Tiempo	Deformación	Esfuerzo de corte	Viscosidad Dinámica	Módulo de almacenamiento	Temperatura
	[s]	[1]	[Pa]	[Pa·s]	[Pa]	[°C]
*** 1 ***	40.4	0.0000191	3.52E+00	2.02E+05	1.34E+05	170
2	85.3	0.00163	1.53E+02	1.10E+05	6.35E+04	170
3	115	0.00161	1.51E+02	1.11E+05	6.31E+04	170
4	145	0.00205	1.92E+02	1.11E+05	6.26E+04	170
5	175	0.00262	2.43E+02	1.09E+05	6.23E+04	170
6	205	0.0033	3.05E+02	1.09E+05	6.16E+04	170
7	235	0.00424	3.85E+02	1.07E+05	6.09E+04	170
8	265	0.00536	4.82E+02	1.06E+05	6.01E+04	170
9	295	0.0068	6.04E+02	1.05E+05	5.94E+04	170
10	325	0.00868	7.58E+02	1.03E+05	5.82E+04	170
11	355	0.0109	9.45E+02	1.02E+05	5.82E+04	170
12	385	0.0136	1.19E+03	1.03E+05	5.87E+04	170
13	415	0.0173	1.53E+03	1.04E+05	5.91E+04	170
14	445	0.0222	1.95E+03	1.04E+05	5.89E+04	170
15	475	0.0283	2.47E+03	1.03E+05	5.84E+04	170
16	505	0.0355	3.11E+03	1.03E+05	5.86E+04	170
17	535	0.0453	3.95E+03	1.03E+05	5.85E+04	170
18	565	0.0574	5.01E+03	1.03E+05	5.85E+04	170
19	595	0.0729	6.35E+03	1.03E+05	5.83E+04	170
20	625	0.0926	8.06E+03	1.03E+05	5.81E+04	170
21	654	0.117	1.02E+04	1.03E+05	5.79E+04	170
22	684	0.149	1.29E+04	1.03E+05	5.74E+04	170
23	714	0.19	1.63E+04	1.03E+05	5.66E+04	170
24	744	0.242	2.06E+04	1.03E+05	5.54E+04	170
25	774	0.309	2.59E+04	1.02E+05	5.36E+04	170
26	804	0.394	3.23E+04	1.02E+05	5.12E+04	170
27	834	0.506	4.01E+04	1.00E+05	4.80E+04	170

Tabla A.7 Barrido de amplitud de 10v0r90 a 0.1 Hz, a 170° C, 0.6 mm distancia entre platos paralelos.

Medición	Tiempo [s]	Deformación [1]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad Dinámica [Pa·s]	Módulo de almacenamiento [Pa]	Temperatura [°C]
*** 1 ***	40.4	0.0000337	3.52E+00	1.22E+05	7.05E+04	170
2	65.4	0.00134	1.02E+02	8.95E+04	5.12E+04	170
3	95.3	0.00161	1.23E+02	8.97E+04	5.10E+04	170
4	125	0.00204	1.55E+02	8.97E+04	5.14E+04	170
5	155	0.00259	1.98E+02	8.99E+04	5.15E+04	170
6	185	0.00325	2.52E+02	9.10E+04	5.20E+04	170
7	215	0.00414	3.23E+02	9.17E+04	5.25E+04	170
8	245	0.00521	4.13E+02	9.34E+04	5.32E+04	170
9	275	0.00661	5.33E+02	9.49E+04	5.41E+04	170
10	305	0.00836	6.88E+02	9.69E+04	5.52E+04	170
11	355	0.0108	9.05E+02	9.82E+04	5.62E+04	170
12	385	0.0136	1.15E+03	9.94E+04	5.69E+04	170
13	415	0.0173	1.47E+03	9.99E+04	5.72E+04	170
14	445	0.0221	1.88E+03	9.99E+04	5.73E+04	170
15	475	0.028	2.39E+03	1.00E+05	5.74E+04	170
16	505	0.0357	3.04E+03	1.00E+05	5.73E+04	170
17	535	0.0451	3.85E+03	1.00E+05	5.74E+04	170
18	565	0.0575	4.89E+03	9.98E+04	5.72E+04	170
19	595	0.0726	6.18E+03	1.00E+05	5.72E+04	170
20	625	0.0928	7.86E+03	9.98E+04	5.69E+04	170
21	654	0.117	9.93E+03	1.00E+05	5.67E+04	170
22	684	0.15	1.26E+04	9.98E+04	5.62E+04	170
23	714	0.19	1.59E+04	9.97E+04	5.55E+04	170
24	744	0.242	2.01E+04	9.96E+04	5.44E+04	170
25	774	0.308	2.52E+04	9.95E+04	5.27E+04	170
26	804	0.394	3.16E+04	9.88E+04	5.04E+04	170
27	834	0.506	3.92E+04	9.76E+04	4.72E+04	170

Tabla A.8 Barrido de amplitud de 10v0r90 a 50 Hz, 240° C y 0.65 mm de distancia entre platos paralelos.

Medición	Tiempo [s]	Deformación [1]	Esfuerzo de de corte [Pa]	Viscosidad Dinámica [Pa·s]	Módulo de almacenamiento [Pa]	Temperatura [°C]
1	13.3	0.00098	4.38E+02	3.51E+02	4.34E+05	240
2	17.7	0.00127	5.70E+02	3.50E+02	4.34E+05	240
3	22	0.00162	7.24E+02	3.48E+02	4.34E+05	240
4	26.4	0.00205	9.20E+02	3.46E+02	4.34E+05	240
5	30.8	0.00261	1.17E+03	3.43E+02	4.35E+05	240

6	35.7	0.00331	1.89E+03	3.38E+02	4.36E+05	240
7	39.5	0.00421	1.89E+03	3.38E+02	4.36E+05	240
8	44.6	0.00512	2.29E+03	3.44E+02	4.34E+05	240
9	51.2	0.00689	3.12E+03	3.18E+02	4.41E+05	240
10	55.5	0.00837	3.77E+03	3.24E+02	4.39E+05	240
11	59.9	0.0106	4.77E+03	3.31E+02	4.38E+05	240
12	64.2	0.0136	6.11E+03	3.35E+02	4.37E+05	240
13	68.6	0.0173	7.75E+03	3.38E+02	4.36E+05	240
14	73	0.0221	9.92E+03	3.38E+02	4.36E+05	240
15	77.3	0.0285	1.28E+04	3.33E+02	4.37E+05	240
16	81.7	0.0356	1.60E+04	3.34E+02	4.37E+05	240
17	86	0.0452	2.03E+04	3.33E+02	4.37E+05	240
18	90.4	0.0571	2.56E+04	3.34E+02	4.36E+05	240
19	94.7	0.0727	3.26E+04	3.34E+02	4.36E+05	240
20	99.1	0.0923	4.13E+04	3.33E+02	4.35E+05	240
21	103	0.116	5.20E+04	3.34E+02	4.34E+05	240
22	108	0.148	6.56E+04	3.33E+02	4.32E+05	240

Tabla A.9 Barrido de amplitud de 1v0r55 a 50 Hz, 180° C y 0.65 mm de distancia entre platos paralelos.

Medición	Tiempo [s]	Deformación [l]	Esfuerzo de corte [Pa]	Viscosidad Dinámica [Pa·s]	Módulo de almacenamiento [Pa]	Temperatura [°C]
1	14.1	0.000974	7.28E+02	4.38E+02	7.35E+05	180
2	18.5	0.00128	9.53E+02	4.33E+02	7.34E+05	180
3	22.9	0.00161	1.20E+03	4.34E+02	7.34E+05	180
4	27.3	0.00204	1.52E+03	4.35E+02	7.35E+05	180
5	31.7	0.00259	1.94E+03	4.35E+02	7.35E+05	180
6	36	0.00328	2.46E+03	4.37E+02	7.35E+05	180
7	40.4	0.00415	3.11E+03	4.40E+02	7.37E+05	180
8	44.8	0.00524	3.94E+03	4.44E+02	7.40E+05	180
9	49.1	0.0066	5.00E+03	4.52E+02	7.44E+05	180
10	53.5	0.00838	6.38E+03	4.60E+02	7.48E+05	180
11	57.9	0.0107	8.18E+03	4.66E+02	7.50E+05	180
12	62.2	0.0137	1.05E+04	4.68E+02	7.52E+05	180
13	66.6	0.0173	1.33E+04	4.72E+02	7.54E+05	180
14	70.9	0.0222	1.70E+04	4.72E+02	7.53E+05	180
15	75.3	0.0285	2.18E+04	4.65E+02	7.50E+05	180
16	79.6	0.0356	2.72E+04	4.66E+02	7.50E+05	180
17	84	0.0453	3.46E+04	4.65E+02	7.50E+05	180
18	88.4	0.0573	4.38E+04	4.66E+02	7.50E+05	180
19	92.7	0.073	5.57E+04	4.66E+02	7.49E+05	180
20	97.1	0.0927	7.06E+04	4.66E+02	7.48E+05	180

Tabla A.9. Datos de la resistencia a la tensión.

Tabla A.10 Datos de la resistencia a la tensión con 0% de material virgen (v0r55).

Ciclo	Muestra	Esfuerzo de	Esfuerzo	Módulo de	Esfuerzo de
		Fluencia	máximo	Young	Fractura
		MPa	N	MPa	MPa
1	1v0r55	38.26	1593.58	2344.80	30.45
2	2v0r55	38.04	1583.77	2313.53	30.37
3	3v0r55	38.11	1587.70	2347.12	30.21
4	4v0r55	37.74	1572.01	2348.72	30.49
5	5v0r55	38.16	1589.66	2349.26	30.18
6	6v0r55	37.45	1560.24	2296.37	30.49
7	7v0r55	37.92	1579.85	2352.33	30.65
8	8v0r55	38.18	1590.64	2357.51	30.98
9	9v0r55	38.22	1592.60	2342.40	30.75
10	10v0r55	38.10	1587.70	2342.14	30.87

Tabla A.11 Datos de la resistencia a la tensión con 30% de material virgen (v30r55).

Ciclo	Muestra	Esfuerzo de	Esfuerzo	Módulo de	Esfuerzo de
		Fluencia	máximo	Young	Fractura
		MPa	N	MPa	MPa
1	1v0r55	38.26	1593.58	2344.80	30.45
2	2v0r55	37.25	1551.41	2265.22	29.96
3	3v0r55	37.35	1556.32	2337.25	29.56
4	4v0r55	37.75	1572.99	2339.62	29.87
5	5v0r55	37.15	1547.49	2312.97	29.61
6	6v0r55	36.92	1538.66	2271.49	30.01
7	7v0r55	37.78	1573.97	2352.04	30.04
8	8v0r55	37.97	1581.81	2353.60	30.28
9	9v0r55	37.64	1568.08	2351.48	30.37
10	10v0r55	38.04	1584.75	2380.21	31.16

Tabla A.12 Datos de resistencia a la tensión con 70% de material virgen (v70r55).

Ciclo	Muestra	Esfuerzo de	Esfuerzo	Módulo de	Esfuerzo de
		Fluencia	máximo	Young	Fractura
		MPa	N	MPa	MPa
1	1v0r55	38.26	1593.58	2344.80	30.45
2	2v0r55	38.10	1587.70	2369.51	31.24
3	3v0r55	38.05	1584.75	2340.00	30.77
4	4v0r55	38.18	1590.64	2396.98	30.32
5	5v0r55	37.82	1575.93	2333.09	30.05
6	6v0r55	38.22	1591.62	2387.63	30.48
7	7v0r55	37.97	1581.81	2398.65	30.03
8	8v0r55	37.89	1578.87	2382.75	29.84
9	9v0r55	37.55	1564.16	2362.07	30.17
10	10v0r55	37.89	1578.87	2335.57	30.03

Tabla A.13 Datos de resistencia a la tensión con 90rpm y 0% de material virgen, (v0r40)

Ciclo	Muestra	Esfuerzo de Fluencia	Esfuerzo máximo	Módulo de Young	Esfuerzo de Fractura
		MPa	N	MPa	MPa
1	1v0r40	38.78	1563.57	2358.09	29.13
3	3v0r40	38.43	1549.45	2361.76	30.40
5	5v0r40	38.61	1557.30	2379.70	32.43
7	7v0r40	38.08	1535.72	2357.63	32.83
9	9v0r40	38.23	1541.61	2295.25	32.78
10	10v0r40	38.89	1568.08	2353.27	31.59

Tabla A.14 Datos de resistencia a la tensión con 90rpm y 0% de material virgen, (v0r90).

Ciclo	Muestra	Esfuerzo de Fluencia	Esfuerzo máximo	Módulo de Young	Esfuerzo de Fractura
		MPa	N	MPa	MPa
1	1v0r90	39.07	1575.93	2378.78	30.91
2	3v0r90	38.99	1572.01	2420.45	31.95
3	5v0r90	37.90	1528.86	2281.63	32.99
4	7v0r90	37.54	1513.17	2300.92	32.71
5	9v0r90	37.44	1509.24	2291.51	31.98
6	10v0r90	38.76	1562.20	2381.65	31.64

Anexo 4. Resultados del análisis de la resistencia al Impacto.

Tabla A.15 Resultados reales y calculados de la resistencia al impacto variando la cantidad de material virgen, los datos están en lb pie/ pulg.

Ciclo	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
	v0r55	Lineal	v30r55	Lineal	v70r55	Lineal
1	6.528	6.528	6.528	6.528	6.528	6.528
2	6.278	6.342	6.226	6.356	6.635	6.423
3	6.011	6.161	6.229	6.239	6.308	6.392
4	5.533	5.986	6.298	6.159	6.448	6.383
5	5.700	5.815	6.226	6.105	6.352	6.380
6	5.553	5.650	6.107	6.068	6.381	6.379
7	5.465	5.489	6.171	6.043	6.378	6.379
8	5.138	5.333	5.799	6.026	6.427	6.379
9	5.103	5.181	6.165	6.014	6.486	6.379
10	5.001	5.034	6.003	6.006	6.182	6.379
\bar{x}			5.99	5.9729172	6.38	6.36920259
R^2		0.93439242		0.59229579		0.23654264

Tabla A.16 Resultados reales y calculados del índice de amarillamiento del tapete variando la cantidad de material virgen del tornillo, los datos están en lb pie/ pulg.

Ciclo	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
	v0r40	Lineal	v0r55	Lineal	v0r90	Lineal
1	6.402	6.402	6.528	6.528	6.667	6.667
2	6.146	6.247	6.278	6.342	6.014	6.441
3	5.721	6.095	6.011	6.161	5.533	6.222
4	5.771	5.948	5.533	5.986	5.682	6.011
5	5.610	5.803	5.700	5.815	5.586	5.807
6	5.269	5.663	5.553	5.650	5.268	5.609
7	5.357	5.525	5.465	5.489	5.169	5.419
8	5.269	5.391	5.138	5.333	5.145	5.235
9	5.032	5.261	5.103	5.181	4.894	5.057
10	5.110	5.133	5.001	5.034	4.852	4.885
R ²		0.91603512		0.93431273		0.88223741

Anexo 5 Resultados de Análisis del Índice de Amarillamiento.

Tabla A.17 Resultados reales y calculados del Índice de Amarillamiento variando la cantidad de material virgen.

Ciclo	Real	Calculado	Real	Calculado	Real	Calculado
	mv0	Lineal	mv30	Lineal	mv70	Lineal
1	16.381	16.381	16.381	16.381	16.381	16.381
2	17.590	17.436	18.400	17.999	16.200	17.531
3	18.970	18.559	19.920	19.243	17.380	17.901
4	20.540	19.754	20.533	20.200	17.667	18.019
5	22.940	21.027	21.838	20.936	17.910	18.057
6	24.200	22.381	22.038	21.502	17.750	18.069
7	25.510	23.822	21.763	21.938	17.400	18.073
8	26.500	25.357	22.275	22.273	17.813	18.075
9	27.590	26.990	22.288	22.530	17.878	18.075
10	28.660	28.728	22.025	22.728	17.190	18.075
∞				23.39		18.075
R ²		0.96993309		0.94883216		0.58432098

Alcornoque. Efecto del tiempo de tratamiento y de la velocidad de cruce en el desplazamiento a la derecha de la frecuencia de cruce, G' , y viscosidad compleja η^*c , en el punto de cruce para las mediciones a 180°C

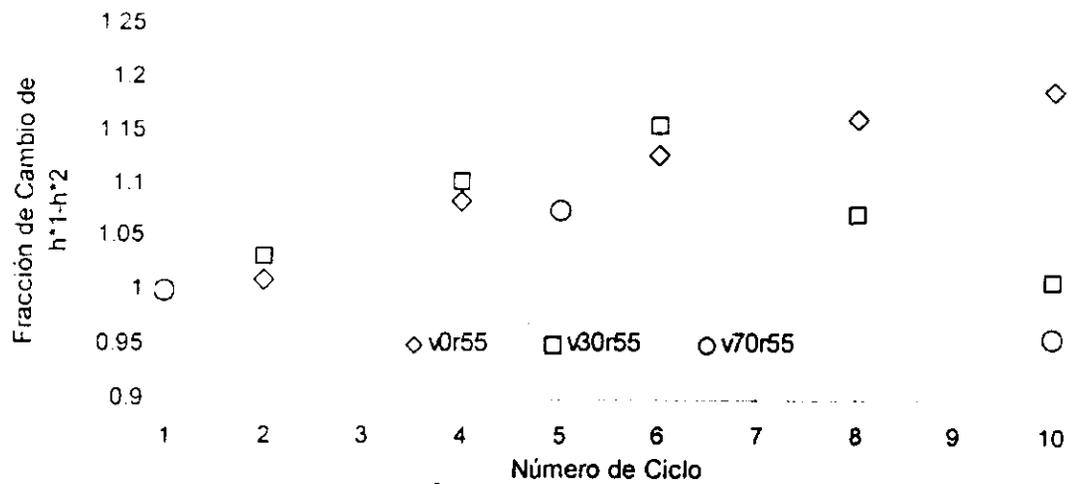


Fig. A. 4 Efecto del material virgen en el desplazamiento a la derecha de la frecuencia de cruce, a 180°C .

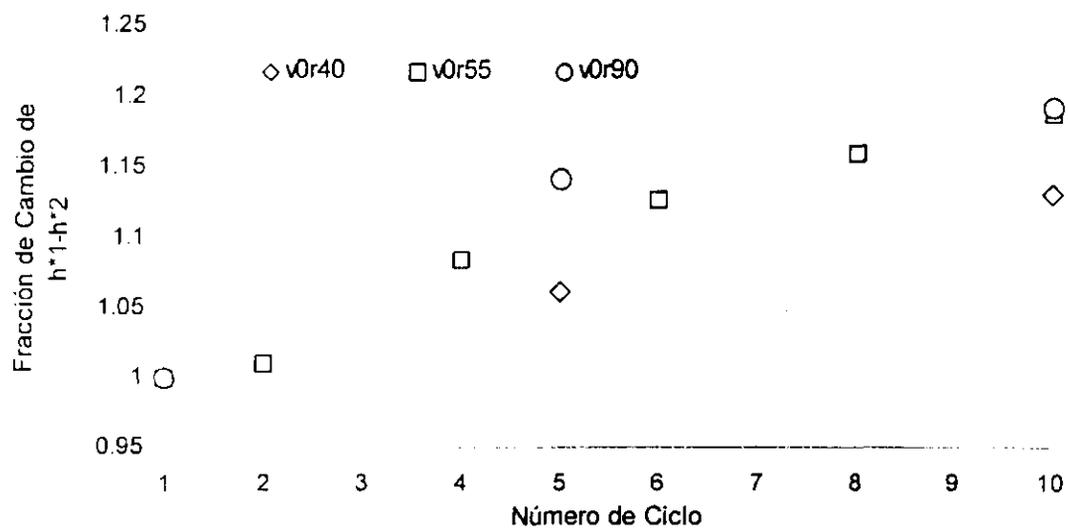


Fig. A. 5 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el desplazamiento a la derecha de la frecuencia de cruce a 180°C .

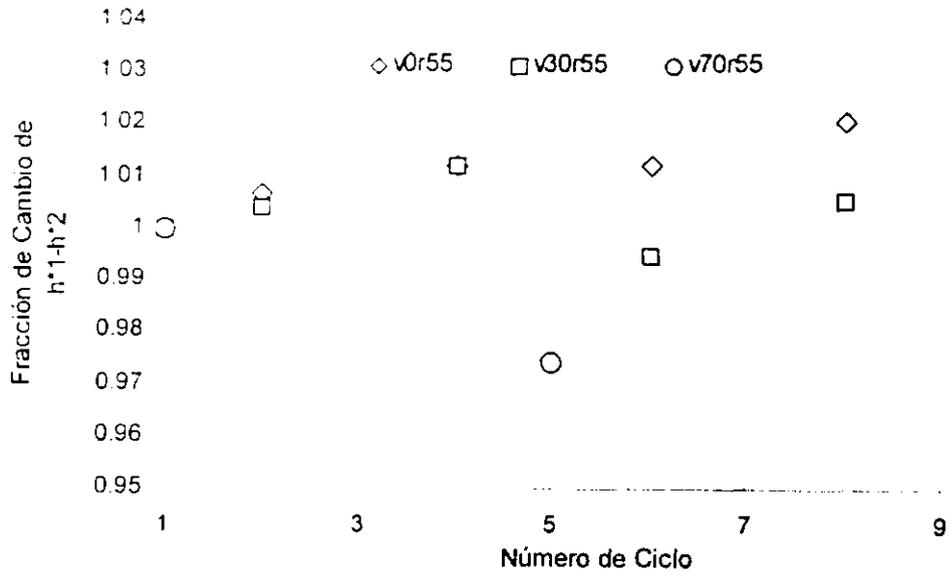


Fig. A. 6 Efecto del material virgen en el cambio del módulo de almacenamiento en el punto de cruce, a 180° C.

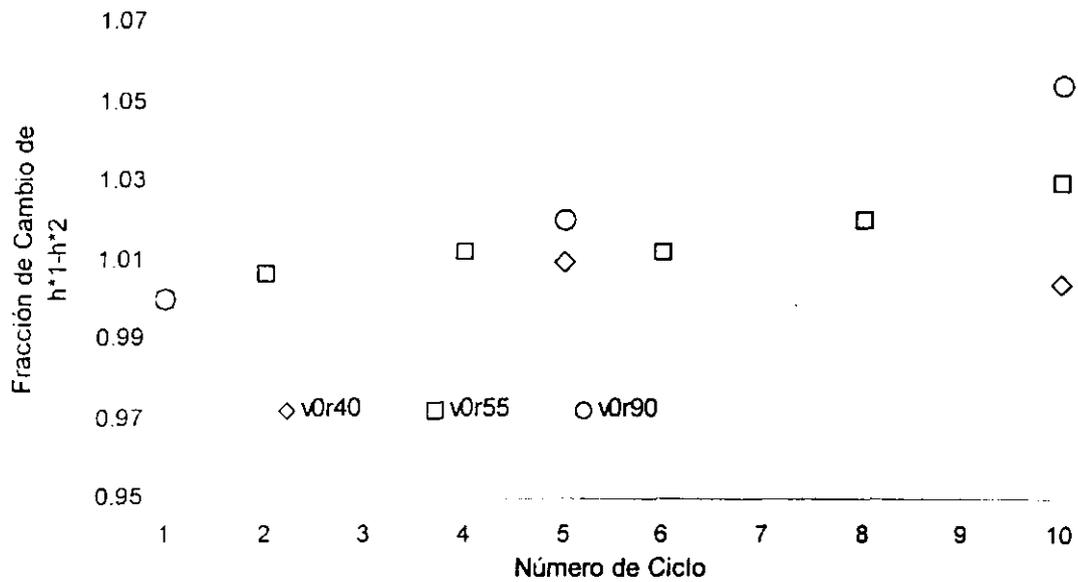


Fig. A. 7 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el cambio del módulo de almacenamiento en el punto de cruce, a 180° C.

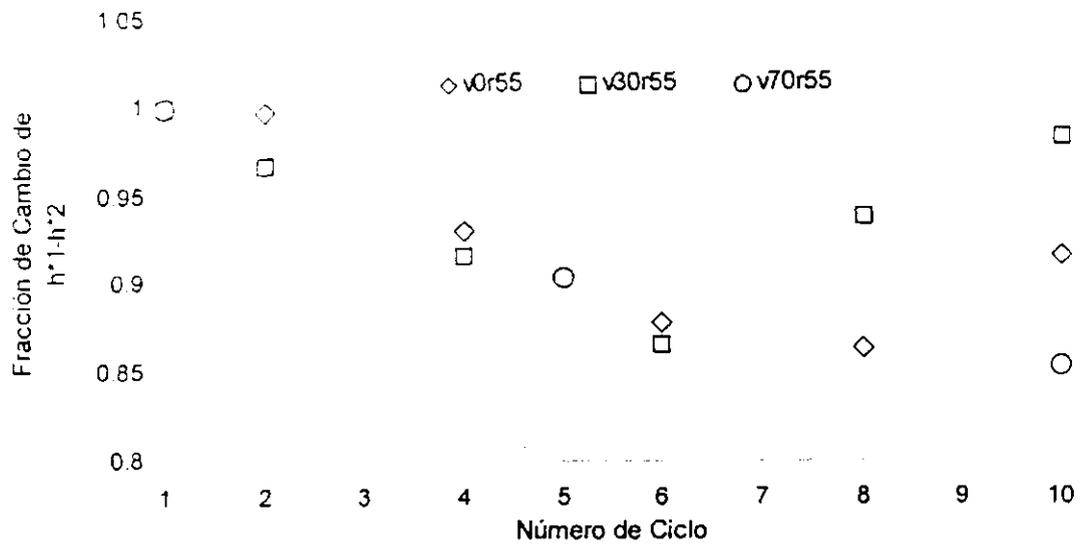


Fig. A. 8 Efecto del material virgen en la pérdida de la viscosidad compleja en el punto de cruce, a $180^{\circ}C$.

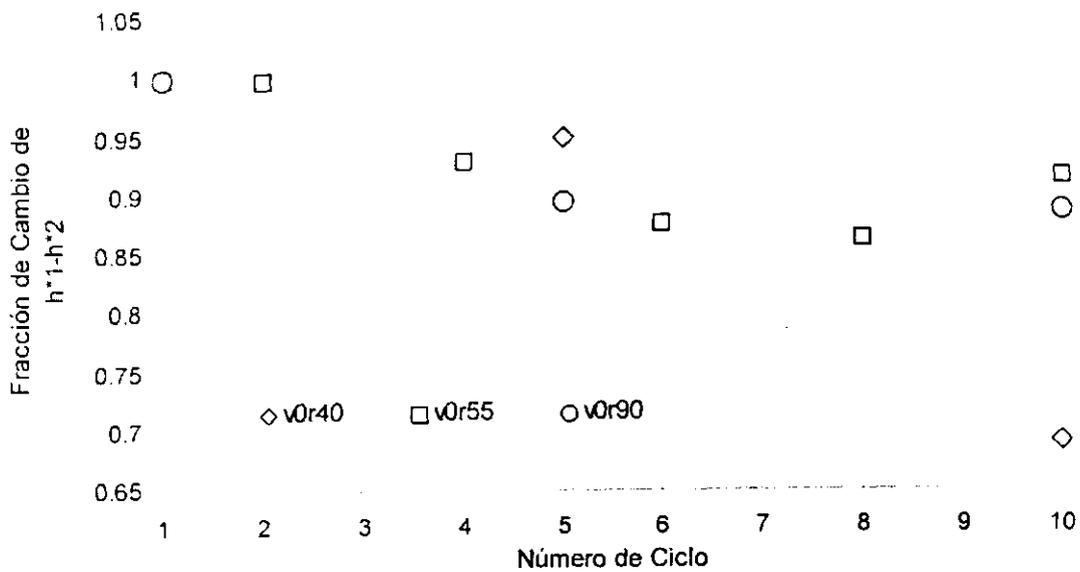


Fig. A. 9 Efecto del número de revoluciones del tornillo en la pérdida de la viscosidad compleja en el punto de cruce, a $180^{\circ}C$.

Fig. A. 10. Resultados del análisis de cambio en el factor ν entre el primer y segundo punto de cruce de frecuencia angular, módulo de almacenamiento y viscosidad compleja a 240° C.

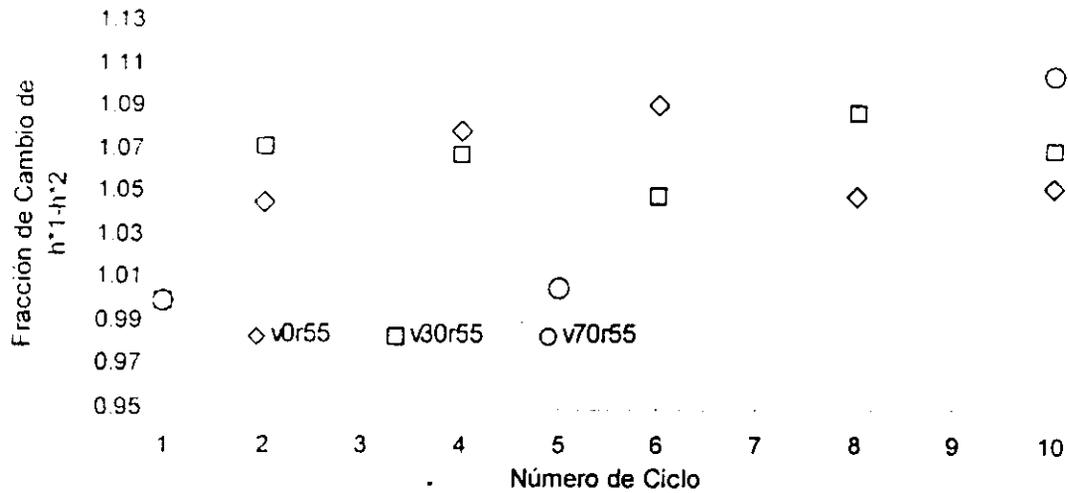


Fig. A. 10 Efecto del material virgen en el intervalo de frecuencia entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.

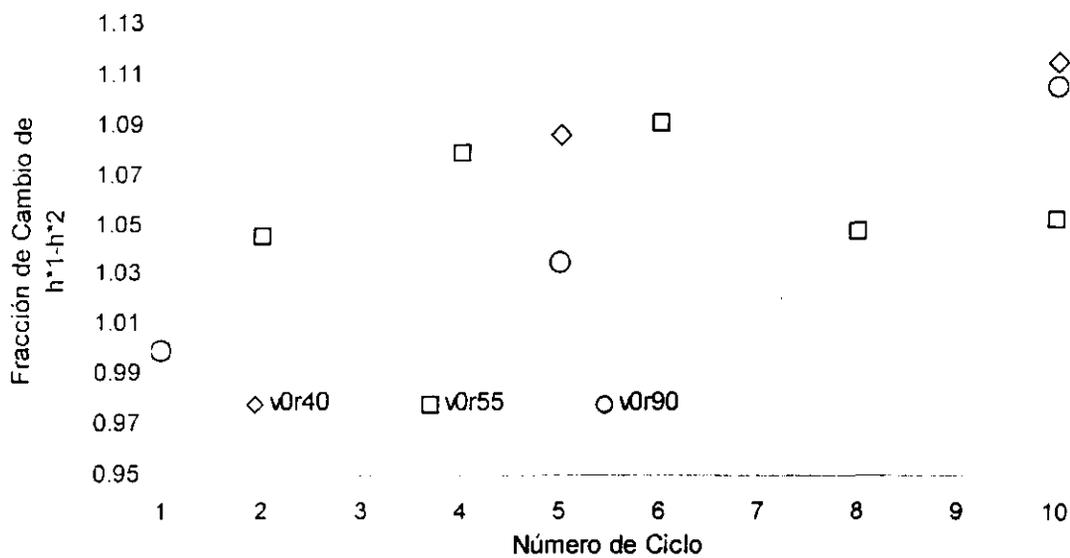


Fig. A. 11 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el intervalo de frecuencia entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.

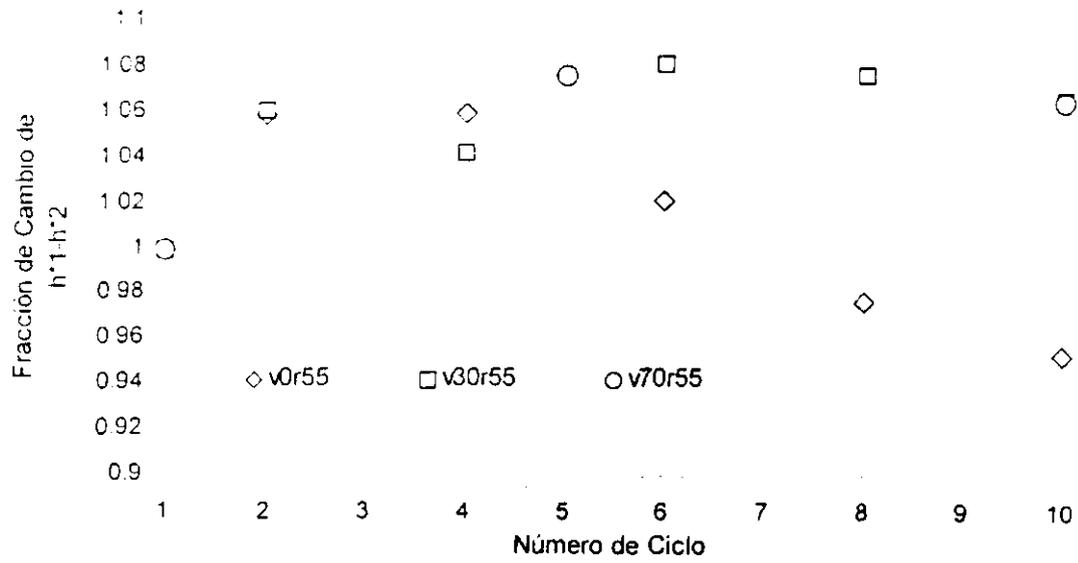


Fig. A. 12 Efecto del material virgen en el intervalo del módulo de almacenamiento entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.

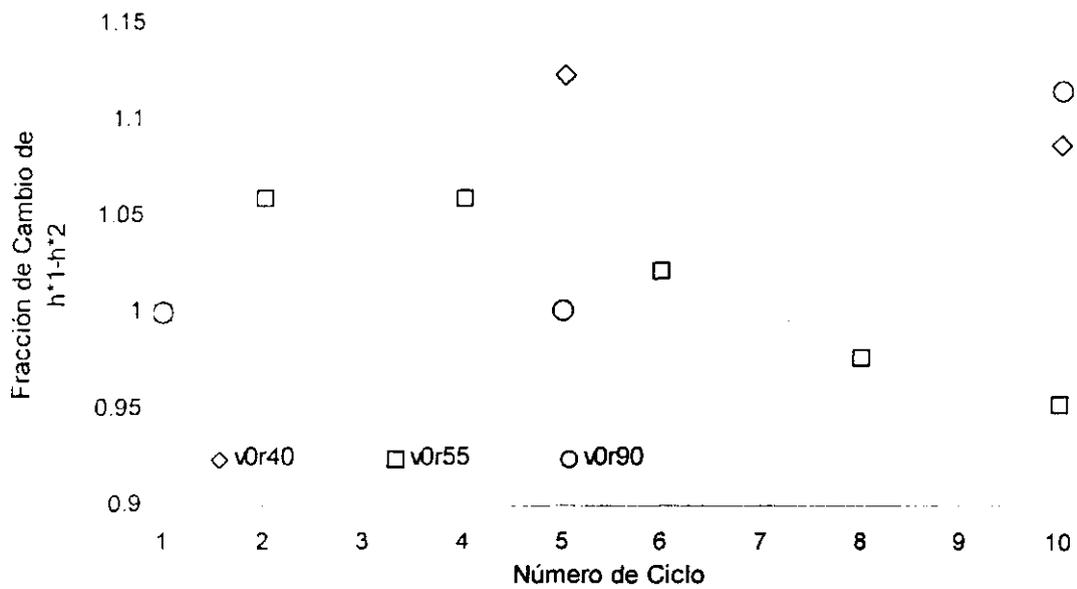


Fig. A. 13 Efecto del número de revoluciones en el intervalo del módulo de almacenamiento entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.

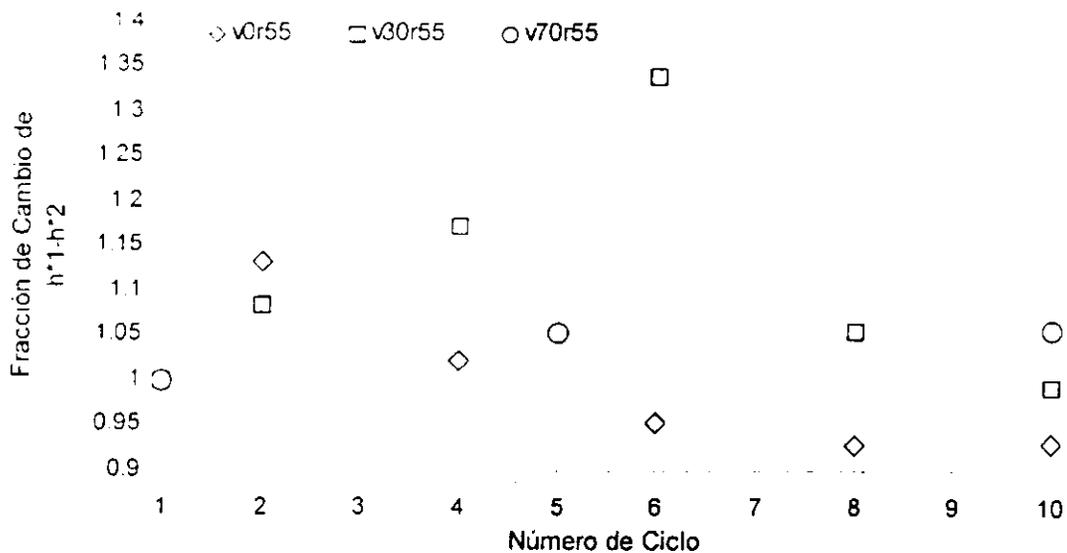


Fig. A. 14 Efecto del material virgen en el intervalo del viscosidad compleja entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.

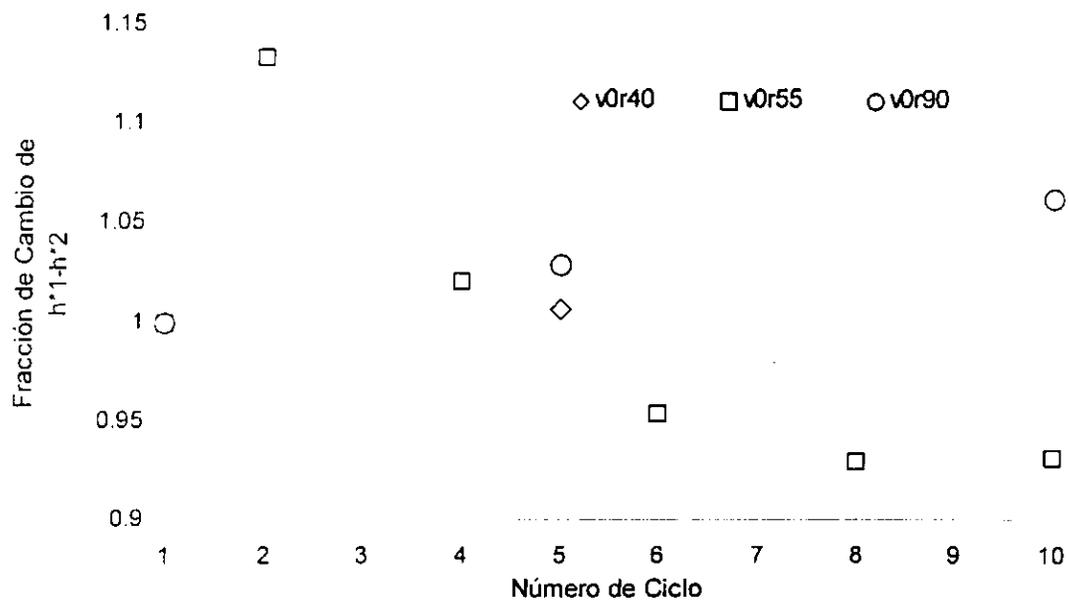


Fig. A. 15 Efecto del número de revoluciones del tornillo en el intervalo del viscosidad compleja entre el primer y segundo punto de cruce a 240° C.

de la viscosidad compleja (η^*), módulo de almacenamiento (G') y $\tan \delta$.

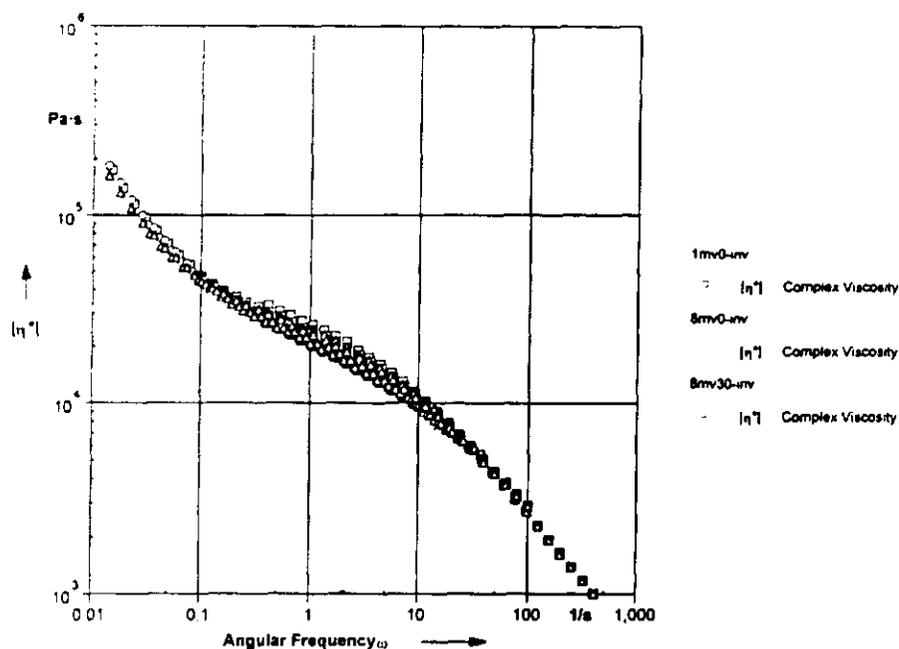


Fig. A. 16 Efecto del material virgen en la curva maestra de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.

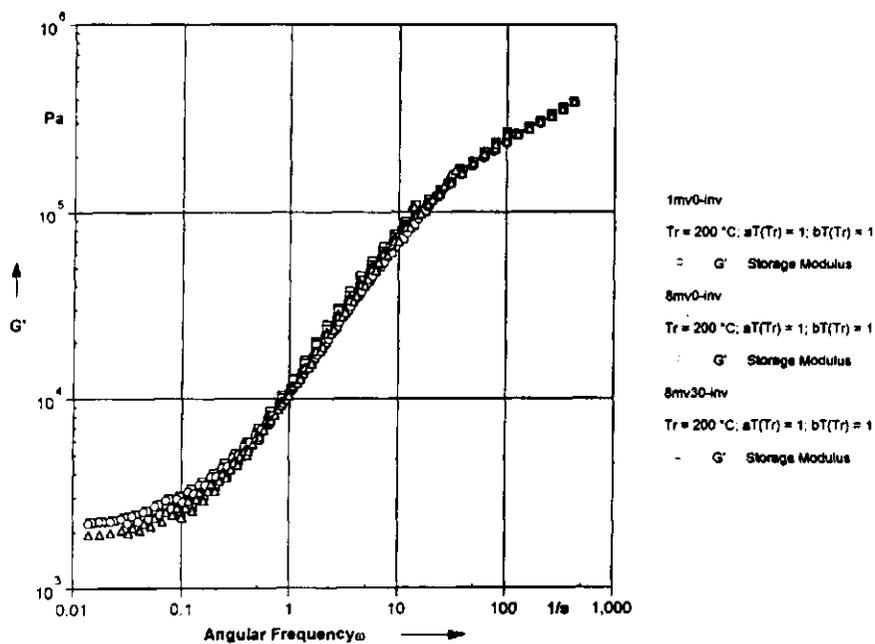


Fig. A. 17 Efecto del material virgen en la curva maestra del módulo de almacenamiento de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.

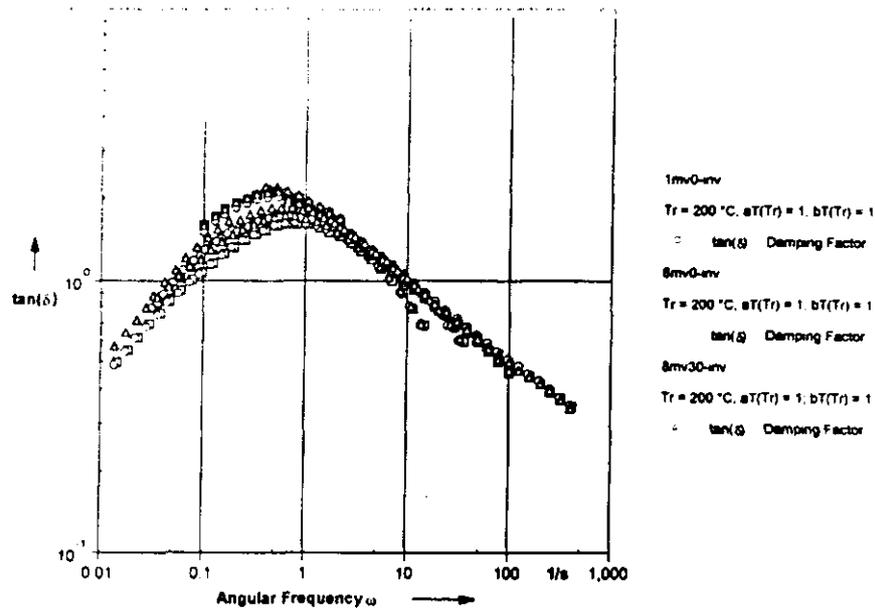


Fig. A. 18 Efecto del material virgen en la curva maestra de $\tan \delta$ de 1v0r55, 8v0r55 y 8v30r55.

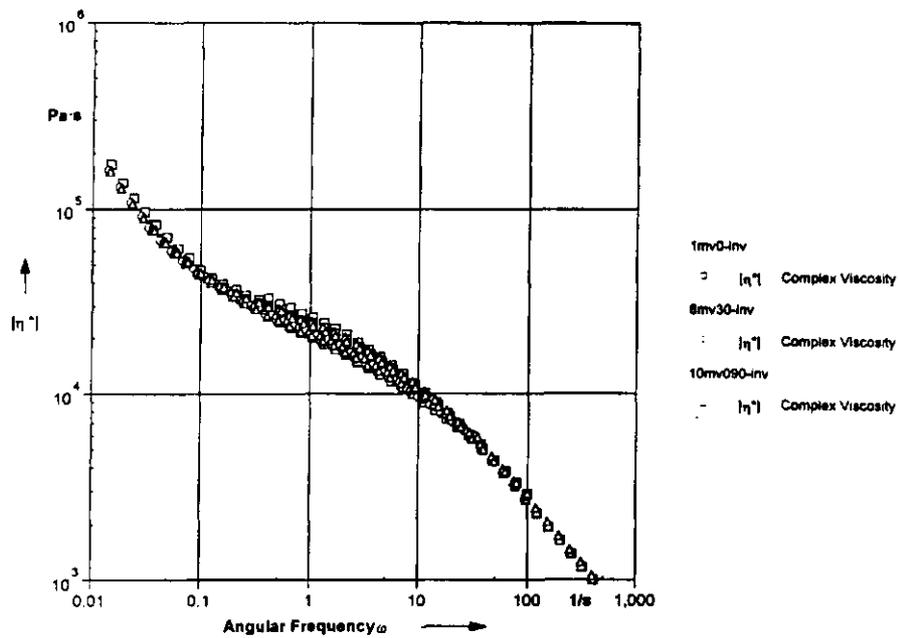


Fig. A. 19 Efecto del material virgen en la curva maestra de viscosidad compleja de 1v0r55, 8v30r55 y 10v0r90.

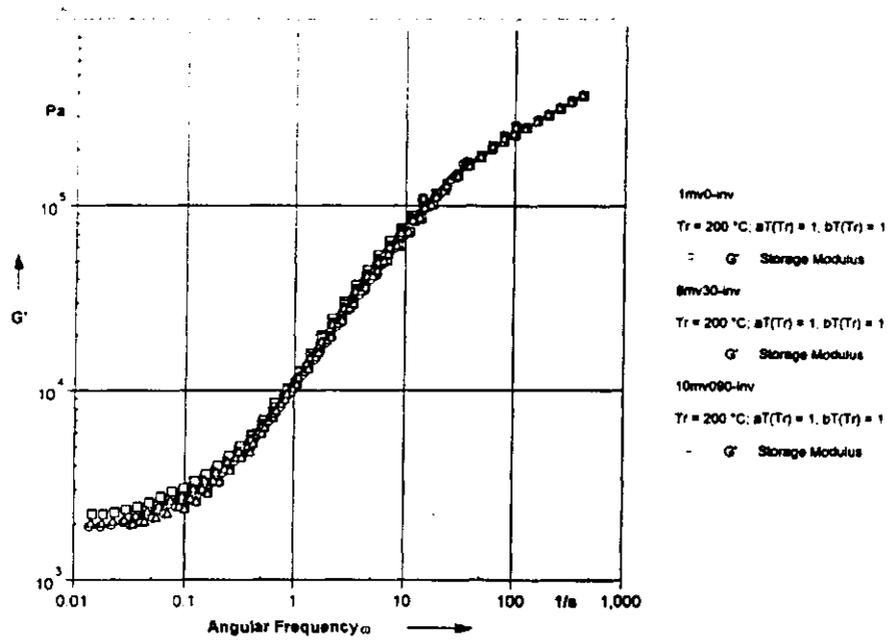


Fig. A. 20 Efecto del material virgen en la curva maestra del módulo de almacenamiento de 1v0r55, 8v30r55 y 10v0r90.

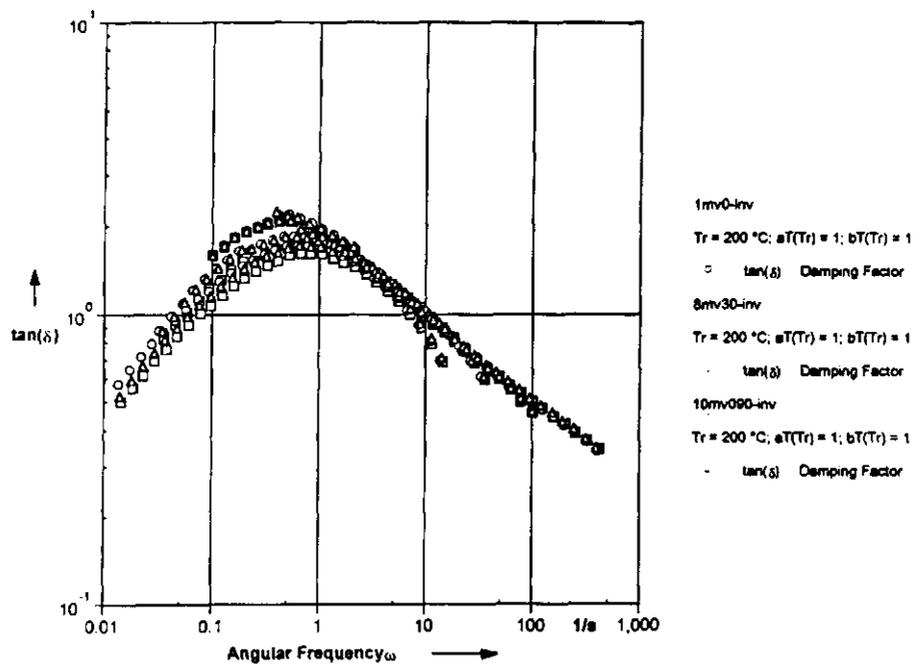


Fig. A. 21 Efecto del material virgen en la curva maestra de $\tan \delta$ de 1v0r55, 8v30r55 y 10v0r90.

