



Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



NUEVA GENERACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS
BASADOS EN ABS DE ALTAS PRESTACIONES
TÉCNICAS O MÁS SOSTENIBLES CON EL MEDIO
AMBIENTE

Marc Pérez Fernández

Tesis doctoral

Doctorado Industrial en Química

Directores: Dr. Félix Busqué Sánchez

Dr. Ramón Malet Murillo

Departamento de Química

Facultad de Ciencias

2018

NUEVA GENERACIÓN DE MATERIALES PLÁSTICOS BASADOS EN ABS DE ALTAS PRESTACIONES TÉCNICAS O MÁS SOSTENIBLES CON EL MEDIO AMBIENTE

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor Industrial por Marc Pérez Fernández

Marc Pérez Fernández

Supervisado por:

Dr. Félix Busqué Sánchez

Dr. Ramón Malet Murillo

Bellaterra, 18 de Junio de 2018

Departamento de Química
Facultad de Ciencias
2018

El trabajo descrito en la presente Tesis se ha llevado a cabo gracias a la colaboración de las siguientes instituciones:

Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca de la Generalitat de Catalunya (AGAUR).

Por la concesión de una beca de cofinanciación (Doctorado Industrial) para la realización de la Tesis doctoral 2015-2018.

ELIX Polymers S.L.

Por ofrecerme y permitirme realizar la Tesis doctoral en sus instalaciones junto con su soporte económico.

A veces resulta complicado expresar en unos agradecimientos todo lo que me gustaría transmitir, además, me considero hombre de pocas palabras. Por este motivo, en estas breves líneas, quería agradecer a todos los que me han apoyado para llegar al final.

Especialmente a Félix, Ramón, compañeros, familia y amigos.

ÍNDICE

Abreviaciones.....	ix
--------------------	----

CAPÍTULO 1. Introducción

1. Introducción	3
1.1 Polímero ABS.....	3
1.1.1 Características generales del ABS	3
1.1.2 Situación del ABS en el mercado.....	5
1.1.3 Procesos de producción del ABS	6
1.1.3.1 Polimerización en emulsión y principales componentes	6
1.1.3.2 Etapas de la polimerización en emulsión	9
1.1.3.3 Polimerización en emulsión del ABS	11
1.1.3.3.1 Obtención del polibutadieno	11
1.1.3.3.2 Injertado del polibutadieno con SAN	12
1.1.3.3.3 Obtención final del ABS.....	13
1.1.3.4 Polimerización en masa.....	13
1.1.3.5 Producción del copolímero de SAN.....	15
1.1.4 Aditivos más habituales en el ABS	16
1.1.4.1 Biopolímeros como aditivos para generar biocomposites.....	16
1.1.4.2 Fibra de vidrio.....	18
1.1.4.3 Aditivos para evitar la degradación.....	18
1.1.4.3.1 Uso de aditivos	19
1.1.4.3.2 Modificaciones del caucho	19
1.1.5 Metodologías para el procesado del ABS	20
1.1.5.1 Extrusión.....	20
1.1.5.2 Inyección	21
1.1.5.3 Fabricación aditiva	22
1.1.6 Retos para el ABS.....	25
1.1.6.1 Adaptación a la nueva tecnología de fabricación aditiva - impresión 3D	25
1.1.6.2 Productos más sostenibles.....	25
1.2 ELIX Polymers S.L.: características y objetivos.....	28
1.2.1 Descripción de la empresa	28
1.2.2 Objetivos de la empresa	29
1.3 Bibliografía	31

CAPÍTULO 2. Objetivos

2.1	Objetivos	39
------------	------------------------	-----------

CAPÍTULO 3. Síntesis de un ABS de injerto modificado con acrilato

3.1	Introducción	45
3.1.1	Reacción de copolimerización por injerto	45
3.1.1.1	La reacción de injertado del ABS.....	45
3.1.1.2	Precipitación.....	48
3.2	Resultados y discusión	49
3.2.1	Posible influencia del iniciador	49
3.2.2	Influencia de la incorporación del monómero acrilato de <i>n</i>-butilo.....	53
3.2.2.1	Análisis HAZOP	53
3.2.2.2	Optimización del proceso.....	54
3.2.2.2.1	Determinación de los valores óptimos de agitación y tiempo de reacción	54
3.2.2.2.2	Optimización de otros parámetros de reacción.....	56
3.2.2.2.2.1	Dosificación del acrilato	56
3.2.2.2.2.2	Cantidad de acrilato	58
3.2.2.2.2.3	Proporción entre monómeros/polibutadieno	58
3.2.2.2.3	Optimización del tamaño del polibutadieno.....	59
3.2.2.3	Procesado del ABS modificado.....	60
3.3	Resumen y conclusiones	63
3.4	Parte experimental	64
3.4.1	Materiales	64
3.4.1.1	Polibutadieno	64
3.4.1.2	Copolímero SAN	64
3.4.1.3	Emulsionante.....	64
3.4.1.4	Monómeros.....	64
3.4.1.5	Estabilizante S-SAN.....	65
3.4.1.6	Coagulantes.....	65
3.4.1.7	ABS de injerto.....	65
3.4.2	Procedimiento en los ensayos	65
3.4.2.1	Copolimerización por injerto.....	65
3.4.2.2	Coagulación o precipitación	66

3.4.2.3	Extrusión.....	67
3.4.3	Caracterización	67
3.4.3.1	Propiedades del grano de ABS	67
3.4.3.2	Inyección de probetas	69
3.4.3.3	Propiedades del látex.....	69
3.5	Bibliografía	72

CAPÍTULO 4. Síntesis de un biocomposite basado en ABS

4.1	Introducción	79
4.2	Resultados y discusión	82
4.2.1	Precedentes	82
4.2.2	Ensayos para la optimización del proceso antes del escalado industrial	83
4.2.2.1	Mejora de la formulación	83
4.2.2.2	Optimización del compatibilizador	84
4.2.2.2.1	Tipo de compatibilizador	84
4.2.2.2.2	Cantidad de compatibilizador	87
4.2.3	Optimización de la fórmula en el sector industrial	88
4.2.3.1	Influencia del peso molecular del copolímero SAN	88
4.2.3.2	Influencia de la distribución de tamaños de partícula del ABS de injerto utilizado o de que éste sea obtenido en masa.....	89
4.2.4	Aplicabilidad industrial.....	90
4.2.4.1	Estudio de fluidez	90
4.2.4.2	Estudio de inyección.....	91
4.2.4.3	Aplicaciones.....	93
4.2.4.4	Certificación.....	94
4.2.4.5	Escalado industrial.....	95
4.3	Resumen y conclusiones	98
4.4	Parte experimental	99
4.4.1	Materiales	99
4.4.1.1	ABS de injerto.....	99
4.4.1.2	ABS en masa	99
4.4.1.3	Copolímero SAN	99
4.4.1.4	Compatibilizadores.....	100
4.4.2	Procedimiento en los ensayos	100

4.4.3	Caracterización	100
4.4.3.1	Propiedades químicas	100
4.4.3.2	Propiedades físicas	101
4.4.3.3	Inyección de probetas	102
4.5	Bibliografía	103

CAPÍTULO 5. *Mejora de las prestaciones técnicas del ABS para la tecnología de fabricación aditiva*

5.1	Introducción	109
5.1.1	Breve descripción del sector	109
5.1.2	Modelado por Deposición de Fundido (FDM)	110
5.1.3	ABS en tecnologías de impresión 3D	111
5.1.4	Principales problemáticas del ABS en el proceso FDM	113
5.2	Resultados y discusión	114
5.2.1	Ensayos	114
5.2.1.1	Estudio de mercado	114
5.2.1.2	ABS estándar	115
5.2.1.3	Disminución del alabeo	116
5.2.1.4	Adhesión entre capas	119
5.2.1.5	ABS conductivo	122
5.2.1.5.1	Determinación porcentaje óptimo de nanotubos de carbono como carga ..	122
5.2.1.5.2	Estudio de la influencia de la matriz del masterbatch y otros parámetros del procesado	125
5.2.1.5.3	Estudio de la matriz en el compuesto final de ABS	127
5.2.1.6	Reducción de volátiles	128
5.2.1.7	Procesado industrial	130
5.2.2	Resumen y conclusiones	132
5.3	Parte experimental	133
5.3.1	Materiales	133
5.3.1.1	Copolímero SAN	133
5.3.1.2	ABS de injerto	133
5.3.1.3	Compatibilizadores	133
5.3.1.4	Ionómeros	133
5.3.1.5	Cargas	133

5.3.2	Procedimiento en los ensayos	134
5.3.3	Caracterización	135
5.3.3.1	Propiedades mecánicas del grano de ABS	135
5.3.3.1.1	Inyección de probetas	136
5.3.3.2	Propiedades químicas del grano	136
5.3.3.3	Propiedades eléctricas	137
5.3.3.4	Caracterización de las piezas de impresión 3D	138
5.4	Bibliografía	140

CAPÍTULO 6. Conclusiones

6.1	Conclusiones.....	147
------------	--------------------------	------------

Abreviaciones

ABS	Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno	FDM	Modelado por deposición fundida
ACN	Acrilonitrilo	FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
AES	Polímero de acrilonitrilo-etileno-estireno	GMA	Glicidil de metacrilato
AIBN	2,2'-azobis (2-metilpropionitrilo)	HAZOP	Estudio de peligros y operatividad
ASA	Polímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato	HDPE	Polietileno de alta densidad
BP	Peróxido de benzoilo	HIPS	Poliestireno de alto impacto
BUT	Butadieno	IFR	Retardante de llama intumescente
CMC	Concentración de micela crítica	LCA	Análisis de ciclo de vida
DMA	Análisis mecánico diferencial	LDPE	Polietileno de baja densidad
Ea	Energía de activación	LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
EB	Etilbenceno	LOM	Fabricación mediante laminado de objetos
EBM	Fusión por haz electrónico	MABS	Copolímero de metilmetacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno
EPDA	Asociación distribuidora de plásticos de Europa	MDF	Modelado por deposición fundida
EPDM	Caucho de etileno-propileno-dieno	MVR	Índice de fluidez volumétrico
EPI	Equipo de protección individual	MWCNT	Nanotubos de pared múltiple
EPR	Caucho de etileno-propileno		
FFF	Fabricación con filamento fundido		

NAFTA	Tratado de Libre Comercio de América del Norte	SLS	Sinterizado selectivo por láser
NF	Fibras Naturales	SMA	Copolímero de estireno y anhídrido maleico
NFRP	Polímero reforzado con fibras naturales	SMI	Copolímero de estireno, anhídrido maleico y <i>N</i> -fenilmaleimida
Np	Numero de partículas		
<i>n</i> -BA	Acrilato de <i>n</i> -butilo	STY	Estireno
PA	Poliamida	SWCNT	Nanotubos de pared simple
PB	Polibutadieno	<i>t</i> -DDM	<i>tert</i> -Dodecilo mercaptano
PBT	Tereftalato de polibuteno	Tg	Temperatura de transición vítrea
PC	Policarbonato		
PE	Polietileno	TEM	Microscopía electrónica de transmisión
PET	Tereftalato de polietileno	UV	Radiación ultravioleta
PLA	Ácido poliláctico	VOC	Compuestos orgánicos volátiles
POM	Polioximetileno		
PP	Polipropileno		
PS	Poliestireno		
PUR	Poliuretano		
PVC	Policloruro de vinilo		
SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrilo		
SBR	Caucho de estireno-butadieno		
SEM	Microscopía electrónica de barrido		
SL	Estereolitografía		
SLA	Estereolitografía		

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

La presente Tesis doctoral se enmarca dentro del programa de Doctorado Industrial de la Generalitat de Catalunya para incentivar la relación y la transferencia de tecnología y conocimiento entre las diferentes universidades y empresas de Cataluña. Este programa de doctorado incentiva la investigación en la empresa mediante el conocimiento de la universidad, tiene una duración de tres años, permite el uso de las infraestructuras de las empresas y las universidades conjuntamente, formaciones transversales en ámbitos fundamentales de la industria, como por ejemplo la propiedad industrial, y diversas ventajas fiscales para universidades y empresas.

1.1 Polímero ABS

La historia del polímero de acrilonitrilo butadieno y estireno, conocido como ABS, empieza a mediados del año 1940, cuando fue descubierto como un sustituto del caucho natural. Su descubrimiento se realizó durante la segunda guerra mundial debido a la necesidad de producir materiales a prueba de balas; por eso la primera forma en que se sintetizó fue en forma de goma de acrilonitrilo-butadieno. Estos materiales requerían de un alto peso molecular, por lo tanto, eran termoplásticos con una fluidez muy baja y en consecuencia, solo podían ser procesados mediante extrusoras.^[1] Al mismo tiempo también se empezaron a usar gomas de estireno-butadieno, conocidas como SBR (acrónimo en inglés de “*styrene-butadiene rubber*”) para otras finalidades y también como sustituto del caucho natural.^[2] Estos compuestos fueron comercializados a finales de los años 40 por empresas como Monsanto, Borg Warner (General Electric), JSR y el gobierno de Estados Unidos bajo el nombre de “*U.S. Rubber Industry of America*”.^[3]

Estas gomas se utilizaban como productos semi-acabados para diferentes aplicaciones y eran estéticamente muy diferentes a como las conocemos ahora. Por tanto, un incremento de la fluidez de dichas gomas era necesario para permitir un mejor procesado y a su vez permitir su producción por inyección, abriendo el mercado de los plásticos de ingeniería. Esta mejora fue debida al descubrimiento del denominado ABS de injerto en 1956^[3] mediante la introducción de estireno. Estos materiales eran ya más parecidos a los conocidos hoy en día, los cuales muestran un alto brillo. Éstos son fundamentalmente un material compuesto formado por partículas de polibutadieno, que en su superficie presentan injertadas cadenas del copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN) que a su vez se encuentran inmersas en una matriz de este mismo copolímero.

A partir de entonces, empezó una investigación sistemática sobre cómo mejorar las propiedades que le confieren dichos monómeros al plástico mediante distintas vías. Igualmente, añadiendo nuevos monómeros para así modificar las propiedades adecuándolas al gran rango de aplicaciones donde éste se usa.

1.1.1 Características generales del ABS

Como se ha comentado anteriormente, ABS es un acrónimo del polímero acrilonitrilo-butadieno-estireno, cada uno de estos monómeros le confiere distintas propiedades al plástico final. El acrilonitrilo le confiere unas propiedades de resistencia química, térmica y mecánica,

por otro lado, el estireno le otorga buena estabilidad dimensional o rigidez y fácil procesado, finalmente, el butadieno proporciona tenacidad, resistencia a la fusión y elongación. La suma de dichas propiedades origina un plástico que ofrece mejores propiedades mecánicas y térmicas que la mayoría de los plásticos comunes. [3]

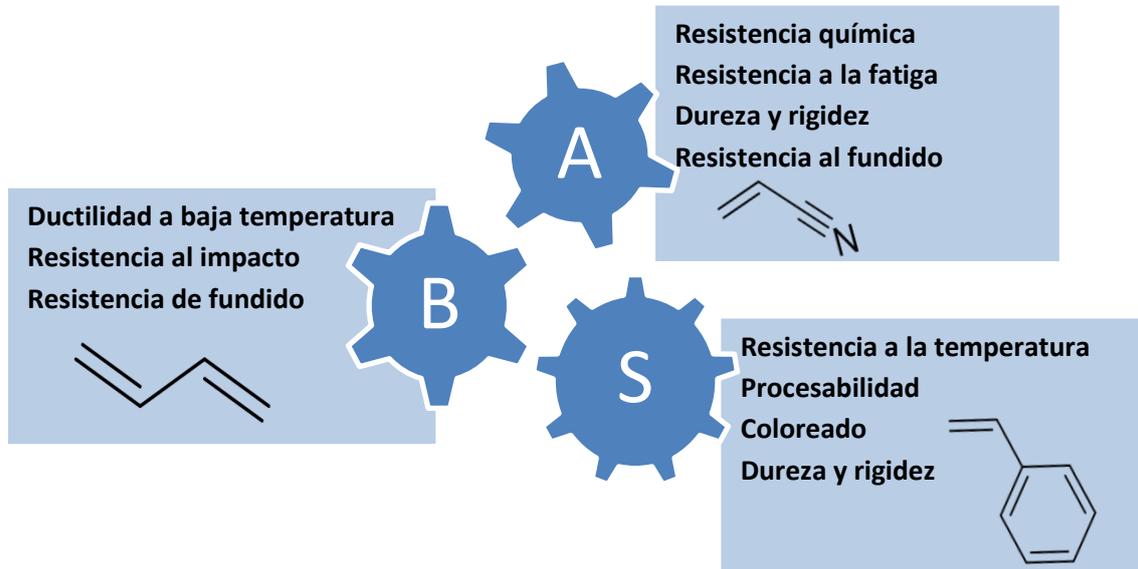


Figura 1. Diferentes propiedades de los monómeros del ABS. [3]

Las propiedades físicas y químicas que presenta, junto con la cantidad de procesos en los que puede ser usado como, por ejemplo, la inyección, la extrusión, el termoformado y el moldeo por soplado, lo hace un plástico muy versátil pudiéndose usar en diferentes sectores como el automovilístico, la construcción, el electrodoméstico, las telecomunicaciones y el médico entre otros. También cabe destacar que en los últimos años se ha creado un nuevo mercado, la impresión 3D, donde es uno de los materiales con más proyección.

A pesar de sus grandes ventajas, el ABS también tiene algunos inconvenientes, uno de los principales es su uso limitado para aplicaciones de exterior. Esta limitación se debe a que en presencia de luz, calor y oxígeno éste se degrada, dicho deterioro es consecuencia de la degradación termo-oxidativa o foto-oxidativa de las insaturaciones del polibutadieno. Los dobles enlaces mencionados son muy susceptibles a ser atacados por ozono. Además, la presencia de átomos de hidrogeno alílicos en el polibutadieno, que son susceptibles de ser abstraídos para generar los correspondientes radicales y también puede iniciar la degradación en cadena, tanto del polibutadieno como del copolímero de SAN. Con el propósito de evitar dicha degradación durante su procesado o en aplicaciones con altos requerimientos térmicos se utilizan aditivos a fin de mejorar estas propiedades y su vida útil. Por ejemplo, fenoles impedidos estéricamente capaces de captar radicales para procesados exigentes como aplicaciones de extrusión o los benzotriazoles eficaces en absorber luz en el ultravioleta para aplicaciones de interior con leve contacto con la luz. [4]

Tal y como se comenta anteriormente, el ABS es muy susceptible a la temperatura en presencia de oxígeno, por este motivo se degrada levemente durante su procesado y, por tanto, el número de veces que puede ser reprocesado es muy limitado, ya que pierde sus

propiedades a diferencia de otros termoplásticos que pueden ser reprocesados muchas más veces.

1.1.2 Situación del ABS en el mercado

Desde el descubrimiento de los plásticos en los años 40, su uso y producción fue incrementando a medida que fueron sustituyendo un gran número de materiales, entre los cuales encontramos los metales, hasta llegar al año 2015 con un volumen de 322 millones de toneladas de plástico anuales (Figura 2).^[5]

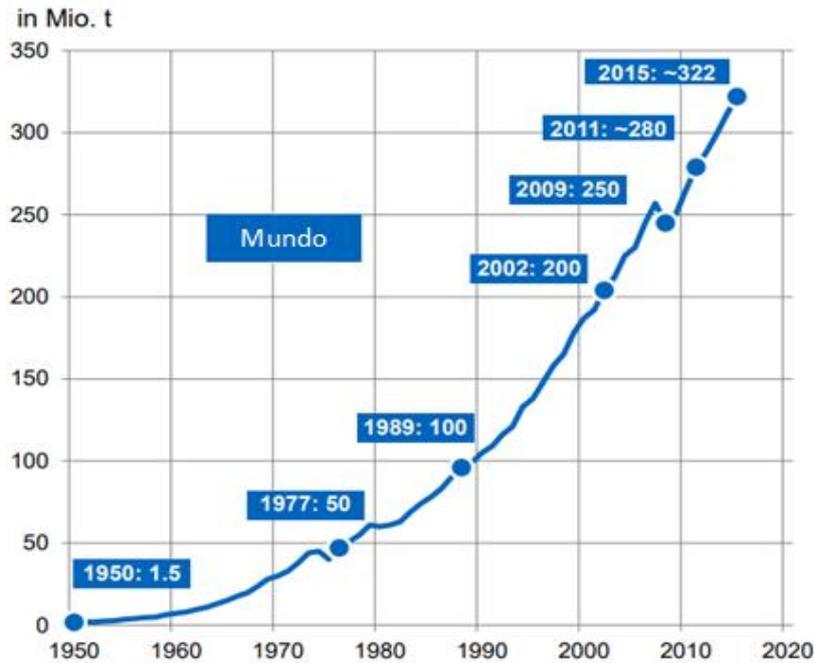


Figura 2. Evolución de la producción mundial de plásticos. ^[5]

En estos últimos años, se ha percibido una tendencia general hacia el aumento de la producción de plásticos en países del continente asiático, tal y como se puede observar comparando los datos de distribución geográfica de la producción entre los años 2006 y 2015 (Figura 3). Observándose un aumento de la producción en países asiáticos del 41 al 49% del total.

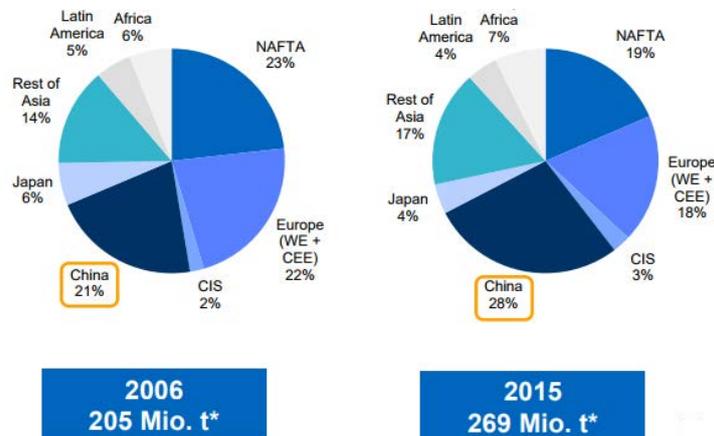


Figura 3. Distribución geográfica de la producción de plásticos. ^[5]

* Excluidos PET, PA y fibras poliacrílicas.

El ABS, siendo un plástico de ingeniería, tiene un volumen de ventas cercano al 3% dentro del mercado global de plásticos (Figura 4a) donde los “commodities” (polímeros, especialidades cuyas cifras de ventas han alcanzado unos volúmenes que hace que en ocasiones se les considere como “commodities”) ocupan la gran mayoría de producción del mercado.

Por otra parte, aunque el ABS se trate de un plástico de precio superior al de los más habituales, éste sigue siendo inferior al de la mayor parte de los plásticos de ingeniería, lo que, unido a su versatilidad, conlleva a que sea un plástico de ingeniería con un mayor volumen de producción que el resto, con un valor de 9 millones de toneladas en el año 2015 (Figura 4c).^[5]
[6]

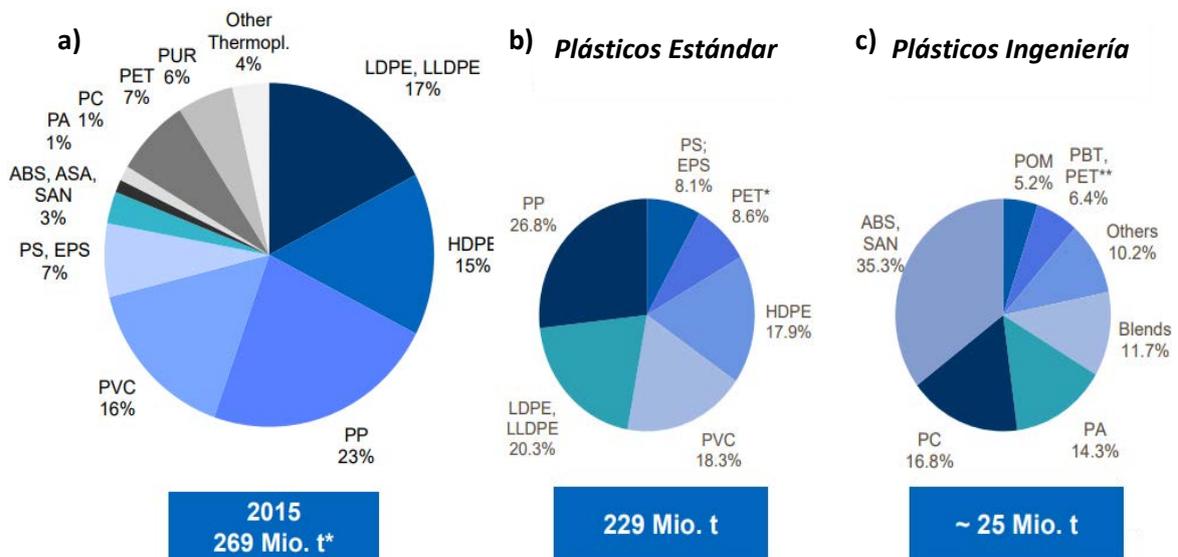


Figura 4. Datos generales de mercado de los diferentes plásticos.^[5]

* Excluidos PET, PA y fibras poliacrílicas.

1.1.3 Procesos de producción del ABS

Existen diferentes procesos de producción para el ABS, siendo los más destacados los de polimerización en emulsión y en masa.^[7]^[8]

1.1.3.1 Polimerización en emulsión y principales componentes

Esta metodología de polimerización se explicará con especial detalle dado que se trata de la utilizada a lo largo de la presente Tesis.

Los procesos en emulsión son procesos heterogéneos para producir polímeros insolubles en un medio acuoso, el cual actúa como disipador del calor, mediante reacciones radicalarias. Estos sistemas están formados por monómeros, un iniciador radicalario, emulsionante (surfactante) y agua. En estas reacciones se obtienen látex, que son partículas de polímero dispersas en agua y estabilizadas por surfactantes.^[9]^[10]^[11] Tienen un tamaño medio entre 50 y 1000 nm y normalmente, tienen un contenido en sólidos entre el 50-60%.^[9]^[10]

El mecanismo general para las reacciones en emulsión sigue diferentes etapas: iniciación, propagación, transferencia y terminación.^[12]

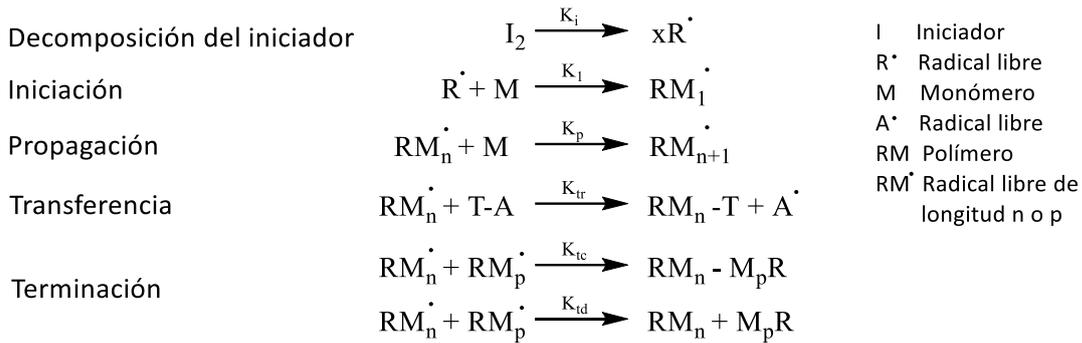


Figura 5. Mecanismo de reacción radicalario de una polimerización en emulsión. [12]

Esta reacción se produce mediante la adición de diferentes iniciadores; normalmente se activan térmicamente obteniendo las especies radicalarias correspondientes. Los iniciadores se pueden dividir en dos tipos: los solubles en agua o los solubles en disolventes orgánicos. [11] Entre los primeros, uno de los más usados es el persulfato (Figura 6). Entre los segundos, mayoritariamente, se usan dos familias de iniciadores: los peróxidos y los compuestos azo. [11]

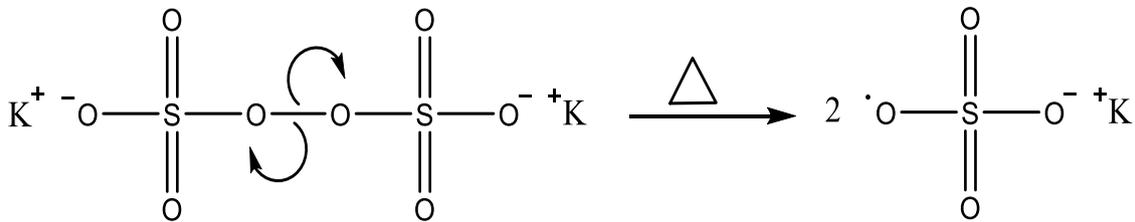


Figura 6. Mecanismo de escisión del persulfato potásico para la formación de los radicales.

Se utilizan diferentes tipos de emulsionante, iónicos (aniónicos, catiónicos y Zwitteriónicos) y también no-iónicos debido a su alta polaridad. [13]

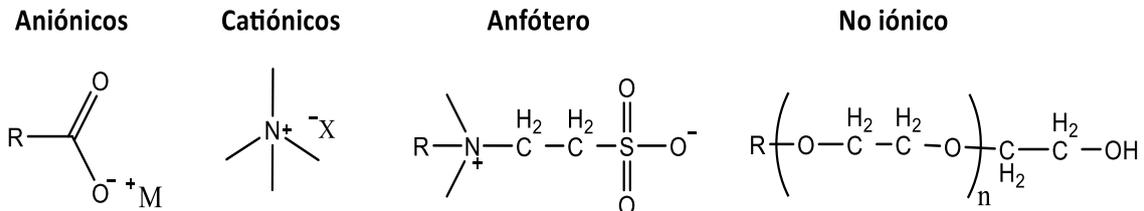


Figura 7. Ejemplos de los diferentes tipos de emulsionantes.

Estos compuestos están formados por una parte hidrófoba y otra hidrófila, permitiéndoles orientar la parte hidrófila en contacto con el agua y la parte hidrófoba sobresaliendo del agua. Cuando hay una gran concentración de éstas, se disponen en forma de micela, es decir, forman una esfera donde en el interior se encuentra la parte hidrófoba y en el exterior (en contacto con el agua) la parte hidrófila, reduciendo así la tensión superficial. La concentración en la cual se inicia el proceso de formación de las micelas se conoce como la concentración de micela crítica (CMC) (Figura 8). [9] [10]

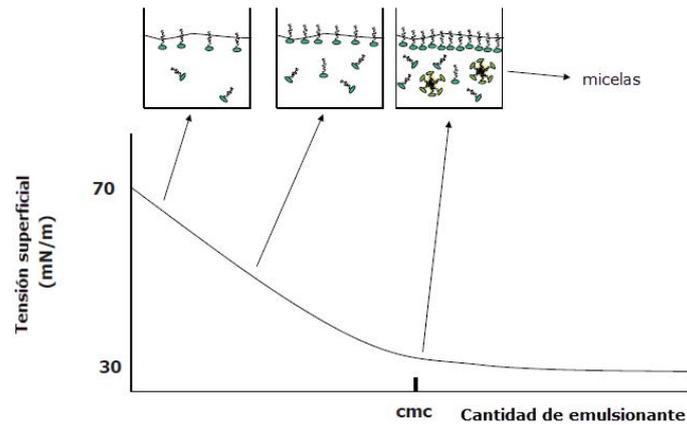


Figura 8. Efecto de la concentración de emulsionante frente la tensión superficial en agua.

En el seno de estas micelas es donde tendrán lugar en mayor parte las reacciones de polimerización. Las partículas de polímero o coloides obtenidos mediante este proceso son inestables y tienen tendencia a coagular. La acción de los emulsionantes es estabilizar estas moléculas cinéticamente (Figura 9).

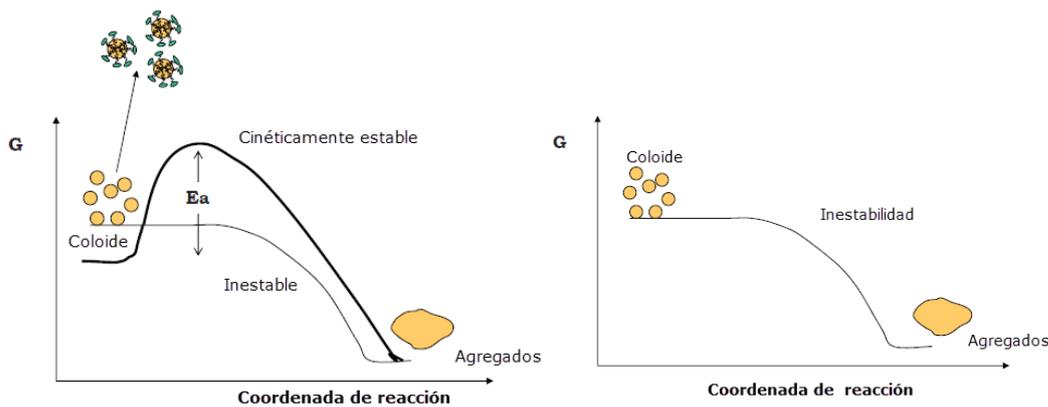


Figura 9. Efecto de los emulsionantes en la estabilidad de las partículas de polímero en emulsión.

Un elemento fundamental en cualquier reacción en emulsión es el uso de un agente de transferencia de cadena.^[14] Estos compuestos (R-X) (Figura 10) suelen usarse para regular el peso molecular y la estructura de las cadenas poliméricas formadas durante la reacción. El proceso general por el que actúan:

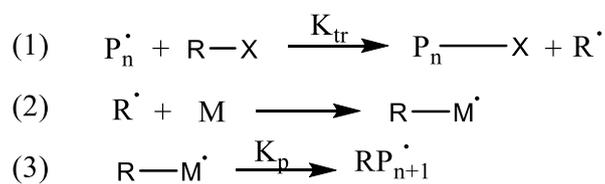


Figura 10. Mecanismo de reacción de los agentes de transferencia de cadena (R-X); Polímero en formación (P_n); Monómero (M).

Estos compuestos están caracterizados por la presencia de un hidrogeno fácil de extraer y así realizar una transferencia de la reacción de polimerización a otra cadena, al crear un radical en un monómero nuevo. Los compuestos más usados para estas reacciones son los tioles o compuestos clorados.^{[9] [10]}

1.1.3.2 Etapas de la polimerización en emulsión

Etapa 1: Etapa conocida como nucleación, se caracteriza por un sistema con una concentración de emulsionante por encima del CMC de la solución con una gran cantidad de micelas y grandes reservas de monómero. Cuando se obtiene la temperatura necesaria, se produce la escisión del iniciador obteniendo los diferentes radicales. En el caso del persulfato se obtienen radicales hidrofílicos; por este motivo, es muy importante una mínima solubilidad en agua de los monómeros usados en las reacciones con radicales hidrofílicos.

Una vez se han producido estos radicales, éstos comienzan a reaccionar con los diferentes monómeros presentes en el agua haciendo crecer la cadena polimérica mediante la reacción de propagación. Este radical u oligoradical puede ser absorbido por una micela directamente o puede seguir creciendo hasta que se convierte en una sustancia insoluble y precipita entrando en una de las micelas existentes, formando una partícula. En los dos casos, los monómeros van entrando en la partícula gracias a la difusión desde la gran reserva de monómeros estabilizada y de esta forma, sigue la polimerización en el interior de dichas partículas (Figura 11). [9] [15] [16] [17]

En esta etapa las micelas tienen tendencia a desaparecer debido a la formación de partículas o a la necesidad de surfactante de las mismas para su crecimiento. En el momento que el sistema está por debajo de la CMC acaba esta etapa. [9] [18]

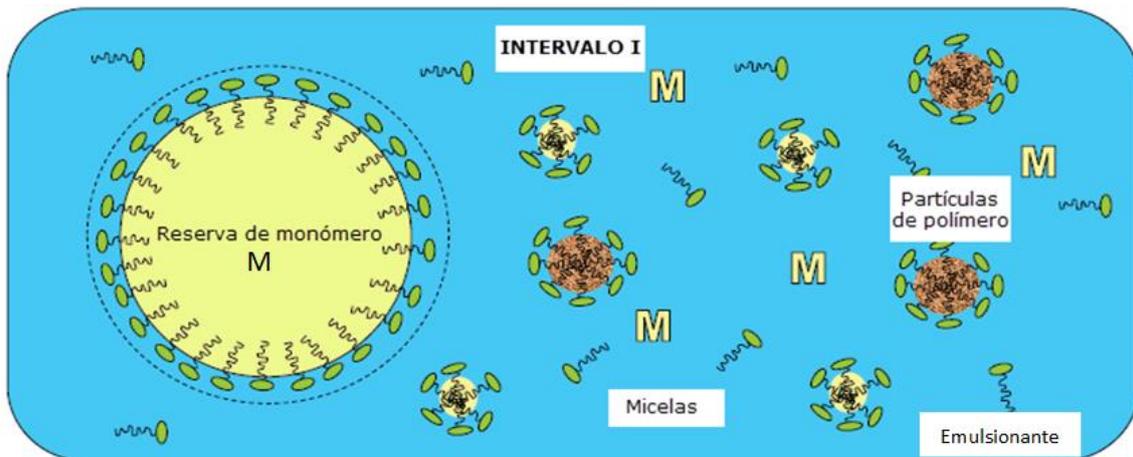


Figura 11. Etapa 1 de la polimerización en emulsión.

Etapa 2: Ya no hay micelas disponibles, por tanto, se sigue realizando la difusión de monómero hacia las diferentes partículas, las cuales siguen creciendo, pero en este caso sin la creación de nuevas partículas. Durante este periodo es cuando empieza a incrementar la conversión de la reacción. En esta etapa pueden entrar radicales en la partícula creando reacciones de terminación. La finalización de ésta ocurre una vez se acaban las grandes reservas de monómero, y éste solo se encuentra en el interior de las partículas. [9] [15] [16]

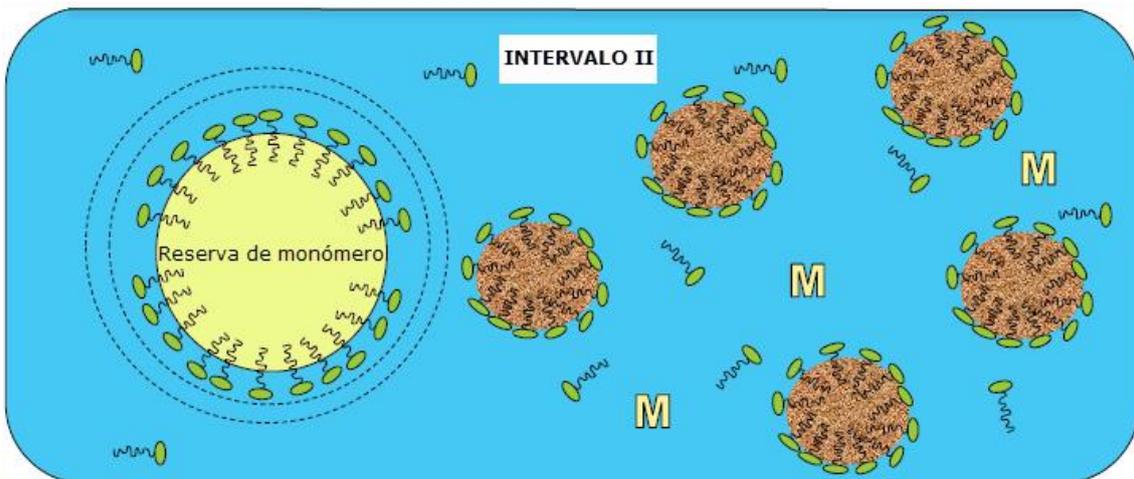


Figura 12. Etapa 2 de la polimerización en emulsión.

Etapa 3: Esta es la etapa final de la polimerización donde la conversión llega a su límite. En este caso, el número de partículas también se mantiene estable, sin embargo, ya no hay grandes reservas de monómero, y la concentración de éste en las partículas decrece.^{[9] [15] [16]} En este periodo se pueden encontrar dos radicales en una misma partícula sin llevarse a cabo la terminación debido al alto peso molecular y la viscosidad de ésta (efecto gel).^[9]

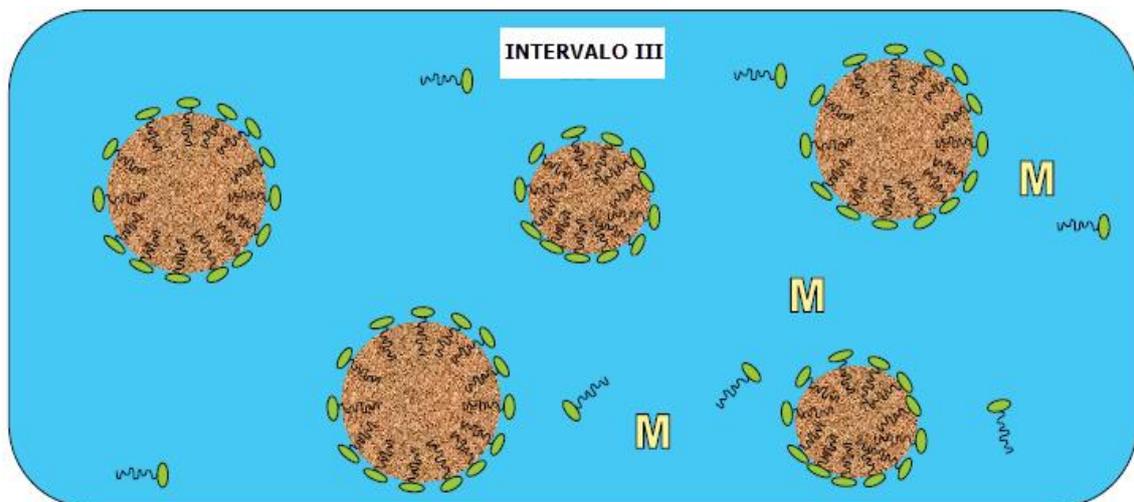


Figura 13. Etapa 3 de la polimerización en emulsión.

En el siguiente gráfico se pueden observar los diferentes intervalos de la reacción de polimerización en emulsión mostrándose la concentración de monómero en las partículas ($[M]_p$), el número de partículas (N_p) y la conversión total de la reacción durante dichas etapas (Figura 14). Se puede observar un esquema básico para reacciones en sistema por lotes, ya que en un sistema donde hay dosificación continua de monómero y/o emulsionante las etapas pueden variar.^[9]

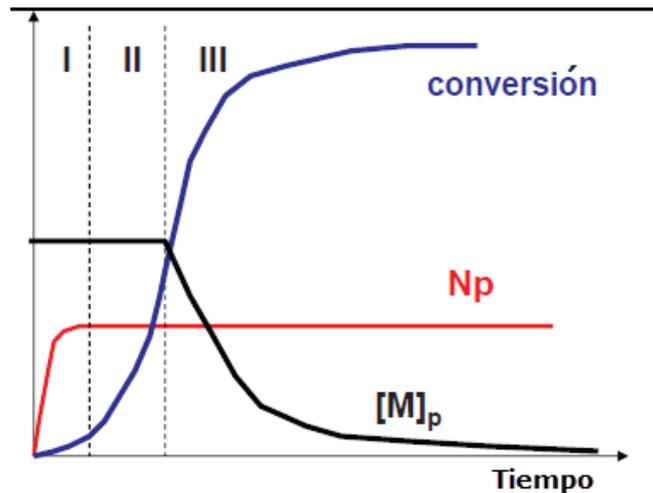


Figura 14. Relación de la conversión, concentración de monómero en las partículas, el número de partículas durante las diferentes etapas de la polimerización.

La morfología de los polímeros depende del tipo de dosificación y la cantidad de monómero, de la temperatura y el perfil de reacción, de la concentración de emulsionante e iniciador y de la relación monómero-polímero, entre otros.

Este conjunto de procesos hace de la polimerización en emulsión un tipo de proceso clave para la obtención de polímeros de alto peso molecular. Esto es debido a que los radicales de las diferentes partículas no pueden terminar entre ellos como en los otros tipos de polimerizaciones, es decir, la compartimentación en diferentes partículas.^{[9] [15] [16]}

1.1.3.3 Polimerización en emulsión del ABS

Éste fue el primer proceso para la producción de ABS y se sigue usando hasta la fecha. Hay diferentes formas para producir el ABS en emulsión: el método discontinuo o por lotes, semi-lote y continuo. Una de las mayores ventajas del proceso en emulsión es el control sobre el tamaño de partícula. Los procesos en continuo, que contienen una gran cantidad de monómeros residuales, y los procesos en lotes ofrecen un menor control sobre el tamaño de partícula en comparación con el sistema en semi-lote; por este motivo, es el más usado.

El proceso en emulsión permite la producción de diferentes tipos de especialidades de ABS, debido a que se puede seleccionar la cantidad deseada de polibutadieno y, por tanto, optimizar las propiedades. Otra ventaja, a causa del control de la polimerización, es la posibilidad de realizar mezclas de injertos de ABS con polibutadienos de diferente tamaño de partícula y así, mejorar sus propiedades. Los granos de ABS producido por emulsión suelen tener una tonalidad más amarillenta, causado por los restos de emulsionante y otras ayudas de proceso, y un alto brillo.^{[3] [7]}

1.1.3.3.1 Obtención del polibutadieno

Para producir ABS mediante la polimerización en emulsión, primero se realiza la polimerización radicalaria en emulsión del 1,3-butadieno para obtener el polibutadieno (PB).^[7] Esta reacción se produce con iniciadores, que mediante reacciones redox o por descomposición térmica, originan los radicales que desencadenan la polimerización.^[19] En la reacción del polibutadieno se producen polímeros con diversas características debido a los

isómeros que se pueden obtener: en el caso de la polimerización 1,4 los isómeros *cis* y *trans* causados por el doble enlace de la cadena principal, sin embargo, también se pueden observar grupos vinílicos como sustituyentes de dicha cadena principal debido a la polimerización 1,2.^[7]^[19] Según la proporción entre estos tres isómeros se pueden obtener polímeros con diferentes propiedades, por ejemplo los polímeros con alto contenido de isómero *cis* tienen una alta elasticidad.^[20] Por otra parte, el tamaño de partícula del polibutadieno obtenido es también un factor relevante para definir sus características. Para lograr tamaños de partícula grandes se utilizan dos vías:

- a) Polimerización en semilla: Es un proceso en el que se obtienen polímeros con un tamaño de partícula muy preciso y con muy poca dispersión. Se utiliza un polibutadieno de partícula pequeña en emulsión y se van añadiendo cantidades de monómero controladas para obtener el polímero con el tamaño de partícula requerido. Los grandes inconvenientes de este proceso son el gran consumo de energía y tiempo.
- b) Polimerización por aglomeración: En este proceso también se utiliza un polibutadieno en emulsión de partícula pequeña como punto de partida. Se desestabiliza dicha emulsión por un breve tiempo con pequeñas adiciones de ácido junto con el uso de agentes coloidales activos y la aplicación de temperatura y presión. Esto provoca una leve desestabilización juntando las partículas de polibutadieno y, posteriormente, estabilizándolas; de esta forma se ahorra una gran cantidad de tiempo y se obtienen polibutadienos de gran tamaño con una distribución de partícula mucho más amplia.^[7]

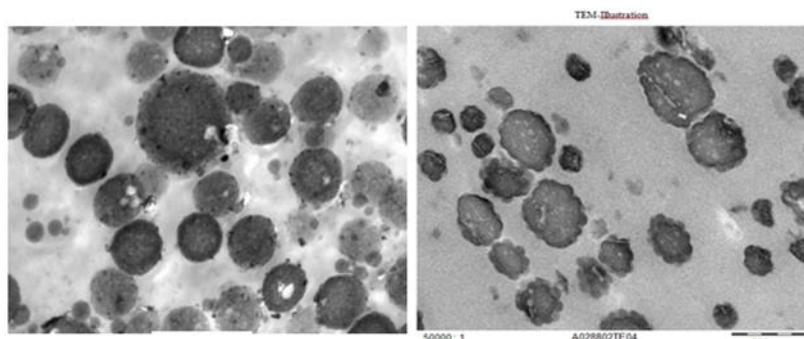


Figura 15. Imágenes TEM de: A) Partículas de butadieno obtenidas por polimerización en semilla. B) Partículas de butadieno aglomeradas.

1.1.3.3.2 Injertado del polibutadieno con SAN

Una vez se han obtenido las partículas de polibutadieno con el tamaño de partícula deseado se realiza la reacción de injertado. Ésta es una reacción en emulsión en la que se tienen las partículas o micelas de polibutadieno estabilizadas como punto de partida. Esta polimerización se realiza añadiendo monómeros de estireno y acrilonitrilo que copolimerizan tras la adición de un iniciador radicalario formando cadenas de SAN injertadas al polibutadieno mediante los dobles enlaces libres del polibutadieno.^[8] La diferencia de solubilidad en agua de los diferentes monómeros es el principal factor en la reactividad de éstos, por este motivo se recomienda trabajar a concentraciones donde se comporten como una mezcla azeotrópica. La cantidad de copolímero SAN injertado depende de las diferentes variables de proceso como el

tipo y concentración de iniciador, temperatura, el ratio SAN/PB o el tamaño de partícula del polibutadieno, entre otras.^[7]

Una vez ha finalizado la reacción, se procede a la coagulación del polímero obtenido, un material disperso de SAN recubriendo las partículas de caucho denominado ABS de injerto. Este proceso se realiza mediante la adición de una sal metálica y un ácido (cuando el emulsionante contiene un carboxilato) juntamente con una fuerte agitación y temperatura, obteniendo finas partículas.^[7] La cantidad de coagulante, el tiempo de residencia, la temperatura y la agitación son parámetros claves para determinar la homogeneidad y el tamaño de partícula. Una vez se ha coagulado el polímero, se realiza un filtrado y secado del polímero; las aguas obtenidas se purifican mediante una filtración y son reutilizadas.

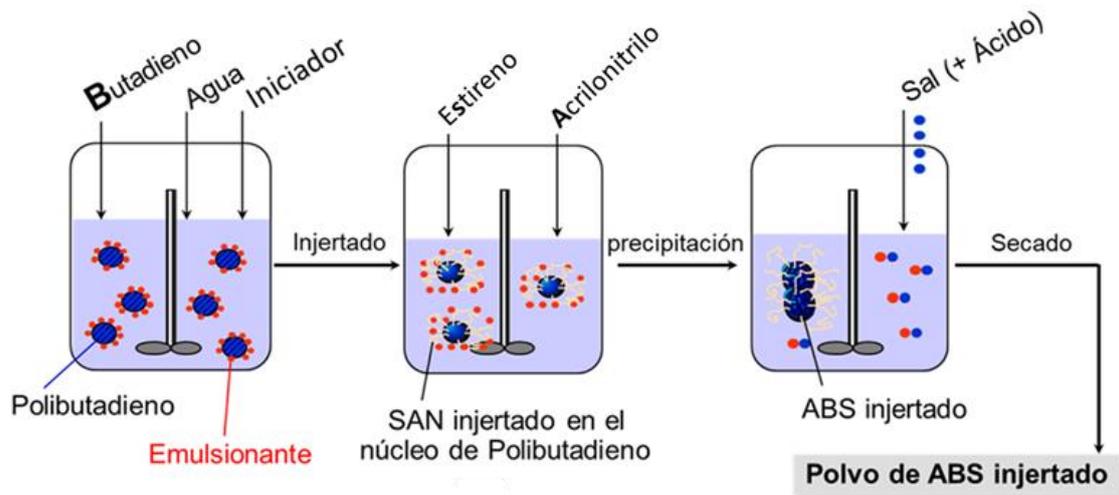


Figura 16. Esquema general de la polimerización en emulsión.

1.1.3.3.3 Obtención final del ABS

El polímero (ABS de injerto) obtenido es un producto muy viscoso y con un gran contenido en caucho, por tanto, una gran resistencia al impacto. Con el propósito de hacer este producto más procesable se mezcla con otros polímeros, en este caso, para obtener ABS como tal, se mezcla con una matriz continua de copolímero SAN, aunque también puede ser usado como modificador de impacto para otros plásticos como el PVC. La función de las cadenas de SAN injertadas en el núcleo de polibutadieno es mejorar la compatibilización con la matriz de copolímero SAN.

1.1.3.4 Polimerización en masa

El proceso de polimerización en masa consiste en la producción continua de ABS. Este proceso es muy eficiente ya que usa los propios monómeros, acrilonitrilo y estireno, para disolver el polibutadieno. En este proceso, se parte de un polibutadieno lineal, es decir, un caucho de polibutadieno no entrecruzado. Este caucho es disuelto en una mezcla, normalmente azeotrópica, de acrilonitrilo y estireno; además, pueden añadirse pequeñas cantidades de disolventes, como por ejemplo tolueno. El polibutadieno usado en este proceso puede provenir de diferentes tipos de polimerización; mayormente es obtenido por técnicas aniónicas de polimerización, permitiendo un amplio control sobre la disposición de los dobles enlaces de éste.

La reacción puede iniciarse térmicamente o mediante iniciadores radicalarios, que suelen ser peróxidos; también se usan agentes de transferencia de cadena para controlar el peso molecular, normalmente suelen ser mercaptanos. La reacción se inicia en un reactor de prepolimerización, donde se encuentra la mezcla azeotrópica de monómeros y el polibutadieno. Al principio de la reacción, se empieza a producir copolímero de SAN, creándose un sistema bifásico con el copolímero de SAN y el polibutadieno disuelto en los monómeros por separado. En la interfase se encuentra el polibutadieno injertado con cadenas de SAN. Cuando el ratio entre polibutadieno y SAN es 1:1 se produce la inversión de fases provocando que el caucho (estabilizado por el ABS de injerto) se disperse en la fase continua de copolímero SAN. Este momento es muy importante, ya que, según la velocidad de agitación, se determina el tamaño de las partículas de polibutadieno y se producen oclusiones de copolímero y monómero en el interior del núcleo de polibutadieno. Seguidamente, se transporta la mezcla a otros reactores hasta obtener un rendimiento entre el 50 y el 90%.^{[7] [19] [21]} Normalmente, cuando la conversión de los monómeros alcanza un 15%, la inversión de fases termina.^[21]

Los monómeros que no han reaccionado durante la reacción son extraídos por diferentes métodos como la desgasificación por extracción, evaporación por film, entre otros, y reutilizados en la misma reacción posteriormente. El entrecruzamiento del polibutadieno se realiza cuando hay falta de monómeros. Una vez finalizada la reacción, se obtiene una masa fundida que es granceada para obtener la granza final de ABS.^[19]

Este método de producción es un proceso de fabricación posterior al proceso de emulsión y por tanto, es un proceso mucho más eficiente y respetuoso con el medio ambiente. Esto es debido a que no es necesaria la fase acuosa y, en consecuencia, tampoco su tratamiento posterior. Los monómeros usados también como disolvente y la pequeña parte de disolvente adicional son reciclados.^[7]

Otra ventaja se observa en el volumen espacial de la parte del polibutadieno gomoso, ya que éste es superior al obtenido por emulsión. Este hecho es causado por las oclusiones de SAN que se encuentran en el interior de dicha goma, siendo superior su efectividad como modificador de impacto.^[7]

Esta polimerización también tiene algunos inconvenientes como la cantidad de polibutadieno usado; ésta debe ser inferior al 15% en peso^[22] por los problemas de solubilidad y de procesado causados por la alta viscosidad de la mezcla. La dificultad de controlar el tamaño de partícula creando una distribución mucho más ancha y un tamaño de partícula grande, provoca que el producto final sea mate, debido a la dispersión de la luz de los diferentes índices de refracción de las diversas partículas.^{[7] [8] [23]}

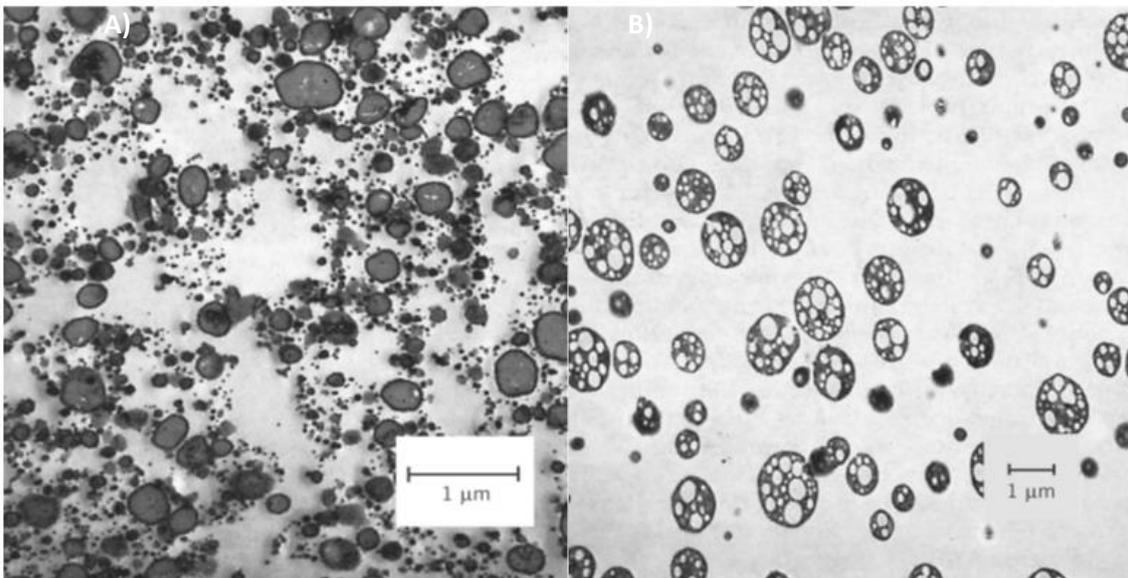


Figura 17. Imágenes TEM de: A) ABS producido en emulsión B) ABS producido en masa.

1.1.3.5 Producción del copolímero de SAN

El copolímero de SAN es un polímero usado normalmente como producto intermedio a fin de mejorar las propiedades y la procesabilidad del ABS injertado producido por emulsión, o también como producto final. Mayormente, se puede obtener mediante la polimerización en emulsión o en masa.

- Polimerización en emulsión:
Este proceso es una opción poco eficiente y actualmente se utiliza solamente para obtener copolímeros de SAN con un alto peso molecular. Este proceso se realiza añadiendo los monómeros en agua. La temperatura de reacción es entre 80 y 160 °C. Se obtienen polímeros con un diámetro medio entre 0.5-1 mm. En este caso, los monómeros que no han reaccionado se destilan y recuperan. ^[8]
- Polimerización en masa:
Este es el proceso más usado y más eficiente, debido a que no se producen residuos; como el agua en el proceso de emulsión. Se introducen los monómeros de estireno y acrilonitrilo en el reactor con la ayuda de disolventes como el tolueno o sin uso de ellos. Pueden utilizarse iniciadores radicalarios o también, iniciar la reacción térmicamente. La reacción se produce a una temperatura entre 90 y 170 °C. Una vez se ha obtenido una conversión entre el 60% y el 80%, se transfiere la mezcla a la unidad de destilado con el fin de extraer los monómeros y el disolvente (si es necesario) para ser reutilizados. El polímero fundido se extruye con el propósito de obtener la granza o se mezcla en caliente con el ABS injertado para ser extruido posteriormente. ^[8]

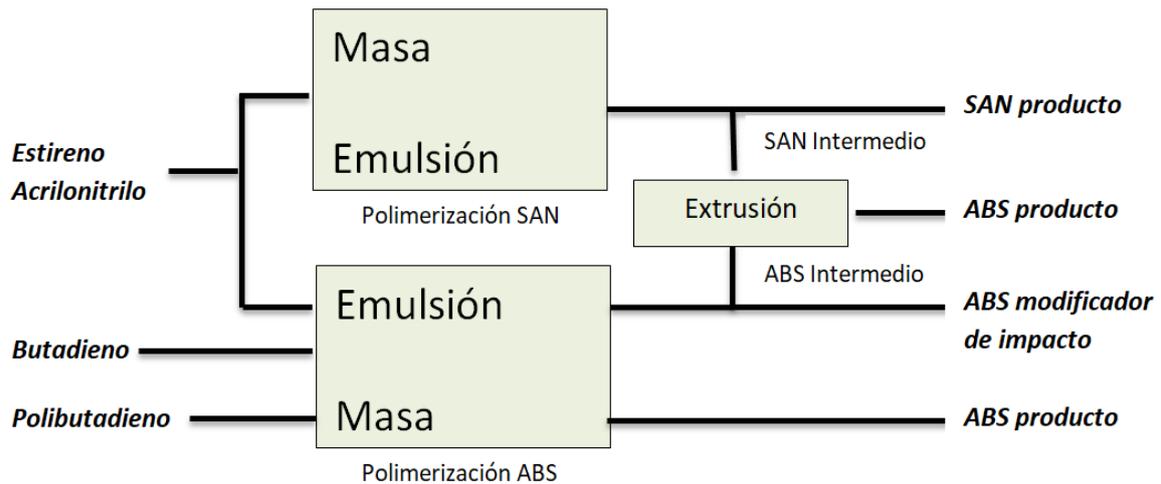


Figura 18. Resumen de los procesos de polimerización del ABS.

1.1.4 Aditivos más habituales en el ABS

Como se ha comentado anteriormente, desde su descubrimiento hasta hoy en día, se ha observado como los plásticos han ido substituyendo a la mayoría de materiales que conocíamos en gran parte de sus aplicaciones, por ejemplo en el caso de los metales. A pesar de que existen una gran variedad de plásticos con un amplio rango de propiedades, a veces, necesitan la adición de diferentes tipos de aditivos o cargas.

Estos aditivos son usados debido a la necesidad de mejorar dichas propiedades, su procesabilidad o abaratar su producción. Por lo tanto, existen muchos tipos de aditivos o cargas, destacando los estabilizadores térmicos y UV, los retardantes de llama o los antimicrobianos entre otros, pero también cabe recalcar el uso de los mismos polímeros.

En general, como aditivos se han utilizado compuestos en pequeñas cantidades, pero también se han obtenido materiales con una gran dosis de estas cargas. Los materiales con mezclas de dos polímeros son conocidos como “*blends*” en la industria. Los plásticos con una gran cantidad de carga, normalmente inorgánica, forman un material sintético heterogéneo y son llamados composites o materiales compuestos.^[24]

El uso de los plásticos ha producido un grave problema medioambiental, causado por la gran cantidad de desechos producidos, su breve vida útil y su limitada biodegradabilidad. Por estos motivos, junto con las nuevas directivas en los distintos campos de aplicación de los plásticos, por ejemplo en automoción, una parte importante de las investigaciones recientes van enfocadas en reducir el impacto de éstos en el medioambiente. Un ejemplo de ello, es emplear materias primas renovables para reducir la huella de carbono.

1.1.4.1 Biopolímeros como aditivos para generar biocomposites

Los biocomposites son materiales formados por una matriz polimérica obtenida del petróleo reforzada con uno o más compuestos obtenidos de fuentes naturales, siendo entre éstos los más habituales las fibras naturales.

Las fibras naturales han sido ampliamente utilizadas en los últimos años en el ámbito de los polímeros, originando los correspondientes polímeros reforzados con fibras naturales (NFRP

de “*natural fiber reinforced polymers*”). Esto es debido a las ventajas que ofrecen dichos materiales sobre los refuerzos convencionales, entre las que destacan su bajo coste de producción, baja densidad, biodegradabilidad y sus altas propiedades específicas. En cambio, tienen algunas desventajas como son su incompatibilidad con matrices poliméricas hidrófobas, la tendencia a formar agregados y la poca resistencia a la humedad. ^{[25] [26] [27]}

Existen diferentes tipos de fibras naturales, siendo las más usadas las de origen vegetal, formadas por fibras de celulosa, hemicelulosa, pectina o lignina. Las fibras naturales contienen diversas proporciones de cada una de estas fibras proporcionándole distintas propiedades. Por ejemplo, la hemicelulosa es la responsable de la absorción de humedad, biodegradabilidad y degradación térmica; en cambio, la lignina es estable térmicamente, pero se degrada con los rayos UV. En la Figura 19 se puede observar los diferentes tipos de fibras naturales. ^{[25] [28]}

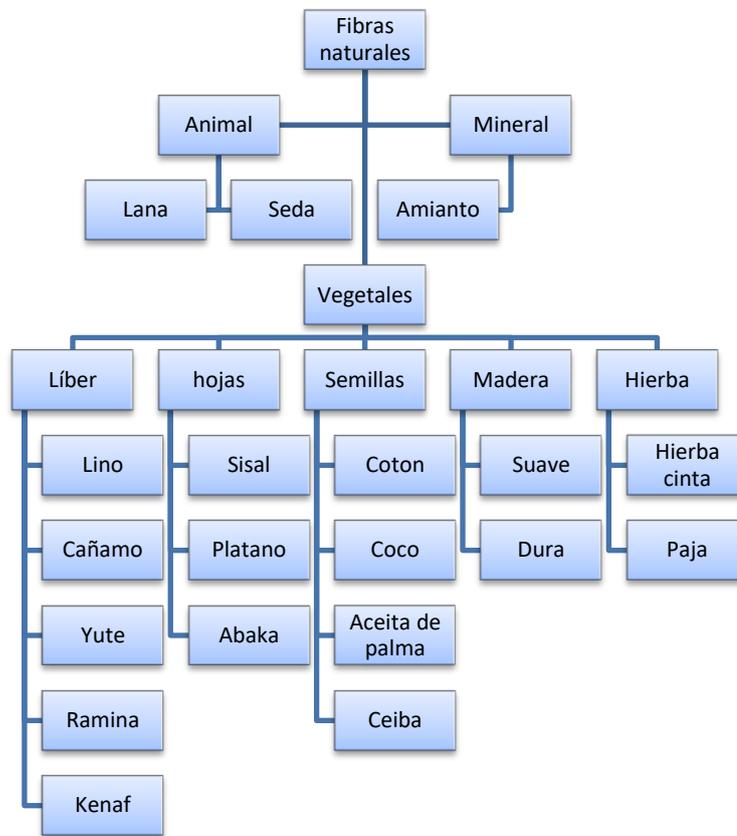


Figura 19. Diferentes tipos de fibras naturales.

Las fibras de madera también se usan como carga con el fin de abaratar el coste de los polímeros termoplásticos. Los materiales compuestos están conformados por fibras de madera y matrices termoplásticas con propiedades sinérgicas; la tecnología para obtenerlos es una ciencia similar a la de los termoplásticos cargados con fibras inorgánicas ampliamente conocida. ^[29] En los años ochenta, los investigadores empezaron a estudiar las interacciones entre la fibra de madera y los agentes compatibilizantes con el propósito de obtener materiales compuestos con unas propiedades mecánicas y químicas óptimas. Estos agentes disminuyen la diferencia energética (interfacial) entre los dos componentes. ^[30]

El principal reto conseguido fue reducir la absorción de humedad mejorando de esta forma la degradación de las fibras. Otro gran avance ocurrió cuando se consiguió usar fibras de

madera recicladas o procedentes de residuos. Las fibras de madera mejoran la estabilidad térmica, estabilidad ultravioleta y la rigidez de los plásticos.

Dichas fibras están compuestas de celulosa, lignina y fibras de hemicelulosa con alto contenido en celulosa. La hemicelulosa es una mezcla de diferentes polisacáridos de bajo peso molecular que actúa como compatibilizador entre la celulosa y la lignina. La lignina es una mezcla de tres compuestos de la familia de los fenilpropanos y forman una red de conexiones irregulares.

Cabe destacar el caso de la celulosa, que al tratarse de un polisacárido semi-rígido con una gran cantidad de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares, presenta una alta insolubilidad. Los enlaces de hidrógeno y la estructura rígida de la celulosa producen un alto grado de cristalinidad, es decir, una gran capacidad de empaquetamiento y regularidad. La estructura principal se puede observar en la Figura 20 a continuación:

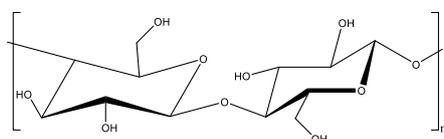


Figura 20. Estructura molecular de la celulosa.

El alto contenido de enlaces intra e intermoleculares en este polímero hace que las temperaturas de fusión y de degradación estén cerca una de la otra; esto puede provocar problemas de procesabilidad, por esta razón tiene que ser tratado para ser utilizado como un termoplástico. El gran número de grupos hidroxilo ofrece una alta reactividad y se utilizan con el propósito de cambiar las propiedades principales de dicho polímero.^[31]

1.1.4.2 Fibra de vidrio

La fibra de vidrio es un material derivado de la sílice y es uno de los productos más usados como refuerzo para los polímeros.^[32] Esta fibra destaca por sus propiedades, como son: la flexibilidad y rigidez, proporcionando una excelente resistencia a la tensión y compresión; baja absorción de agua, ofreciendo estabilidad dimensional; y alta resistencia a la temperatura y a la intemperie.^{[33] [34]} La combinación de estas fibras con los polímeros muestra una mejora en dichas propiedades, destacando la disminución de la densidad. Esta combinación de propiedades depende mayoritariamente del tamaño y el tipo de fibra, así como de la adhesión interfacial con la matriz polimérica. Estos polímeros reforzados pueden ser usados en un rango más amplio de aplicaciones en el sector de automoción y aeronáutica.^[34]

Habitualmente, los termoplásticos se procesan por inyección (1.1.5.2) por lo que las fibras usadas deben ser cortas (0,3 mm de longitud) ya que deben pasar por la boquilla de la inyectora; de esta forma se evita dañarlas y la pérdida de propiedades durante el procesado.^[33]

1.1.4.3 Aditivos para evitar la degradación

Como se ha comentado en el apartado 1.1.1 el ABS puede degradarse por la presencia de ozono en la atmósfera. Los dobles enlaces de la cadena central del polibutadieno reaccionan con el ozono, obteniendo ozónidos que descomponen escindiendo la cadena polimérica y

obteniendo fragmentos que contienen aldehídos y ácidos carboxílicos como grupos terminales. Al principio se observan defectos superficiales, seguidos de una progresiva pérdida de propiedades.^[4]

Con el fin de mejorar su estabilidad se han utilizado diferentes estrategias:

1.1.4.3.1 Uso de aditivos

Pueden usarse diferentes aditivos para que reaccionen con los radicales libres creados en la reacción de oxidación del polibutadieno, evitando así la propagación de éstos y la consiguiente degradación del material. Algunos de estos aditivos son los antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente^[35] o sus modificaciones con grupos tiol para anclarlos al polímero.^[36]

También pueden utilizarse fosfitos y tioésteres, los cuales descomponen los hidroperóxidos formados de las reacciones con el oxígeno atmosférico, obteniendo así productos inertes.^[37]

La degradación del ABS también puede ser iniciada por la incidencia de la luz ultravioleta provocando la degradación fotoquímica. Con el fin de evitar este proceso se utilizan una gran variedad de estabilizantes UV, compuestos tipo benzofenonas y benzotriazoles. Estos compuestos capturan la luz que incide en la superficie del polímero y una vez fotoexcitados, liberan la energía en forma de calor, que es insuficiente para iniciar la degradación.^[4]

1.1.4.3.2 Modificaciones del caucho

La modificación del caucho para mejorar la resistencia a la intemperie es una solución usada frecuentemente. Una forma es reemplazando parcial o totalmente la fuente de inestabilidad, es decir el polibutadieno, por otros cauchos, como el EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno) o los poliacrilatos. Al injertar monómeros de estireno y acrilonitrilo en estos cauchos, se pueden obtener diferentes polímeros: en el caso del EPDM que es producido en masa, se obtiene AES (Acrilonitrilo-etileno-estireno); mientras que, en el caso de los poliacrilatos (producidos por emulsión), se obtiene ASA (Acrilonitrilo-estireno-acrilato).^[4] Generalmente, dicho compuesto se obtiene de copolimerizar el butil acrilato con pequeñas cantidades de un comonómero multifuncional, el cual entrecruza para obtener el caucho. Otras variaciones son el uso de estos polímeros de acrilato como injerto del polibutadieno.^[38]
^[39]

1.1.5 Metodologías para el procesado del ABS

1.1.5.1 Extrusión

La extrusión es un proceso donde se introducen las materias primas, dosificadas a través de diferentes tolvas gravimétricas (embudos de canalización), hacia el o los tornillos sinfín conocidos como husillos (Figura 21).^[40] Este tornillo sinfín o husillo está compuesto por un tornillo dentado helicoidal y un engranaje circular denominado corona, permitiendo transmitir el movimiento entre ejes perpendiculares entre sí, es característico por que se encuentra fijo.^[41]

El plástico o las materias primas son fundidos en las diferentes zonas de temperatura y la fricción del tornillo sinfín. Finalmente, el plástico es homogeneizado y expulsado por una boquilla.

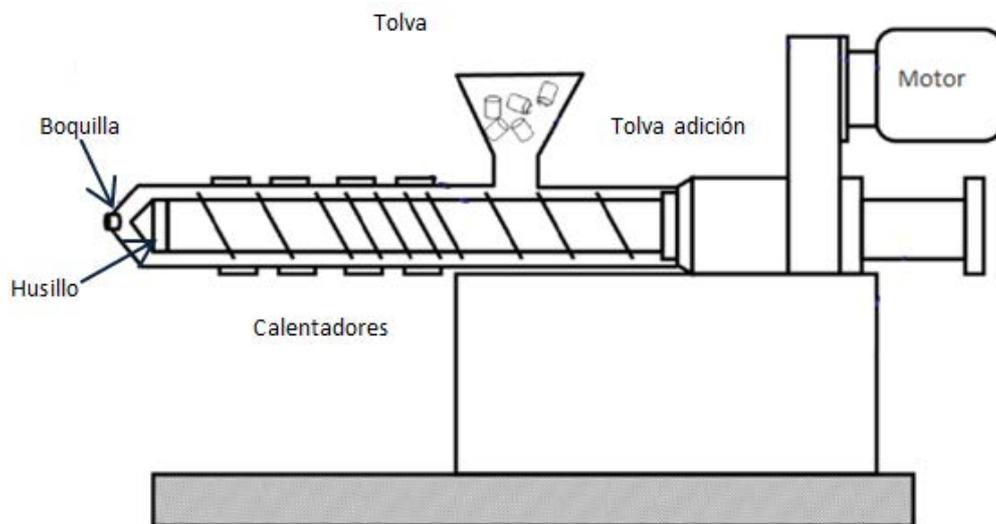


Figura 21. Esquema de una extrusora y sus principales componentes.

La extrusora tiene dos usos mayoritarios:

- La función de mezclado, conocido en inglés como *"compounding"*, sirve para obtener plásticos en forma de pequeños cilindros denominados granza. Este proceso es usado para mezclar diferentes plásticos y obtener de nuevos con propiedades sinérgicas o también, con el propósito de mezclar las diferentes materias primas de un plástico como es el caso del ABS en emulsión, donde se mezclan el injerto de ABS y el copolímero de SAN. La forma de la boquilla está formada por diferentes orificios circulares juntamente con un baño y un granulador.^[42]
- La función de procesado, conocida simplemente como extrusión, sirve para obtener los plásticos con la forma adecuada para la aplicación final del material. Se funde el plástico en forma de granza gracias a la rampa de temperaturas y la fricción del husillo y seguidamente, se expulsa el plástico homogéneamente con la forma determinada por la boquilla.

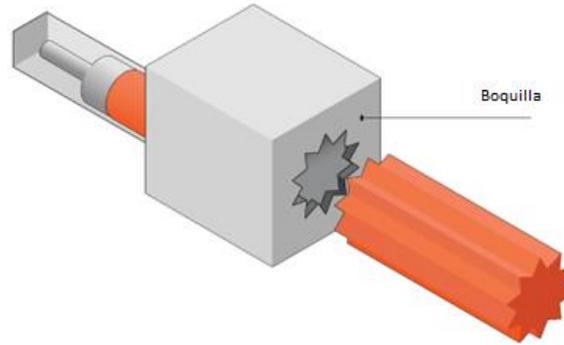


Figura 22. Procesado por extrusión: Boquilla y forma final para la aplicación.

Las diferentes funciones dependen de la configuración determinada del husillo. El mismo puede formar parte de un sistema de dos husillos co-rotadores o contra-rotadores o simplemente un solo husillo.

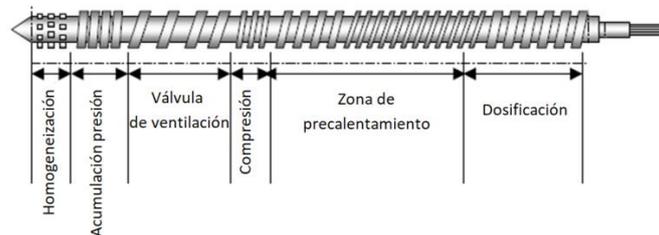


Figura 23. Configuración general de un husillo.

1.1.5.2 Inyección

El proceso de inyección es similar al proceso de extrusión. La principal diferencia es que en este caso el husillo es móvil y el proceso está formado por diferentes etapas. El plástico final se obtiene en diferentes formas dependiendo del molde.^[40]

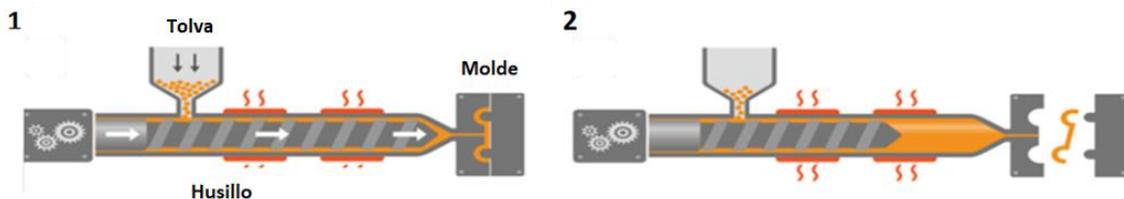


Figura 24. Proceso de inyección.

Primero, el plástico es dosificado directamente a la tolva y, seguidamente, introducido en el husillo. En este caso, el plástico también es fundido debido a la rampa de temperatura de las diferentes zonas y a la fricción del sistema de tornillo sinfín. Finalmente, el plástico es homogeneizado y pasa a través de la boquilla y es inyectado en el molde mediante un sistema de alta presión (Figura 24). El molde está caracterizado por la forma final del plástico que se obtiene después de la etapa de enfriamiento.^{[40] [41]}

1.1.5.3 Fabricación aditiva

La fabricación aditiva conocida como impresión 3D es un conjunto de técnicas que crean objetos con formas diversas a partir de la adición de diferentes líneas o capas de material empezando desde la base. La fabricación aditiva es una tecnología que tiene muchas ventajas respecto a los procesos de producción anteriores.

Una de las ventajas más importantes es la de poder fabricar materiales con total libertad de formas y geometrías, mientras que las tecnologías clásicas están limitadas en lo que a forma se refiere; por ejemplo, la inyección está condicionada al número de puntos de inyección, la reometría del material y la forma del molde. Otra de las ventajas, es la capacidad de realizar piezas complejas en un solo paso evitando el montaje de diferentes piezas para la obtención de éstas. Por otra parte, se trata de una tecnología más eficiente y respetuosa con el medioambiente al generar una menor cantidad de residuos en la producción; por ejemplo, en el proceso de inyección se generan restos de material proveniente del punto de inyección y se usan diversos compuestos químicos, como serían los productos de limpieza y de grabado del molde.

En la fabricación aditiva se pueden usar una gran variedad de materiales, entre ellos obviamente los polímeros, necesiéndose en cada caso diferentes tipos de procesos (Figura 25). ^{[43] [44] [45] [46]}

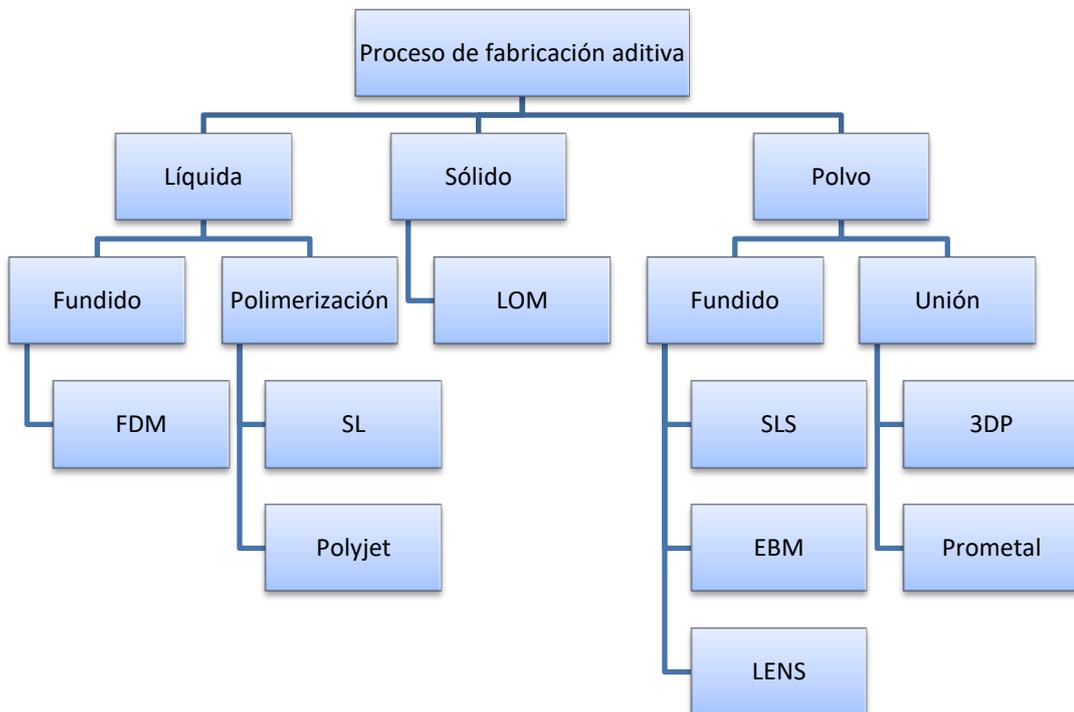


Figura 25. Clasificación de los diferentes procesos fabricación aditiva según el tipo de material.

A continuación, se explican los procesos más importantes asociados a la fabricación aditiva:

- Modelo de deposición por fundido (MDF o FFF o FDM)

Esta es una técnica aditiva que utiliza la deposición por capas para conformar la pieza utilizando principalmente como materia prima filamento de plástico o metal almacenado en rollos.

Estos filamentos son introducidos en un cilindro metálico que finaliza en una boquilla. Esta boquilla se encuentra a una temperatura superior a la de fusión del material, pudiéndose desplazar tridimensionalmente controlada por un dispositivo informático. El material es expulsado a la velocidad en que la boquilla es alimentada con nuevo material. Una vez los filamentos han sido extruidos son enfriados rápidamente. El grueso de cada capa de material (generalmente entre 0,1 y 0,3 mm) depende de la distancia entre la boquilla y la cama de impresión, así como de la fluidez del material y de la velocidad de impresión. Según el material es necesario que la cama de impresión se caliente con el fin de promover la adhesión entre las diferentes capas de material. Una vez extruida la primera capa, la cama de impresión desciende para empezar a imprimir la segunda capa. La mayor ventaja de este proceso es la ausencia de post-tratado químico en comparación con otras tecnologías.^[43]

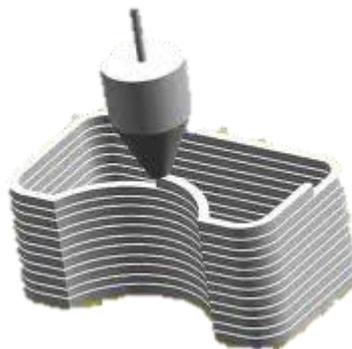


Figura 26. Proceso de deposición por fundido (FDM).

Para realizar todo este proceso se necesita un prototipo tridimensional de la pieza, que se crea mediante ordenador con diferentes programas informáticos. Estos modelos son cargados en los programas que transfieren las órdenes correctas al procesador de la impresora, que, a su vez, controla la boquilla.

- Estereolitografía (SL o SLA)

Este proceso es una tecnología de fabricación aditiva en la cual una resina cura o solidifica mediante el uso de un láser ultravioleta. Se introduce la resina líquida en un depósito soportado por una plataforma móvil; dicha plataforma se eleva hasta el grosor de una sola capa y seguidamente se aplica el láser UV con la forma deseada. Al aplicar el láser se produce una fotopolimerización o curado de la resina, creando la primera capa. Una vez acabada esta capa, la plataforma disminuye su altura con el propósito de crear la segunda capa, normalmente entre 0.05 mm y 0.15 mm. El modelo tridimensional se

produce de la misma forma que en el proceso anterior. La gran ventaja de esta tecnología es la velocidad de producción. Una de las limitaciones es que las dimensiones de las piezas son pequeñas comparadas con otras técnicas y la infraestructura para producir grandes piezas es más grande y costosa. [45]

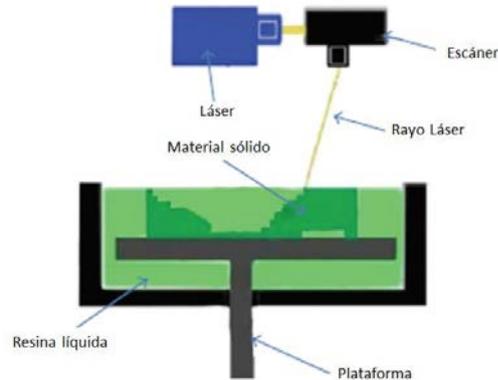


Figura 27. Proceso de fabricación por esterolitografía.

- Sinterizado selectivo por láser (SLS)

El sinterizado es un proceso de impresión 3D en el cual un polvo es sinterizado o fundido por la aplicación de un láser de dióxido de carbono (CO₂). En este caso, el sistema está compuesto por dos cámaras de polvo contiguas, una para el suministro de polvo y la otra para el sinterizado; ambas constan de un pistón. Cuando se ha sinterizado una capa, el pistón de fabricación disminuye con el propósito de dejar espacio para una nueva capa de materia prima; en cambio, el pistón de dosificación se eleva con el fin de elevar una capa de polvo, el cual es desplazado y compactado en la cámara de fabricación mediante un rodillo (Figura 28). La cámara se calienta a una temperatura cerca de la temperatura de fusión del material en polvo y mediante la aplicación del láser en las zonas específicas, se aplica la energía suficiente para fundir el polvo. Con el fin de evitar posibles procesos oxidativos la impresión se suele realizar bajo una atmósfera de nitrógeno. Una de las grandes ventajas de esta técnica es la gran cantidad de materiales que pueden ser usados, como polímeros, metales, materiales cerámicos o combinaciones de éstos. En el caso de los plásticos, el más usado es la poliamida, obteniéndose unas propiedades muy similares a la de las piezas inyectadas. Otra ventaja es la posibilidad de reciclar la materia prima que no ha sido sinterizada. [45]

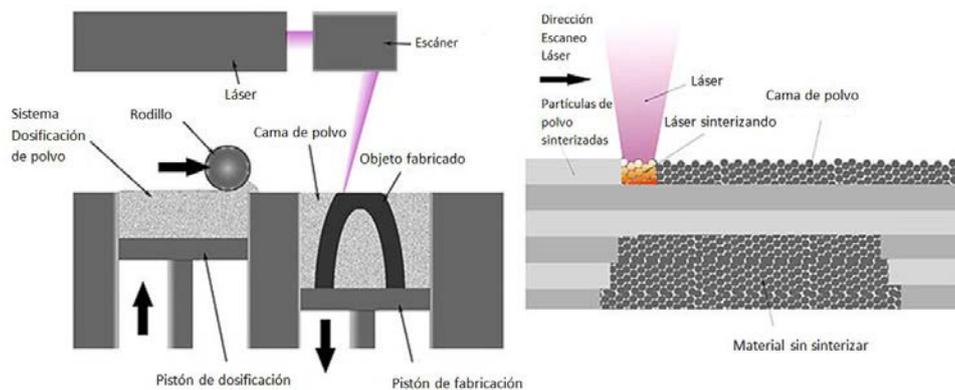


Figura 28. Proceso de fabricación por sinterizado láser selectivo (SLS).

1.1.6 Retos para el ABS

1.1.6.1 Adaptación a la nueva tecnología de fabricación aditiva - impresión 3D

En los últimos años, los procesos de fabricación aditiva o impresión 3D se han incorporado con fuerza en el ámbito de los plásticos, considerándose procedimientos de fabricación claves en el futuro. Precisamente, el ABS, junto al PLA (ácido poliláctico) han sido plásticos pioneros en esta tecnología. Dichos materiales fueron los primeros en utilizarse como referencias, desarrollándose diferentes impresoras y complementos adaptados a ellos con el fin de producir pequeñas piezas en tres dimensiones.

Las diferentes empresas que trabajaban con estos materiales escogieron algunos ejemplos de materiales habituales en el moldeo de inyección y adaptaron sus máquinas a ello, para producir generalmente pequeños prototipos. ^[47]

En los últimos años, este sector ha experimentado una revolución, aumentando la variedad de materiales usados, la cantidad de empresas del sector, así como sus aplicaciones (incluyéndose el uso doméstico), entre otros.

Este cambio tan rápido ha propuesto un reto tanto para los fabricantes de materia prima y de impresoras 3D como para los organismos reguladores, donde el cambio ha ido más rápido que las acciones de éstos.

Las nuevas aplicaciones que se están desarrollando y la falta de materias primas claramente reguladas para dicho propósito pueden provocar usos indebidos de algunos materiales, causando posibles riesgos para la salud. Un ejemplo de ello es el uso de diferentes materiales como guías quirúrgicas de taladro en odontología, habiendo una falta de estudios y materiales aptos para esta función. ^[48]

Otra muestra de ello es la falta de una estandarización en la caracterización de los materiales, ya que no existe ninguna regulación que determine como comparar los materiales y sus diferentes propiedades. Los antiguos métodos usados para las tecnologías de inyección y extrusión ya no son válidos, debido a la anisotropía de los materiales procesados por fabricación aditiva; en cambio, los materiales inyectados o extruidos muestran un comportamiento isótropo.

1.1.6.2 Productos más sostenibles

Si en el apartado anterior se ha presentado un nuevo reto por la aparición de una nueva tecnología, en este caso el reto se origina en el cambio cultural que está surgiendo en nuestra sociedad. Cada día se es más consciente de que las acciones productivas tienen consecuencias medioambientales y a más corto plazo, es decir, la contaminación producida debido al uso de materiales fósiles provoca cambios en nuestro día a día y condiciona el futuro.

Por este motivo, un reto general para la industria de los polímeros es la obtención de éstos a través de rutas sintéticas más sostenibles o la utilización total o parcial de materias primas de origen renovable.

En el caso concreto del ABS, el gran reto es la obtención de éste a partir de monómeros de origen renovable. Este logro cada día está más cerca debido a que algunas de las materias primas ya se pueden obtener por estas vías.

Un ejemplo es el caso del estireno, obtenido por biosíntesis por primera vez en 2011, a partir de la glucosa mediante la adición de la bacteria *Escherichia coli*.^[49]

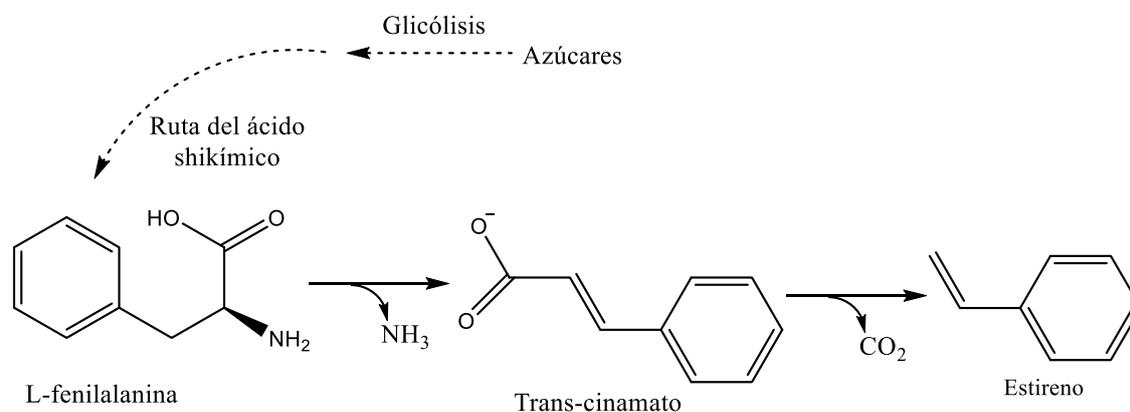


Figura 29. Biosíntesis del estireno.^[49]

Por otra parte, la empresa Genomatica junto con Braskem, en 2013, empezaron el estudio para sintetizar butadieno de origen renovable. Este bio-butadieno se lleva a cabo mediante la fermentación producida por unas enzimas obteniendo el 2,3 butanediol y posteriormente, su deshidratación catalítica. Los azúcares se usan como materia prima, igual que en el caso del bio-estireno. Genomatica junto con Versalis han desarrollado una planta piloto para empezar a fabricar bio-polibutadieno.^{[50] [51]}

En el caso del acrilonitrilo se ha encontrado una vía sintética para obtener este monómero de manera renovable a partir del ácido glutámico.^[52]

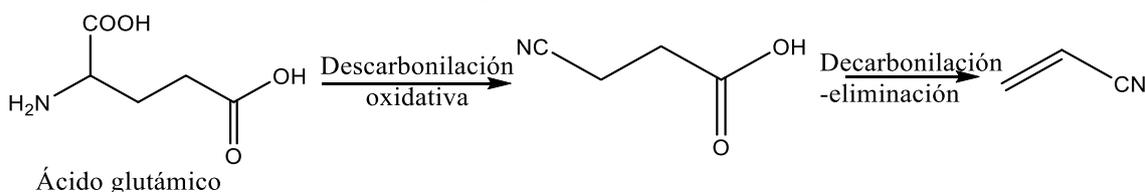


Figura 30. Biosíntesis del acrilonitrilo.^[52]

Por tanto, están disponibles los tres monómeros para realizar la síntesis de un ABS con procedencia renovable. A pesar de que las diferentes vías sintéticas para obtener los monómeros han sido desarrolladas, se necesita una gran inversión por parte de las empresas del sector, que actualmente suministran estas materias primas, con el fin de lograr su producción, escalado industrial y promoción.

Así pues, siendo éste el estado actual de la técnica para obtener un ABS de origen renovable; actualmente, se utilizan diferentes estrategias con el propósito de mejorar la huella de carbono del ABS, entre ellas el uso parcial de materias de origen renovable como los biopolímeros. De esta forma, se pueden obtener mezclas poliméricas ("blends") con buenas propiedades y una reducción entre el 20 y el 50% de plásticos provenientes del petróleo. En

este campo, hay diferentes retos como es la sustitución de las materias primas que ya eran usadas con anterioridad para modificar las propiedades del ABS (apartado 1.1.4).

Por ejemplo, en el caso de la fibra de vidrio, se están buscando nuevos tipos de fibra para producir plásticos con propiedades similares y con un impacto menor sobre el medio ambiente. Tal y como se comenta en el apartado 1.1.4.1 existen diferentes tipos de fibras naturales que hacen esta función.

Actualmente, supone un reto desarrollar un ABS modificado con fibras naturales, ya que, hasta el momento, simplemente se han utilizado estas fibras en materiales con matrices poliméricas de polietileno y polipropileno.

Otro de los grandes objetivos para los productores de ABS, con el fin de producir productos con menos impacto en el medio ambiente y en la salud de sus consumidores, es la obtención de un plástico ignífugo que no contenga halógenos.

Debido a la inflamabilidad del polibutadieno, existen diferentes productos en el mercado que contienen productos halogenados, que evitan la formación de la llama reaccionando con los radicales libres en fase gaseosa. Esta es una tecnología antigua que es útil con todo tipo de polímeros, incluyendo el ABS. Estos compuestos halogenados son disruptores endocrinos y bioacumulativos, provocando problemas en los usuarios y en el medioambiente, por ejemplo, el tetrabromobisfenol A (TBBPA) y hexabromociclododecano (HBCD).^[53]^[54] Pese a esto, siguen usándose en los plásticos debido a su alta efectividad; son empleados en una gran variedad de aplicaciones, principalmente, en electrodomésticos y aplicaciones eléctricas, como pueden ser los enchufes o interruptores de la luz.

En los últimos años, se han desarrollado diferentes técnicas para evitar el uso de estos halógenos como son por ejemplo, los sistemas intumescentes, conocidos como IFR (del inglés "*Intumescent Flame Retardant*"). Este sistema está compuesto por una fuente de carbono, un ácido y un agente gaseoso que expande el carbono, creando así una capa de carbono que evita la entrada de oxígeno.

Actualmente, este sistema IFR se usa en la mayoría de plásticos con gran éxito, aunque en el mercado del ABS aún no hay un producto libre de halógenos que cumpla con los requisitos que alcanzaban los ignífugos halogenados. Por este motivo, es un gran reto sintetizar un ABS ignífugo libre de halógenos capaz de solventar esta problemática.^[55]

1.2 ELIX Polymers S.L.: características y objetivos

1.2.1 Descripción de la empresa

ELIX POLYMERS, SL es un productor de materias primas plásticas con sede central ubicada en el Polígono Petroquímico Sur de Tarragona, España (Figura 31). Esta planta consta de diferentes líneas de producción para la fabricación de materiales plásticos basados en ABS, de las siglas en inglés de los correspondientes monómeros ("Acrylonitrile Butadiene Styrene"); y SAN, de las siglas en inglés de los correspondientes monómeros ("Styrene Acrylonitrile").

La planta tiene una capacidad de 24.014 tn/año y 101.788 tn/año para la producción de SAN y ABS respectivamente.

La empresa opera a nivel global en el mercado de las resinas termoplásticas de ingeniería, siendo una de las principales compañías del sector en Europa, ocupando actualmente, la tercera posición en el mercado europeo de ABS.

ELIX POLYMERS, SL tiene sus orígenes en el sector de la química del Grupo Bayer y ha experimentado diferentes cambios de accionariado hasta configurar la sociedad actual (Tabla 1). Estos movimientos en la titularidad de la empresa durante la última década han permitido a ELIX afianzarse como empresa independiente centrada en la producción de ABS.

Tabla 1. Cronología de la empresa.

1899	Bayer se establece en España al constituir la sociedad "Federico Bayer y Cía.", para la comercialización de sus colorantes.
1956	Bayer inicia su negocio de ABS.
1966	Se funda "Bayer Hispania, S.A." Bayer
1968	"Bayer Hispania, S.A." cambia su denominación social por "Bayer Hispania Industrial, S.A."
1971	Se pone en marcha la factoría de Bayer Hispania Industrial en Tarragona.
1976	Bayer inaugura la planta de Tarragona enfocada a la fabricación de ABS.
1999	Conmemoración del Centenario del Grupo Bayer en España.
2000	Se dobla la capacidad de producción de la planta de Tarragona.
2004	LANXESS es la compañía resultante de la escisión del negocio químico y parte del de polímeros del Grupo Bayer. LANXESS agrupa los negocios incluidos en Bayer Chemicals, además de los plásticos estirénicos y semicristalinos y cauchos sintéticos y sus auxiliares, que estaban encuadrados en Bayer Polímeros. La planta de Tarragona se constituye como una entidad legal, LANXESS Styrenics, SL y pasa a formar parte del Grupo LANXESS en España.

2007	LANXESS decide vender parte de la línea de negocio de ABS, creando una "Joint Venture" con INEOS, que adquiere un 51% de la compañía. Ésta toma el nombre de INEOS ABS y la planta de Tarragona pasa a ser denominada INEOS ABS (Spain), continuando como sede europea de INEOS ABS.
2009	INEOS adquiere a LANXESS el 49% restante, pasando a poseer el 100% de la compañía.
2010	INEOS ABS (Spain) cambia su denominación por la de ELIX POLYMERS, aunque continúa siendo miembro del grupo de INEOS ABS y siendo 100% propiedad de INEOS.
2011	En junio, la Comisión Europea aprueba la creación de STYROLUTION como "Joint Venture" entre BASF (50%) e INEOS (50 %) sujeta al requisito de venta de la parte de fabricación de resinas ABS en Tarragona.
2012	En abril, ELIX POLYMERS es adquirida por SUN EUROPEAN PARTNERS, LLP, asesor europeo de SUN CAPITAL PARTNERS, Inc.



Figura 31. Planta de producción de la empresa en el complejo industrial Petroquímico Sur de Tarragona.

1.2.2 Objetivos de la empresa

Como se ha visto en el apartado anterior (1.2.1), la empresa ELIX POLYMERS dispone de una larga trayectoria industrial en la que ha creado un porfolio con productos de referencia en el mercado del ABS.

Actualmente, con el propósito de mantener dicha posición de referencia es necesario que se desarrollen nuevos productos que permitan cumplir las demandas del mercado y dar un mayor valor añadido a las aplicaciones finales, sin dejar de lado el impacto sobre el medioambiente.

La situación económica, que envuelve la industria en general, ha obligado a la empresa a realizar una gran inversión en el departamento de I+D de la empresa. Con el objetivo de trabajar en diferentes líneas de negocio, enfocadas a incrementar el ámbito de aplicación de los productos actuales (por ejemplo: el desarrollo de grados de ABS con alta resistencia térmica, mejorando su impacto medioambiental gracias a la reducción de la cantidad de compuestos volátiles orgánicos (VOC) de éstos) y de nuevos productos a fin de mantener el mercado actual e incluso incrementarlo con otros sectores o clientes, con los que anteriormente no se tenía tanta incidencia, (por ejemplo: el desarrollo de un nuevo grado basado en policarbonato (PC) y ABS, con el fin de ampliar la aplicación de los productos de ABS en el sector automoción, para materiales con grandes prestaciones técnicas y térmicas).

Para incrementar la posición estratégica y competitiva de la empresa en el sector, ELIX Polymers afronta su futuro inmediato con los siguientes objetivos estratégicos:

- 1) Consolidar la posición de liderazgo en el mercado del ABS mediante la creación de nuevos productos y la modificación de las propiedades de los productos actuales. Por ejemplo, nuevos productos con mejores propiedades térmicas, resistencia a la intemperie, tenacidad, etc.
- 2) Incrementar el rendimiento y la productividad mediante la reingeniería de proceso.
- 3) Minimizar el impacto ambiental de los procesos productivos y productos de la empresa. Por ejemplo, nuevos productos con materias primas renovables y/o la reducción de emisiones y consumos de energías del proceso productivo.
- 4) Incrementar la eficiencia energética y sostenibilidad de la empresa.

Como se verá más adelante, algunos de los objetivos de la presente Tesis Doctoral están relacionados con algunos de estos propósitos estratégicos de la empresa, especialmente en los objetivos 1 y 3.

1.3 Bibliografía

- [1] J. Maul; B. G. Frushour; J. R. Kontoff; H. Eichenauer; K. Ott; C. Schade. **Chapter 5. Acrylonitrile – Butadiene – Styrene (ABS) Polymers: 5.2 Historical aspects**, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, pp. 493-494, 2007.
- [2] A. Chrisochoou ; D. Dufour. 1.1. **History and Current Trends**, *Styrenic Copolymers*, Rapra, pp. 3, 2003.
- [3] J. Cha. **Acrylonitrile-Butadiene-Styrene**, *Engineering Plastics Handbook*, Montreal,Canada, McGraw Hill, pp. 101-103, 2006.
- [4] M. Adams; D. Buckley; R. Colborn; W. England; D. Schissel. **6. Stabilisation of ABS and related materials**, *Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers*, United Kingdom, Rapra Reports, pp. 15-18, 1993.
- [5] Plastics Europe. **ISO Standarization**, [En línea]. Available: <https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf> [Último acceso: 2017 Agosto 16].
- [6] J. Brydson. **Chapter 12: Plastics based on Styrene**, *Plastics Materials*, United Kingdom, Butterworth Heinemann, pp. 311-312, 2000.
- [7] M. Adams; D. Buckley; R. Colborn; W. England; D. Schissel. **2. Preparation of ABS**, *Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers*, Rapra Report, pp. 4-7, 1993.
- [8] A. Chrisochoou; D. Dufor. **4. Manufacturing processes**, *Styrenic Copolymers*, United Kingdom, Smithers Rapra Publishing, pp. 12-14, 2002.
- [9] Polymat. **Emulsion Polymerization Processes**, San Sebastián, 2017.
- [10] C. D. Anderson; E. S. Daniels. **Emulsion Polymerisation and Applications of Latex**, Rapra, 2003.
- [11] M. Adams. **Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers**, United Kingdom, Rapra Reports, pp. 3-5, 1993.
- [12] P. A. Lovell; M. S. El-Aasser. 1.4. **Kinetics of homogeneous free-radical polymerization**, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, England, John Wiley, pp. 14, 1997.
- [13] D. Myers. **2.1.1. Basic Surfactant Classifications**, *Surfactant Science and Technology*, John Wiley & Sons, p. 31, 2006.
- [14] J. Cha. **Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Resin**, *Engineering Plastics Handbook*, Deojon, McGraw-Hill, pp. 101-130, 2006.

-
- [15] P. A. Lovell; M. S. El-Aasser. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**, England, John Wiley, 1997.
- [16] Department of Chemical Engineering; National Taiwan University of Science and Technology. **Emulsion polymerization mechanisms and kinetics**, *Progress in Polymer Science*, vol. 31, pp. 443-486, 2006.
- [17] Johannes Kepler University. **Emulsion Polymerization**, 2016.
- [18] H. B. Yamak. **Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers**, *Polymer Science*, pp. 35-72, 2013.
- [19] D. M. Kulich. **Acrylonitrile–Butadiene–Styrene (ABS) Polymers**, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, pp. 414-438, 2014.
- [20] J. Rovere; C. Correa; V. Grassi. **Role of the rubber particle and polybutadiene cis content on the toughness of high impact polystyrene**, *Journal of Materials Science*, vol. 43, n° 3, pp. 952-959, 2008.
- [21] J. Cha. **Chapter 6. Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS). Mass polymerization process**, *Engineering Plastics Handbook*, McGraw Hill, pp. 108-110, 2006.
- [22] D. L. Cincera; W. O. Dalton; M. B. Jastrzebski; C. E. Wyman. **Continuous mass polymerization process for ABS polymeric polyblends**. US3903200 (A), 1974.
- [23] M. C. O. Chang; B. David. **6.Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers: Gloss and molded gloss stability**, *Handbook of thermoplastics*, USA, Marcel dekker, p. 139, 1997.
- [24] J. Murphy. **Chapter 1: An overview for additives**, *Additives for plastics Handbook*, Elsevier Advanced Technology, pp. 1-3, 2001.
- [25] N. Saheb; J. P. Jog. **Natural Fiber Polymer Composites: A Review**, *Advances in Polymer Technology*, vol. 18, pp. 351-363, 1999.
- [26] F. Ahmad; H. S. Choi; M. Kyun Park. **A Review: Natural Fiber Composites Selection in view of mechanical, Light weight and economic properties**, *Macromoleculars Materials and Engineering*, vol. 300, n° 1, pp. 10-24, 2015.
- [27] K.L Pickering; M.G. Aruan Efendy; T. Le. **A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical properties**, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 83, pp. 98-112, 2016.
- [28] E. Spārniņš. **Mechanical Properties of Flax Fibers**, Lulea University of Technology, Ph.D. Thesis, 2009.
- [29] S. El-Haggar; M. Kamel; A. Mokhtar. **Wood Plastic Composites**, *Advances in Composite*

Materials, pp. 326-344, 2011.

- [30] M. Wolcott. **Wood-Plastic Composites**, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, New York, Elsevier Science, pp. 9759-9763, 2001.
- [31] S. Kabasci. **Cellulose and Cellulose Acetate**, *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*, Netherlands, John Wiley & Sons, pp. 35-62, 2014.
- [32] P. Infante; L. Schuman; J. Dement; J. Huff. **Fibrous Glass and Cancer**, *American Journal of Industrial Medicine*, vol. 26, pp. 559-584, 1994.
- [33] J. Murphy. **Chapter 5 - Modifying Specific Properties: Mechanical Properties – Reinforcements**, *Additives for plastic handbook*, Elsevier Science Ltd, pp. 43-48, 2001.
- [34] T. Sathishkumar; S. Satheeshkumar; J. Naveen. **Glass fiber-reinforced polymercomposites – a review**, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, nº 13, pp. 1258-1275, 2014.
- [35] D. Chang. **Method for study of thermal ageing and stabilisation of grafted acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) terpolymers**, *Polymer Engineering & Science*, nº 22, pp. 376-381, 1982.
- [36] M. Ghaemy; G. Scott. **Mechanisms of antioxidant action: mechano-chemical addition of thiol antioxidants to ABS**, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 3, nº 6, pp. 405-422, 1981.
- [37] E. Kolawole; J. Adeniyi. **Effect of 3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylthioglycolate and Tinuvin P on the thermal, phote and natural degradation of ABS**, *European Polymer Journal*, vol. 18, nº 6, pp. 469-476, 1982.
- [38] E. Susumu; I. Hattori; T. Matsumoto; Y. Kobayashi; M. Shitara; I. Hattori; Y. Nomura. **Impact modifier, thermoplastic resin composition using the same and moulded article obtained therefrom**. EP368660 (A2), 1990.
- [39] C. Lindner; K.-H. Ott; A.Pischtschan. **High-notched-impact core-shell polymers having improved weather resistance**. US4393172(A), 1980.
- [40] R. Sing. **13.11 Plastics molding processes**, *Introduction to Basic Manufacturing Processes and Workshop Technology*, New Age International (P) Ltd., pp. 255-256, 2006.
- [41] AIMPLAS. **Formación en Bioplastics: Proceso de extrusion e inyección**, Valencia, 2015.
- [42] S. Thomas; W. Yang. **4. Compounding and mixing of polymers**, *Advances in Polymer Processing*, Woodhead Publishing, pp. 71-74, 2009.
- [43] G. I. Salentijn. **Fused Deposition Modeling 3D Printing for (Bio)analytical Device Fabrication: Procedures, Materials, and Applications**, *Analytical Chemistry*, vol. 13, nº 89,

pp. 7053-7061, 2017.

- [44] B. P. Gávy. **Investigation and optimization of 3D printers setting and surface treatment**, Universitat de Girona, Master thesis, 2016.
- [45] K. V. Wong; A. Hernandez. **A Review of Additive Manufacturing**, *ISRN Mechanical Engineering*, International Scholarly Research Network, 2012.
- [46] O. Ivanova; C. Williams; T. Campbell. **Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges**, *Rapid Prototyping Journal*, vol. 19, nº 5, pp. 353-364, 2013.
- [47] Allied Market Research. **3D printing market analysis**, 2016.
- [48] TRDimension. **Impresión 3D para el sector dental**. [En línea]. Available: <https://www.trdimension.com/sectores/impresion-3d-laboratorios-dentales> [Último acceso: 20 Agosto 2017].
- [49] R. McKenna; D. R. Nielsen. **Styrene biosynthesis from glucose by engineered E. coli**, *Metabolic Engineering*, vol. 13, nº 5, pp. 544-554, 2011.
- [50] Genomatica; Versalis. **Versalis and Genomatica Produce Bio-Rubber with Bio-Butadiene from Sugars**. [En línea]. Available: <https://www.genomatica.com/wp-content/uploads/2017/01/Versalis-and-Genomatica-produce-bio-rubber-with-bio-butadiene-from-sugars.pdf> [Último acceso: 21 Agosto 2017].
- [51] D. De Guzman. **Bio-butadiene R&D steps up**. *Green Chemicals Blog*, 2015. [En línea]. Available: <https://greenchemicalsblog.com/2015/12/07/bio-butadiene-rd-steps-up/> [Último acceso: 21 Agosto 2007].
- [52] J. Le Notre; E. L. Scott; M. Franssen; J. Sanders. **Biobased synthesis of acrylonitrile from glutamic acid**, *Green Chemistry*, vol. 13, pp. 807-809, 2011.
- [53] C. A. de Wit. **An overview of brominated flame retardants in the environment**, *Chemosphere*, vol. 583, nº 46, 2002.
- [54] S. Shaw; A. Blum; R. Weber; K. Kannan; D. Rich; D. Lucas; C. Koshland; D. Dobraca; S. Hanson; L. Birnbaum. **Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks?**, *Reviews on Environmental Health*, vol. 4, nº 25, pp. 261-305, 2011.
- [55] H. T. Richard. **Halogen-free Fire Retardants: Optimal Selection for better Performance**, United Kingdom, SpecialChem, 2015.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivos

Considerando las diferentes cuestiones tratadas en el capítulo 1 de la presente Tesis, se proponen tres retos principales:

- El primero de ellos será un reto a nivel industrial para la empresa: se propone lograr la síntesis de un ABS con un contenido de acrilato que permita mejorar la resistencia a la intemperie de éste, es decir, una mejora de la degradación cuando el polímero está expuesto a condiciones de humedad, oxígeno y radiaciones UV. Con el fin de alcanzar este objetivo se llevará a cabo un estudio profundo de las reacciones de injertado del polímero de ABS para determinar las posibles mejoras y condiciones con las que realizar los ensayos. El éxito sobre dicho propósito se medirá mediante un test de resistencia a la intemperie donde se expone al plástico a condiciones extremas de luz y humedad determinando la degradación final.
- El segundo reto será el desarrollo de un material compuesto formado por un ABS reforzado con fibras naturales de origen vegetal. Dicho compuesto debe tener unas propiedades aptas para su uso en piezas estructurales en sectores como la automoción. Para ello será necesario la síntesis del material compuesto por extrusión, también conocida como *"compounding"*, y realizar un estudio exhaustivo sobre las fibras naturales y sus diferentes interacciones con la matriz. El análisis de las diferentes interacciones se podrá desarrollar mediante la observación de las diferentes propiedades finales y por microscopía SEM (*"Scanning Electronic Microscopy"*; Microscópio electrónico de barrido).
- Finalmente, el último desafío que se afrontará es el estudio de nuevas tecnologías de procesado como la fabricación aditiva, así como llevar a cabo un estudio de los diferentes campos de aplicación de los polímeros de ABS en estas tecnologías. La finalidad será realizar la síntesis de polímeros de ABS que sean capaces de solventar las diferentes problemáticas que se presentan en dicho sector junto con las nuevas aplicaciones que demanda el mercado. Con el propósito de alcanzar este reto será necesario el contacto con algunos productores de filamento y algunas empresas de impresión 3D para validar los nuevos materiales.

Debido a la multidisciplinaridad de esta tesis, se realizará una breve introducción en cada uno de los capítulos, además de la introducción general que se encuentra en el capítulo 1. De esta forma, se pretende entrar en detalle en cada uno de los capítulos de las particularidades y metodologías de cada tema.

CAPÍTULO 3

*Síntesis de un ABS de injerto modificado
con acrilato*

3.1 Introducción

3.1.1 Reacción de copolimerización por injerto

La reacción de copolimerización por injerto es una reacción de polimerización en emulsión en la que se forman cadenas de polímeros, que a su vez se unen a una cadena polimérica principal. Esta reacción solo se puede producir cuando la cadena principal contiene un doble enlace como parte de su estructura o como sustituyente.^[1] En nuestro caso la reacción seguirá un mecanismo radicalario (Figura 1).

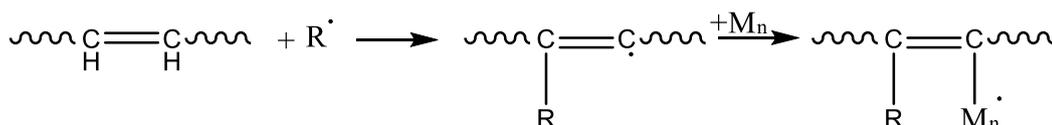


Figura 1. Mecanismo general de la polimerización radicalaria por injerto.

Este proceso se puede producir principalmente de dos formas cuando se trata de un sistema de polímero/monómero. Cuando se crean las condiciones necesarias se pueden generar radicales en la cadena polimérica y el injerto crece a partir de ahí; este proceso es conocido como injerto desde el polímero ("*grafting from*"). La otra posibilidad ocurre cuando las cadenas crecen en los monómeros y finalmente, se añaden al doble enlace de la cadena principal; éste es conocido como injerto hacia el polímero ("*grafting to*").^[2]

3.1.1.1 La reacción de injertado del ABS

La reacción de injertado del ABS se produce mediante una polimerización radicalaria parecida a la polimerización en semilla.^[3] Partimos de una emulsión de diferentes partículas de polibutadieno con uno o más tamaños de partícula, siendo los de menor tamaño los que muestran una mejor eficiencia durante la reacción de injertado. A continuación, se incorporan los monómeros de acrilonitrilo y estireno para producir una reacción de injerto sobre el polímero. Esta reacción se usa para mejorar la compatibilidad o adhesión del polibutadieno con la matriz de copolímero de SAN, que es un material frágil, obteniendo un material dúctil (ABS).^[4]

Habitualmente, se usa un emulsionante aniónico con un grupo carboxilato como grupo hidrófilo para estabilizar las partículas de polibutadieno que crecen mediante el proceso de copolimerización por injerto. Este emulsionante suele ser obtenido de una resina de colofonia (Figura 2) de origen natural obtenida a partir de las coníferas.^[4]

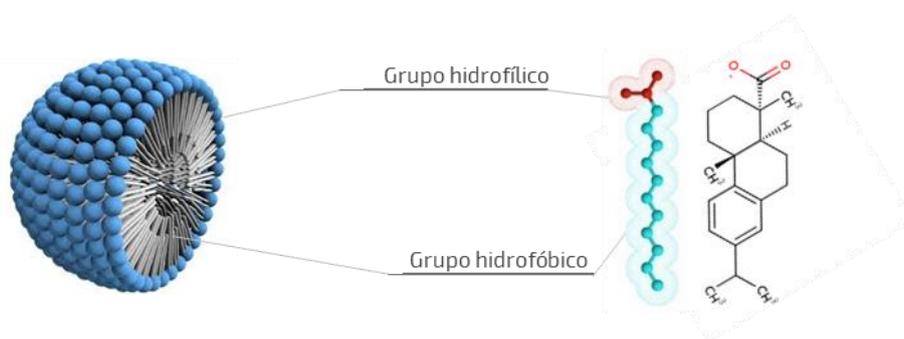


Figura 2. Emulsionante usado en las reacciones de polimerización.

Para esta reacción, se utilizan diferentes tipos de iniciadores radicalarios como persulfatos o bien sistemas redox. En ELIX Polymers se ha utilizado habitualmente persulfato potásico como iniciador, debido a su alta solubilidad en agua y a que su vida media estimada en H₂O a 60 °C es de unas 10 horas.^{[5][6]} La iniciación de la polimerización se realiza a una temperatura media de 65 grados para asegurar la creación de los radicales necesarios y a la vez, conseguir una reacción controlada.

El mecanismo de reacción ha sido discutido durante años y, tal y como se ha comentado en el apartado anterior, hay dos vías principales para realizar el injerto: “*grafting from*” y “*grafting to*”.^[2] Los radicales en la cadena de polibutadieno pueden formarse bien por abstracción de átomos de hidrogeno alílicos, o bien por adición a los dobles enlaces por parte tanto de los radicales iniciadores como por las cadenas en crecimiento externas.^{[7][8]} Gesner proporcionó evidencias de que el injerto ocurre principalmente por la interacción directa entre el polibutadieno con los radicales del iniciador. Esta teoría fue apoyada por Dingess y Schuster, que determinaron que el peso molecular del SAN libre y del SAN injertado era muy parecido.^[9]

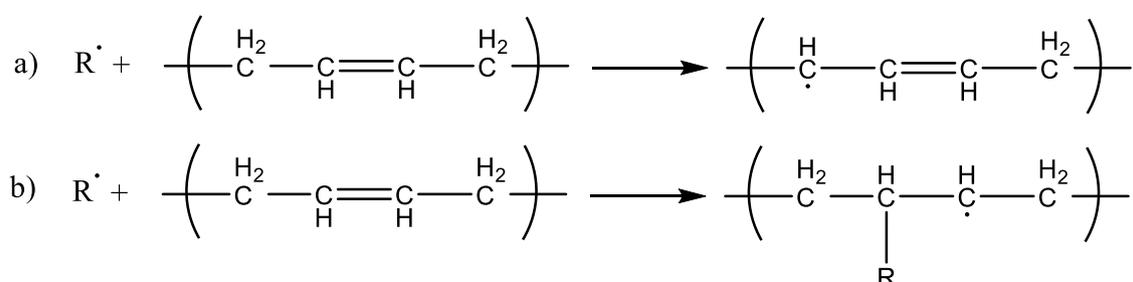


Figura 3. Reacciones de injertado con el doble enlace del polibutadieno.

Del mismo modo que en el resto de reacciones en emulsión, se utilizan agentes de transferencia de cadena para controlar la morfología y la longitud de las cadenas poliméricas crecientes. En este estudio se usó un derivado de la familia de los tioles, el mercaptano: *tert*-dodecilo mercaptano (*t*-DDM).

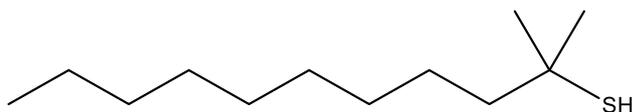


Figura 4. Molécula del mercaptano *tert*-dodecilo.

Finalmente, se obtienen partículas poliméricas formadas mayoritariamente por polibutadieno entrecruzado con injertos de SAN, pero también por cadenas de polibutadieno sin injertos y cadenas de copolímero SAN sin injertar (“libres”) (Figura 5). En ocasiones, debido a la hinchazón del polímero causada por una gran concentración de monómero durante la reacción (la relación monómero/polímero) junto a una baja viscosidad del polímero, pueden causar un aumento de la difusión hacia el polímero, obteniéndose de esta forma pequeñas oclusiones dentro de la partícula de polibutadieno.

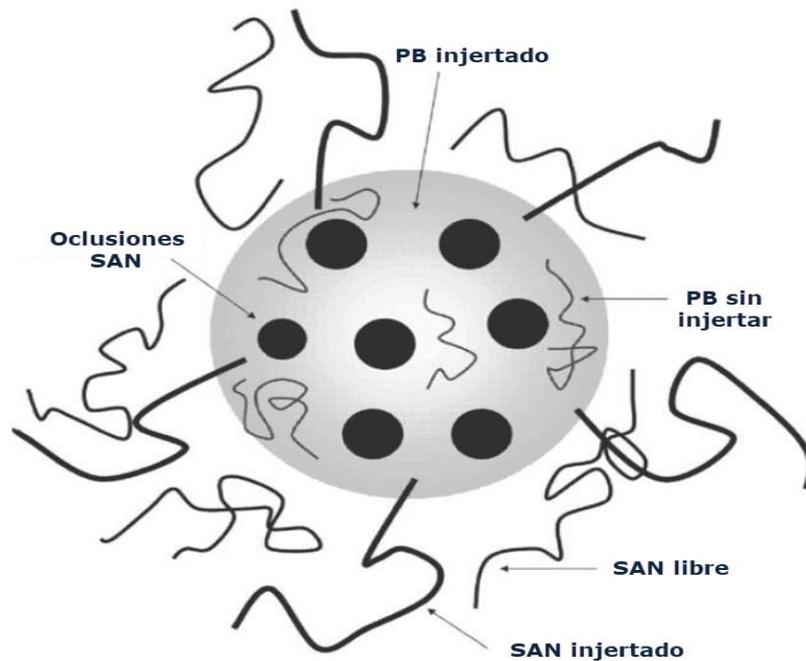


Figura 5. Partícula del polibutadieno injertado una vez acabada la polimerización en emulsión. [7]

El injerto se realiza mediante una reacción de polimerización en semilla en un sistema semi-lote. Este sistema, juntamente con el uso del agente de transferencia de cadena, permite un mayor control sobre la morfología de las cadenas de SAN injertadas con un peso molecular más controlado. [10] [7] Dicho control sobre la reacción se consigue controlando los siguientes aspectos:

- La cantidad de emulsionante presente en todo momento, evitando nuevas nucleaciones (etapa I), ya que el uso del sistema por lotes permitiría que se crearan nuevas micelas que podrían contener nuevos radicales. Al evitarse la creación de estas nuevas micelas, las partículas formadas entran en las ya existentes.
- La cantidad de monómero, es decir, se mantiene la relación monómero/polímero y la mezcla azeotrópica de ambos monómeros. Los diferentes monómeros pueden causar diferentes distribuciones en la cadena creada, de esta forma se tiene al sistema hambriento y proporcionando un cierto control. De no proceder así, se podría formar una distribución al azar o, por ejemplo, un polímero en bloque.
- La cantidad de iniciador de radicales, que puede causar la formación de un mayor número de cadenas (M_n).
- La cantidad de agente de transferencia de cadena en el sistema, que influye en el peso molecular del polímero final según su concentración en la reacción.

3.1.1.2 Precipitación

Una vez se ha finalizado la reacción de polimerización, se obtiene un látex, es decir, una emulsión con partículas de ABS estabilizadas, debiéndose desestabilizar dicha emulsión para obtener un polvo de ABS.

Los emulsionantes más habituales son de tipo aniónico, proporcionando una carga negativa alrededor de las partículas. Por este motivo, mediante la adición de sales se incorporan especies cargadas positivamente en el medio para desestabilizar el emulsionante y, en consecuencia, la partícula. Otro método también usado, generalmente cuando se emplean emulsionantes que presentan grupos carboxilatos, como en el caso de este proyecto, es la adición de ácidos ^[11]^[12] para cambiar el pH y de esta forma, cambiar de un emulsionante con un ion carboxilato a un ácido carboxílico, creando la suficiente desestabilización para romper la micela.

Junto al uso de agentes desestabilizantes, un aporte de energía permite romper correctamente una emulsión. Por este motivo, se aplica energía mediante una fuerte agitación y temperatura, obteniéndose así el ABS precipitado. ^[13]

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Posible influencia del iniciador

El primer objetivo que afrontar fue el de mejorar el rendimiento de la reacción de emulsión mediante el uso de diferentes iniciadores, con la finalidad de disminuir así el contenido final de monómeros residuales en el plástico y, por lo tanto, reducir su impacto toxicológico.

Como se ha comentado en el apartado 3.1.1.1, en ELIX Polymers, la reacción de injertado se ha realizado habitualmente usando el persulfato potásico como iniciador. Como alternativas se escogieron diferentes tipos de iniciadores, reproduciendo el resto de condiciones habituales de la síntesis para evaluar así la eficiencia de éstos y su influencia en el proceso. Los iniciadores escogidos fueron los siguientes:

Tabla 1. Diferentes iniciadores usados en la polimerización de injerto del polibutadieno.

Nº	Iniciador	Abreviatura	Tipo	Estructura	Solubilidad en agua (g/l)	Temp. vida promedio
1	Persulfato potásico	Blanco	Peróxido		52	65
2	2,2'-Azobis (2-metilpropionitrilo)	AIBN	Azo		0,1	65
3	Peróxido de benzoilo	BP	Peróxido		0,0035	70
4	Dihidrocloruro de 2,2'-(1-metiletilideno) bis (4,5-dihidro-1H-imidazol)	VA-044	Azo		34,7	44
5	2,2'-(1-metiletilideno) bis (4,5-dihidro-1H-imidazol)	VA-044-Neutro	Azo		0,3	61
6	4,4'-Azobis (4-cianovalérico)	Ciano valérico	Azo		2,75	69

Se realizó una reacción con el persulfato potásico como blanco (iniciador 1) y se escogieron diferentes iniciadores, tanto solubles (iniciador 4 y 6) como insolubles (iniciadores 2,3 y 5) en agua a pHs básicos, como el de esta reacción.

Cabe destacar que algunos de estos iniciadores alternativos planteados, como el peróxido de benzoilo y el AIBN, están descritos como efectivos para realizar el injertado de estireno y de acrilonitrilo según la composición del polibutadieno, en concreto de la proporción entre enlaces *cis* y *trans* presentes en la cadena polimérica principal, así como del número de grupos vinilos unidos a ésta, provenientes de adiciones 1,2 del butadieno. ^{[14] [15]} Cada molécula (iniciador) tiene un tiempo de vida medio a una temperatura; por este motivo, se escogieron valores de ésta adecuadas para reproducir el sistema de polimerización ya estipulado por la empresa.

A fin de obtener el iniciador **5**, se tuvo que llevar a cabo una reacción previa de neutralización de **4** para obtener su forma neutra, evitando así, la posible influencia en la estabilidad del emulsionante de los ácidos, tal y como se ha comentado en el apartado 3.1.1.2.

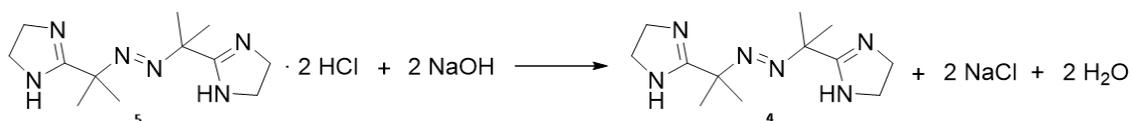


Figura 6. Neutralización del iniciador 5.

Debido a la diferencia en solubilidad de los iniciadores utilizados, los radicales pueden actuar en diferentes zonas (hidrófila o hidrófoba) durante el inicio de la reacción. Se procedió a usar la temperatura de vida promedio durante 20 minutos y posteriormente, se inició la adición de los monómeros a una temperatura aproximada de 59 °C. A continuación, se llevó a cabo un gradiente de temperatura (Figura 7). Los ensayos se efectuaron en una escala que permitiese obtener unos 360 g finales de ABS injertado.

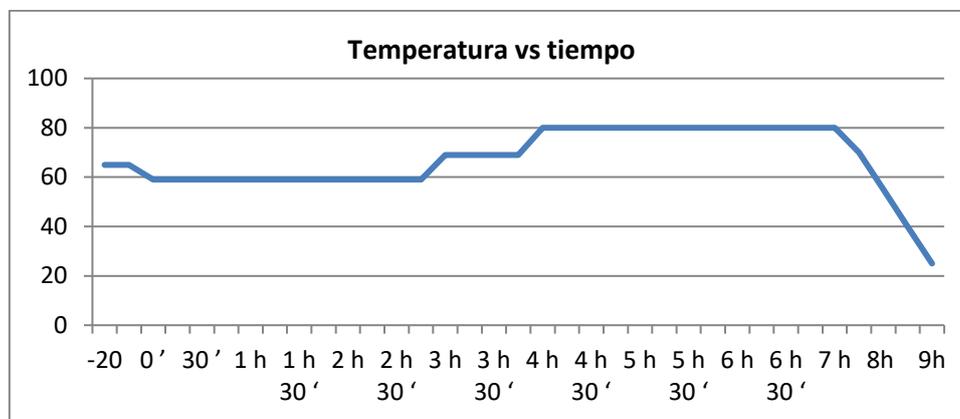


Figura 7. Perfil de temperaturas de reacción utilizadas.

Se efectuaron las reacciones usando una mezcla azeotrópica de estireno y acrilonitrilo (72/28), una cierta cantidad fijada de emulsionante y de agente de transferencia de cadena, y un 0,5% en peso del iniciador radicalario.

Con el propósito de determinar el grado de consecución de las reacciones, se realizaron análisis de cromatografía de gases para detectar la cantidad de monómeros (Tabla 2) y la cantidad de oligómeros presentes en el látex (Tabla 3 y 4).

Tabla 2. Resto de monómeros de las reacciones con diferentes iniciadores.

Resto monómeros	Blanco 1 (ppm)	AIBN 2 (ppm)	BP 3 (ppm)	VA-044 4 (ppm)	VA-044-Neutro 5 (ppm)	Cianovalérico 6 (ppm)
ACN	<500	<2000	<7500	<5000	<6000	<500
STY	<8000	<20000	<90000	<40000	<80000	<10000
VCH	<1500	<1500	<1500	<1500	<1500	<1500
EB	<300	<300	<300	<300	<300	<300
BUT	<10	<30	<30	<30	<30	<30
Total	<10300	<25000	<100000	<50000	<90000	<12500

Como puede observarse en la Tabla 2, en todos los ensayos hay una presencia de monómeros de butadieno (But) y vinil ciclo hexano (VCH) que provienen de la reacción de polimerización del butadieno previa al injertado, así como también de etilbenceno (EB), que proviene de la reacción para la obtención del estireno. El único caso en el que se ha conseguido una reacción completa, con valores de monómeros similares al blanco, es con el iniciador 6. En cambio, al utilizar los iniciadores 3 y 5, se observa una gran cantidad de monómeros residuales. Al emplear el iniciador 4, pese a ser un iniciador soluble, hay una gran presencia de monómeros residuales, posiblemente causada por la desestabilización de las micelas en presencia de los ácidos formados. Con estos resultados, parece necesaria la utilización de un iniciador de radicales lo más soluble posible en agua para poder obtener buenos resultados de avance de la reacción.

Una vez se determinó el grado de finalización de las reacciones, se pasó a analizar las diferentes propiedades del producto obtenido en cada reacción. Para ello, se realizaron diferentes análisis, tanto del látex como del polvo obtenido una vez precipitado dicho látex. Estos resultados se pueden observar en la Tabla 3 y 4 que se muestran a continuación:

Tabla 3. Resultados de los ensayos con diferentes iniciadores.

Iniciador	Blanco (1)	AIBN (2)	BP (3)
Materia seca (% peso)	<40	<40	<40
IR (ACN/STY/BUT)	10-15/32-42/44-52	10-15/32-42/44-52	10-15/32-42/44-52
% coagulo	<0,35%	<0,80%	<0,25
pH agua filtrado	6,37	5,91	5,3
Resto de Monómeros Agua (ACN/STY/VCH/EB/BUT) (ppm)	(0/0/0/6/0)	(0/0/0/6/0)	(0/0/0/6/0)
Resto de Monómeros Total agua filtrado	<32	<32	<32
Extraíbles látex (TOTAL) (ppm)	<5000	<6000	<8000
pH látex	8,67	10,2	8,46
Contenido en Gel (%)	47,7	33,1	-5,12
Tipo de polvo	Muy fino	Fino	Fino

Tabla 4. Resultados de los ensayos con diferentes iniciadores.

Iniciador	VA-044 (4)	VA-044-Neutro (5)	Cianoalérico (6)
Materia seca (% peso)	34,2	35,33	38,20
IR (ACN/STY/BUT)	10-15/32-42/44-52	10-15/32-42/44-52	10-15/32-42/44-52
Coagulo (% peso)	<13,00	<0,10	<2,00
pH agua filtrado	4,76	4,80	4,54
Resto de Monómeros Agua (ACN/STY/VCH/EB/BUT) (ppm)	(0/0/0/8/0)	(10/0/2/8/0)	(0/0/2/8/0)
Resto de Monómeros Total – agua filtrado (ppm)	<60	<70	<40
Extraíbles látex (TOTAL) (ppm)	<9000	<20000	<12000
pH látex	8,92	10,03	8,77
Contenido en gel (%)	22	3	37,4
Tipo de polvo	Grueso	Grueso	Muy fino

El pH de los diferentes látex muestra que las reacciones han evolucionado de la manera habitual. El pH del agua de filtrado de la precipitación indica que en ningún caso se ha observado una falta de ácido para la precipitación, ya que, en dicho caso, se hubiera observado un pH básico.

La espectroscopia infrarroja es una técnica en la que se obtiene básicamente información cualitativa; no obstante, en este caso, se puede utilizar también para obtener una información cuantitativa sobre la composición del ABS. ^[11] ^[16] El análisis mediante IR muestra unos resultados similares en todos los casos con el blanco.

El análisis por cromatografía de los extraíbles, es decir, de los oligómeros producidos en la reacción, muestra que el ensayo con el iniciador 5 no se llegó a completar debido a la gran presencia de éstos en comparación con el resto de ensayos. También se puede observar que la reacción con el iniciador 6, el cual había obtenido los mejores resultados en comparación con el blanco, muestra mayor cantidad de éstos, motivo por el que su uso fue descartado por la empresa. Un gran contenido en oligómeros provoca defectos de producción durante la etapa de inyección debido a la aparición de estos en forma de motas en la superficie del plástico, causando una mayor cantidad piezas desperdiciadas.

El contenido en gel, es decir, el grado de entrecruzamiento del material, fue determinado mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de baja frecuencia. ^[17] ^[18] Concretamente, se determinaron los valores de relajación transversal (T2) en las distintas muestras y se compara con una de referencia. En la tabla aparecen valores de un parámetro que relaciona el grado de entrecruzamiento respecto al estándar utilizado. Se puede observar el entrecruzamiento es mucho mayor en el blanco que en los demás iniciadores.

En conclusión, el iniciador 6 es el que tiene unas características más parecidas al blanco y se podría mostrar como un futuro candidato, pero la gran presencia de oligómeros observada

implicaría un mayor tiempo de reacción para que ésta se completara y reducir así la cantidad de éstos. Un mayor tiempo de reacción provoca una reducción en la capacidad de producción y un mayor consumo de energía, incrementado el precio final del producto. Por este motivo, se descartó como iniciador para realizar el resto de pruebas.

3.2.2 Influencia de la incorporación del monómero acrilato de *n*-butilo

En este apartado se estudia la influencia de la introducción de un monómero tipo acrilato en el proceso de injertado del ABS. Los polímeros con un contenido estructural derivado de este monómero destacan por la mejora de sus propiedades de resistencia a la intemperie, y en el caso de contener un caucho de acrilato, por sus buenas propiedades de tenacidad. Por este motivo, el ABS ha sido mezclado con diferentes tipos de poliacrilatos desde su descubrimiento; en algunos casos para mejorar la tenacidad de los materiales obtenidos y en otros, para aumentar sus propiedades de resistencia a la intemperie, e incluso para modificar el índice de refracción del plástico y conseguir un ABS transparente (conocido como MABS).^[19]

En este caso en concreto, se ha buscado modificar el ABS usando un acrilato para aumentar sus propiedades de resistencia a la intemperie y mejorar así su uso en algunas aplicaciones, sin descartar otras características adicionales que podría aportar esta familia de monómeros sobre las propiedades finales del plástico. Para las aplicaciones con altos requerimientos técnicos son usados materiales como ASA, es decir, copolímero de SAN injertado a un caucho de acrilato.

3.2.2.1 Análisis HAZOP

Previamente al inicio de los ensayos, se realizó un análisis de seguridad denominado estudio de peligros y operatividad ("*Hazard and Operability study*", HAZOP). Este análisis se efectúa usualmente a escala de planta industrial cuando se producen cambios grandes en las instalaciones. En este caso, se decidió realizarlo también a nivel laboratorio debido a que se llevaban a cabo estas reacciones por primera vez. Este proceso supone un gran consumo de tiempo dada la implicación de diferentes departamentos de la empresa.

Se eligieron diferentes parámetros denominados niveles (presión, temperatura, composición, flujo y nivel) que fueron evaluados en diferentes nodos dentro de la reacción, es decir, en las diferentes partes del montaje de la reacción (reactor y embudos de adición por cada reactivo), analizando los diferentes posibles peligros como el exceso de dosificación de un monómero, la falta de refrigerante de agua, un exceso de temperatura y un rebose de reactivos. En cada uno de estos casos, se determinó la causa, las posibles consecuencias, la salvaguarda, la frecuencia, la severidad, el riesgo y las posibles medidas a aplicar.

Estos posibles peligros fueron recopilados y analizados determinando como imprescindibles las siguientes medidas de seguridad en el proceso:

- Una sonda térmica con un sistema de alarma sonora configurada en las diferentes etapas de la reacción en caso de desviación térmica de ésta.
- El desarrollo de una lista de comprobación previa a los ensayos.
- El desarrollo de una lista de comprobación de temperatura, agitación, dosificación y control de los diferentes fungibles.

-
- Desarrollo de código de etiquetas en embudos de dosificación y materias primas para evitar confusión.
 - Selección de los diferentes EPI's necesarios para realizar los ensayos.

Una vez identificados y solventados los diferentes riesgos de la reacción se pudo empezar a realizar el estudio de la reactividad.

3.2.2.2 Optimización del proceso

De los diferentes métodos de síntesis en los que se pueden usar (1.1.4.3.2) los acrilatos, se decidió que el más adecuado era el proceso de injertado.

Este proceso se realizó añadiendo pequeñas cantidades de acrilato de *n*-butilo juntamente con los monómeros de estireno y acrilonitrilo durante la polimerización de injertado. En un principio se usó la cantidad de acrilato de *n*-butilo recomendada en la bibliografía (2,2 % en moles) ^[20] así como partículas de polibutadieno pequeñas (50-150 nm), ya que son también las descritas como adecuadas para injertos ^[21] y sobreañadiendo dicha cantidad de acrilato de *n*-butilo sobre la cantidad de monómeros ya estipulada.

3.2.2.2.1 Determinación de los valores óptimos de agitación y tiempo de reacción

La reacción se lleva a cabo en diferentes etapas cuya duración y temperatura quedan fijadas en su mayor parte como en el proceso de referencia de la empresa sin introducir el acrilato de *n*-butilo (Figura 8):

Etapa A. En esta etapa se encuentra la emulsión en polibutadieno y se añade el iniciador durante 20 minutos para crear los diferentes radicales de la reacción a la temperatura promedio de vida de éste.

Etapa B. Se inicia la dosificación de monómeros y emulsionante durante tres horas con una temperatura decreciente de 62 a 59 °C.

Etapa C. Se incrementa la cantidad de monómeros añadidos y la temperatura hasta 69°C.

Etapa D. Se incrementa al máximo la temperatura hasta 80 °C y se continúa con la adición de monómeros y emulsionante.

Etapa E. Finaliza la adición de monómeros y se mantiene la agitación y la temperatura durante un tiempo, siendo esta etapa la que se plantea como modulable.

Etapa F. Enfriamiento hasta llegar a temperatura ambiente.

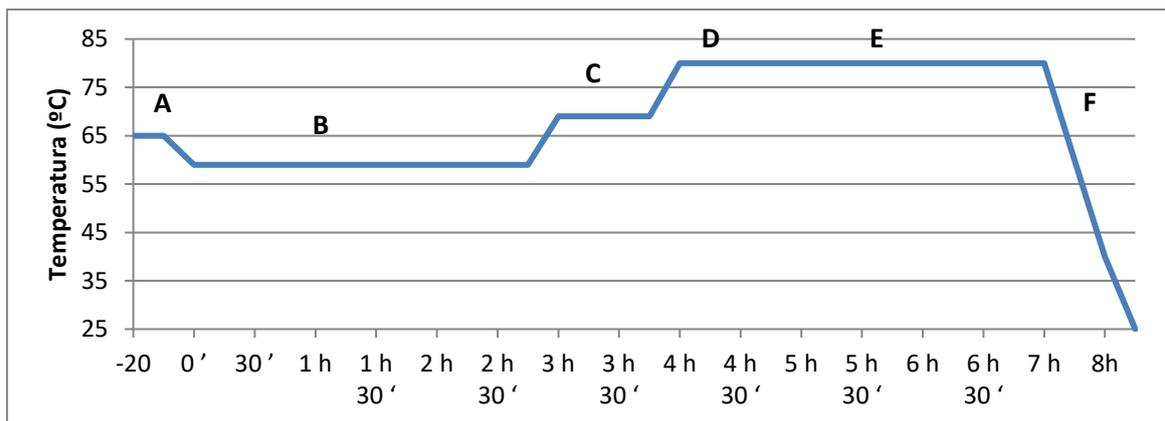


Figura 8. Relación temperatura y tiempo durante la polimerización en emulsión.

Para determinar el mejor valor del tiempo de reacción de la etapa final E se realizaron dos pruebas con unas reacciones de 6 a 7 horas totales reproduciendo las condiciones de reacción de un blanco con el añadido de acrilato. En el ensayo 2, en el cual se incrementó en una hora la etapa E, se recogieron unas alícuotas en la hora 6 y 7 durante dicha etapa y posteriormente, se realizó la misma acción una vez finalizada la etapa F, en este caso para ambos ensayos (Tabla 5). Dichos muestreos se efectuaron para determinar las cantidades de monómeros restantes medidas mediante cromatografía de gases en los tiempos de reacción comentados y estudiar así su grado de finalización. Este estudio es muy importante debido a que el tiempo de reacción tiene una gran influencia económica en el proceso de industrialización.

Tabla 5. Resto de monómeros de ensayos de injertado con diferentes tiempos de reacción.

Resto monómeros (ppm)	Ensayo 1		Ensayo 2	
	Finalizado	6h	7 h	Finalizado
<i>ACN</i>	<700	<1200	<500	<500
<i>STY</i>	<5000	<7000	<4000	<3500
<i>VCH</i>	<1500	<1500	<1500	<1500
<i>EB</i>	<300	<300	<300	<300
<i>BUT</i>	<10	<10	<10	<10
<i>n-BA</i>	84	0	0	0
Total	<7000	<9000	<5500	<5000

Se puede observar que en ambos ensayos, una vez finalizada la etapa F, utilizando reacciones con la misma composición e incrementando el tiempo de ésta se obtuvo una reducción significativa de los monómeros, en torno a un 30-40%, consiguiéndose un grado de consecución de la reacción que se consideró satisfactorio.

También se obtuvieron muestras en la etapa E del ensayo 2, en la hora 6 y 7 para confirmar los resultados observados en el ensayo 1.

Durante este proceso también se incrementó la velocidad de agitación (120 a 140 rpm) para mejorar la dispersión de los monómeros ya que se podía observar una gran cantidad de éstos acumulada en la parte superior de la reacción. Al aumentar la agitación se observó una mejora y la desaparición total de estos agregados.

3.2.2.2.2 Optimización de otros parámetros de reacción

Una vez optimizados los valores de agitación y tiempo de reacción, se decidió llevar a cabo diferentes ensayos para determinar la cantidad óptima de acrilato, su tiempo de adición y cómo influye este valor sobre la mezcla de acrilonitrilo y estireno.

Según precedentes en la propia empresa con otros procesos de pruebas de injertado, es posible estudiar la influencia de la modificación de la cantidad del nuevo monómero y el tipo de dosificación de éste de manera simultánea, ya que el efecto de dicha dosificación es aproximadamente siempre el mismo, independientemente de cual haya sido la cantidad del nuevo monómero utilizada. Por ello, dichos estudios se han realizado conjuntamente, pero se explicarán separadamente para su mejor entendimiento.

3.2.2.2.2.1 Dosificación del acrilato

Se realizó un estudio del momento de adición del acrilato para introducir a éste homogéneamente en el injerto, fuese en la parte más interna o en la más exterior del mismo.

Con este estudio se pretendía evaluar su influencia en la tenacidad final del ABS. El estudio se realizó con polibutadienos de bajo tamaño molecular debido a que presentan una mayor facilidad de injerto.

En concreto, se realizaron tres ensayos en los que se procedió a una dosificación del acrilato de manera homogénea durante toda la reacción, durante la primera hora de adición (“inicial”) o durante la última hora de ésta (“4 hora”). Como se ha comentado en el apartado anterior, estos ensayos se efectuaron simultáneamente con el estudio de la cantidad de acrilato; por este motivo los ensayos se realizaron con un 3,6 % en moles de acrilato de *n*-butilo. Los resultados en cuanto a características de los materiales obtenidos quedan recogidos a continuación (Tabla 6).

Tabla 6. Diferentes ensayos con adiciones de acrilato en diferentes tiempos de reacción.

	Dosificación homogénea	Dosificación inicial (1h)	Dosificación final (4h)
Numero de ensayo	3	4	5
Materia seca (% peso)	<40	<40	<40
	10-14/30-40/	10-14/30-40/	10-14/30-40/
IR (ACN/STY/BUT/<i>n</i>-BA)	40-48/6	40-48/5	40-48/5
R. Monómeros Total	6144	6388	6254
<i>Acrilonitrilo</i>	305	1216	577
<i>Estireno</i>	3758	3260	2297
<i>Vinil Ciclohexano</i>	1005	1216	974
<i>Etilo Benceno</i>	30	25	26
<i>Butadieno</i>	431	411	201
<i>Acrilato de n-butilo</i>	615	260	2179
Coagulo (% peso)	<0,35%	<0,35%	<0,35%
pH	8,35	8,4	8,47
Contenido en Gel (%)	50,8	49,4	51,9

El resto de monómeros total en las diferentes reacciones es similar en todas ellas. Se puede observar una gran cantidad de monómero acrilato cuando la adición tiene lugar al final debido a una falta de tiempo para reaccionar totalmente. En cambio, cuando la dosificación del acrilato es en el inicio, se obtiene un valor más bajo del acrilato restante, pero se observa que aumenta la cantidad final de monómeros de acrilonitrilo en el látex. El acrilonitrilo es un compuesto carcinogénico, por este motivo, una gran cantidad de este monómero es un limitante para su industrialización dado que reduce las aplicaciones en las que el material final puede ser usado, como es en el caso del sector de automoción debido a sus diferentes normativas. ^{[22] [23]}

Para acabar de determinar la influencia del tipo de dosificación del acrilato de *n*-butilo en las propiedades del ABS final obtenido, se procedió a realizar un proceso de “*compounding*” (1.1.5.1) según la fórmula mostrada (Tabla 7) para obtener un producto ABS y poder evaluar así la influencia sobre la tenacidad de los diferentes momentos de adición.

Tabla 7. Formulación para el “*compounding*” del ABS.

Componentes	Peso
<i>ABS injerto modificado con acrilato</i>	25-35
<i>SAN copolímero</i>	65-75
<i>Aditivos</i>	<2

A continuación, se muestran los resultados de los ABS modificados en cuanto a características mecánicas (Tabla 8).

Tabla 8. Caracterización mecánica del ABS final con diferentes dosificaciones del monómero de acrilato.

Propiedades	D. Homogénea	D. Inicial	D. Final
<i>Fluidez ISO 1113 (220 °C;10 Kg) (cm³/10 min)</i>	23,67	23,75	26,65
<i>Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)</i>	2,2±0,4	2,6±0,7	1,9±0,8
<i>Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)</i>	127,8	129	135,3
<i>Temp. Reblandecimiento ISO306 50 N; 120 °C/h (°C)</i>	102,8	102,1	103

De los valores obtenidos puede deducirse que el modo de dosificación del acrilato tiene una influencia sobre la tenacidad final del ABS. Cuando la dosificación es homogénea, se observa una desviación estándar más estable de los valores de impacto, y cuando se añade el acrilato en la primera hora se observa una mejora en la resistencia al impacto, pero una desviación estándar superior. La dosificación final supone una mejora en la dureza del material, pero una pérdida de la tenacidad.

Observando estos resultados, se podría concluir que el mejor compuesto sería el obtenido mediante la dosificación inicial de acrilato. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, debido a la gran cantidad de resto de monómeros de acrilonitrilo, supone un gran inconveniente para su comercialización. Por este motivo, se seleccionó la dosificación homogénea como el mejor método para realizar la reacción de injertado.

3.2.2.2.2.2 Cantidad de acrilato

Una vez seleccionada la forma de dosificación, se estudió la cantidad óptima de acrilato a usar. [20] Para ello se realizaron ensayos con diferentes concentraciones en moles de acrilato dentro del rango seleccionado. Los resultados en cuanto a las propiedades del ABS final obtenido se muestran a continuación:

Tabla 9. Caracterización mecánica del ABS final obtenido con diferentes contenidos de acrilato.

Propiedades mecánicas	Ensayo 6	Ensayo 7
Contenido en acrilato	2,2% moles	3,6% moles
Fluidez ISO 1113 (220 °C; 10 Kg) (cm³/10 min)	26,3	23,67
Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)	4,7±1,2	2,2±0,4
Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)	136,1	127,8
Temp. Reblandecimiento ISO306 50 N; 120 °C/h (°C)	102,9	102,8

De estos resultados puede deducirse que un contenido menor en acrilato sobre la mezcla total de monómeros ofrece mejores propiedades finales al polímero de ABS final, cumpliéndose así lo mencionado en la bibliografía [20] en cuanto a que una cantidad menor de acrilato proporciona mejores propiedades mecánicas para el ABS.

En conclusión, los resultados indican que la mejor forma de añadir el acrilato de *n*-butilo durante este proceso de injertado del ABS es mediante una dosificación homogénea del monómero de acrilato con una cantidad próxima al 2% en moles sobre la cantidad total de monómeros, dejando inalterada la cantidad total de monómeros utilizada.

3.2.2.2.2.3 Proporción entre monómeros/polibutadieno

Una vez escogidas la cantidad de acrilato y la forma de dosificación de éste, se procedió a estudiar el efecto de añadirlo dejando inalterada o no la cantidad total de monómeros utilizada respecto al polibutadieno. En el ensayo 8 se añadió la cantidad de acrilato en la cantidad total de monómeros, es decir, reduciendo la cantidad de estireno y acrilonitrilo, pero manteniendo la relación aproximada de 3:1 entre éstos. En el ensayo 6, se mantuvo la cantidad de estireno y acrilonitrilo estipulada en el blanco, además se sobreañadió el monómero de acrilato; de esta manera, estaríamos facilitando mantener un grado parecido de compatibilidad del ABS injertado, obtenido en la matriz de SAN, para originar el ABS final.

Tabla 10. Caracterización mecánica del ABS final cambiando la proporción entre estireno, acrilonitrilo y acrilato de *n*-butilo.

Propiedades mecánicas	Ensayo 6	Ensayo 8
Fluidez ISO 1113 (220 °C; 10 Kg) (cm³/10 min)	26,3	24,91
Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)	4,7±1,2	3,6±1,2
Tenacidad ISO 180-1A -30 °C (KJ/m²)	3,7±1,2	3,2±0,9
Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)	136,1	134,6
Temp. Reblandecimiento ISO306 50 N; 120 °C/h (°C)	102,9	103,1

Los resultados (Tabla 10) muestran que el ensayo 8, donde se reduce la cantidad total de los monómeros estireno y acrilonitrilo implicando una disminución del impacto, es decir, la

compatibilidad con la matriz del copolímero SAN. Por lo tanto, se debe mantener la relación de monómeros, sobreañadiendo el acrilato de *n*-butilo, y el polibutadieno estipulado previamente para obtener unas propiedades óptimas en el compuesto final.

3.2.2.2.3 Optimización del tamaño del polibutadieno

Es conocido que el uso de partículas de polibutadieno de un tamaño pequeño, tales como las utilizadas hasta ahora en el presente trabajo (50-150 nm), es ventajoso desde el punto de vista de reactividad si se desea realizar injertos.^[21] Al tratarse de un proceso interfacial, el uso de estas partículas más pequeñas ofrece una mejor eficiencia de injerto, es decir, el contenido de SAN injertado sobre el contenido de SAN total.^[7] No obstante, también es conocido que un tamaño de partícula mayor para el polibutadieno puede conferir al ABS final mejores propiedades de tenacidad.^[24] Esta diferencia frente a la tenacidad es causada por los diferentes mecanismos de deformación de las partículas con diferentes tamaños. En el caso de las partículas de gran tamaño, tienen deformaciones mediante agrietamiento ("*crazing*"), cavitación ("*cavitation*") y rendimiento de cizalla ("*shear yielding*"); las pequeñas solo muestran un comportamiento por rendimiento de cizalla ("*shear yielding*").^[25]

Por lo tanto, para finalizar este estudio sobre la influencia de utilizar un injerto parcial de acrilato sobre las propiedades del ABS final, se quiso explorar el uso de partículas de polibutadieno con un tamaño de 300-500 nm, mayor del empleado hasta el momento.

Una vez optimizado este proceso, usando un polibutadieno de tamaño de partícula aproximado de 50-150 nm, se procedió a repetir algunos ensayos con un polibutadieno de un tamaño de partícula superior (300-500 nm).

Así, se realizó un blanco sin añadir acrilato de *n*-butilo y se repitieron los ensayos usando diferentes cantidades de éste; en concreto se utilizaron las cantidades de 2,2% (ensayo 10) y 3,6% (ensayo 11) en moles. Estas nuevas pruebas necesitaron diferentes modificaciones para adaptar el proceso, ya que en las primeras reacciones se observaba la coagulación durante la reacción. Finalmente, en estas reacciones con el polibutadieno de mayor tamaño de partícula, se dosifico un 10% más de emulsionante para evitar la rotura de las micelas. A continuación, se pueden observar las diferentes propiedades de los látex obtenidos de los diferentes ensayos (Tabla 11).

Tabla 11. Diferentes ensayos con un tamaño de polibutadieno mayor y diferentes concentraciones de acrilato.

	Ensayo 9	Ensayo 10	Ensayo 11
Cantidad n-BA	0	2,2% mols	3,6% mols
Peso	5060	5040	5100
Materia seca (% peso)	<40	<40	<40
IR (ACN/STY/BUT/n-BA)	10-14/30-40/40- 48/0	10-14/30-40/40- 48/4	10-14/30-40/40- 48/6
R. Monómeros Total	11858	12560	13627
<i>Acrilonitrilo</i>	593	2657	2660
<i>Estireno</i>	4902	2560	2409
<i>VCH</i>	5106	5023	5087
<i>EB</i>	28	35	39
<i>Butadieno</i>	1021	825	733
<i>Acrilato de n-butilo</i>	0	1460	1153
Coagulo (% en peso)	2,86	0,20	0,21
pH	8,89	8,81	8,60
Contenido Gel	81,6	80,4	79,7

Por el gran contenido de monómeros en el látex, se puede concluir que las reacciones no llegaron a su finalización en ningún caso. Igual que en el ensayo 4, la cantidad de acrilonitrilo presente es excesiva y no permite su industrialización.

Tabla 12. Caracterización mecánica del ABS final con injertos en polibutadieno con un mayor tamaño de partícula.

Propiedades	Ensayo 9	Ensayo 10	Ensayo 11
Fluidez ISO 1113 (220 °C; 10 Kg) (cm³/10 min)	31,36	31,43	32,91
Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)	13,8	11,7	10,2
Tenacidad ISO 180-1A -30 °C (KJ/m²)	6,7	5,8	6,3
Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)	121	121	120,6
Temp. Reblandecimiento ISO306 50 N; 120 °C/h (°C)	101,7	101,7	101,1

Los resultados (Tabla 12) sobre las propiedades mecánicas del ABS final obtenido de los ensayos modificados con acrilato (ensayo 10 y 11) muestran unos valores de tenacidad inferiores en comparación con el ensayo 9 que no contiene acrilato.

En conclusión, se determinó que el uso de polibutadienos con un tamaño de partícula superior modificados con acrilato no mostraba ninguna mejora de las propiedades mecánicas a los materiales finales y su procesado industrial no era plausible. Por estos motivos, se decidió no seguir la investigación en esta dirección.

3.2.2.3 Procesado del ABS modificado

El ABS de alto brillo se produce con una mezcla de polibutadienos de diferentes tamaños de partícula: un tamaño de partícula de polibutadieno pequeño para proporcionar un alto brillo y un tamaño de partícula grande para proporcionar una alta tenacidad al ABS. Por este motivo y observando los resultados de los ensayos previos del presente capítulo, se realizaron nuevos ensayos para obtener un ABS final utilizando una mezcla de tamaños de partícula (50-150 nm y 300-500 nm) de polibutadieno injertado con copolímero SAN. Dichos ensayos se llevaron a cabo para observar la mejora de las propiedades de un ABS final con un injerto que contiene

acrilato de *n*-butilo respecto a un ABS de referencia. Los ABS finales obtenidos en estos ensayos contenían un injerto de ABS con un tamaño de partícula del polibutadieno de 300-500 nm y se diferenciaban en el injerto de ABS con un tamaño de partícula pequeño (50-150 nm); ya que, en el caso del ABS modificado con acrilato, este injerto procedía del ensayo 6, es decir, con un contenido de acrilato de un 2,2% molar y en el caso del ABS de referencia, este injerto no contenía acrilato (Tabla 13 y 14).

Tabla 13. Formulaciones comparativas de las producciones finales.

Materias primas (% en peso)	ABS	ABS modificado con acrilato
<i>ABS injerto con acrilato (50-150 nm)</i>	-	Y
<i>ABS injerto (300-500 nm)</i>	X	X
<i>ABS injerto (50-150 nm)</i>	Y	-
<i>Copolímero SAN</i>	Z	Z
<i>Aditivos</i>	< 3	< 3

Tabla 14. Propiedades mecánicas del ABS de referencia y del ABS modificado con acrilato de *n*-butilo.

Propiedades	ISO	ABS	ABS modificado con acrilato
<i>Fluidez (cm³/10 min)</i>	1113	39,3	35,75
<i>Tenacidad 23 °C (KJ/m²)</i>	180-1A	18,8	12,8
<i>Tenacidad -30 °C (KJ/m²)</i>	180-1A	10	7,1
<i>Temperatura de reblandecimiento 50N, 120 °C/h (°C)</i>	306	99,1	101,4
<i>Modulo tensión (MPa)</i>	527-1,2	2181,7	2311,4
<i>Elongación de rotura (%)</i>	527-1,2	17,47	15,07
<i>Esfuerzo de rotura (MPa)</i>	527-1,2	30,30	33,09
<i>Esfuerzo fluencia (MPa)</i>	527-1,2	39,43	42,29
<i>Limite elástico fluencia (%)</i>	527-1,2	3,07	3,13
<i>Dureza (HB)</i>	2039-1	102	116
<i>Tensión superficial (μS/cm)</i>	8296	42	42
<i>Resistencia a la intemperie (Índice amarilleamiento)</i>	105-B06	53	46

Los resultados muestran una disminución de la compatibilidad del ABS de injerto modificado con la matriz observada en la pérdida de impacto de éste; en cambio, se observa una mejora en la fluidez y el módulo de tensión indicando una mayor rigidez del material final. Cabe destacar la influencia del acrilato en la obtención de un plástico con mayor resistencia a la intemperie, es decir, un menor amarilleamiento. Dicho amarilleamiento se midió en un espectrofotómetro después de un test donde se reproducen condiciones atmosféricas

extremas de agua (lluvia), luz y temperatura. Este índice, como se puede observar en la Figura 9, es un indicador de la oxidación del polibutadieno producido por estas condiciones.



Figura 9. Comparativa de piezas inyectadas después del test de resistencia a la intemperie. Muestra con acrilato (derecha) y muestra de ABS (izquierda).

Posteriormente, se realizó una caracterización mediante el análisis mecánico diferencial (DMA) con el objetivo de observar el comportamiento de la parte elastomérica de ambos materiales y de esta forma entender la diferencia de tenacidad observada en los materiales (Figura 10).

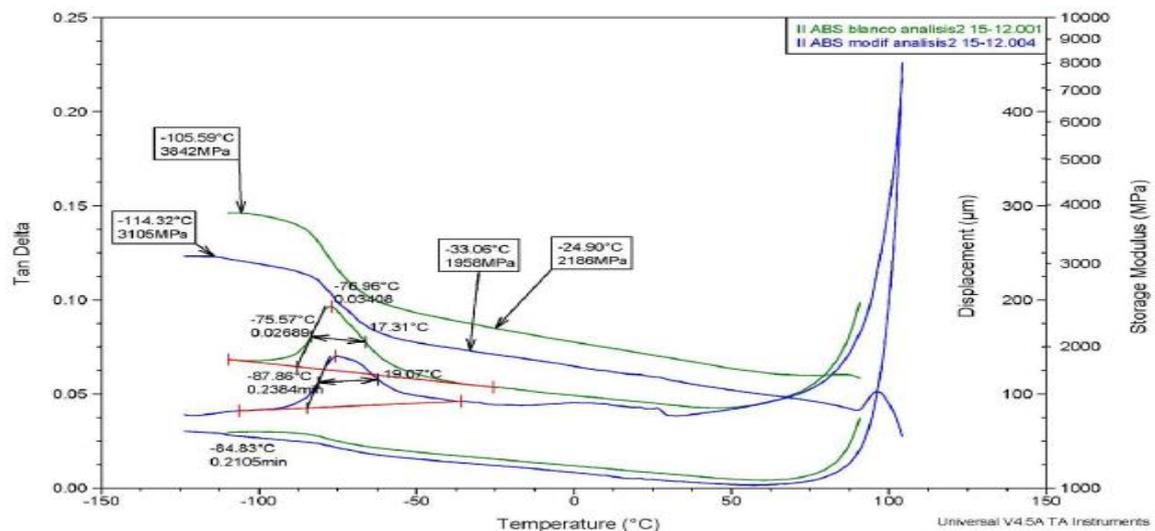


Figura 10. Comparación entre el ABS blanco y el ABS modificado mediante DMA.

Los resultados muestran que la modificación del ABS con el monómero acrilato de *n*-butilo (de color azul) ofrece una mejora en la elasticidad de este polímero, debido a la reducción del módulo dinámico de almacenamiento (E') con un valor de 3105 MPa. En cambio, en el caso del ABS de referencia (de color verde) dicho módulo (E') muestra un valor superior (3842 MPa). De este modo, se confirma que la reducción en el impacto se produce debido a una pérdida de compatibilidad con la matriz, a diferencia del ABS injertado solamente con los monómeros de estireno y acrilonitrilo, que muestra una mejor compatibilidad. También se pueden observar diferentes parámetros como son la temperatura de transición vítrea (T_g) del polibutadieno sobre los -85 °C aproximadamente y la T_g del copolímero SAN correspondiente a la matriz aproximadamente a los 100 °C.

En conclusión, el ABS modificado con acrilato de *n*-butilo no muestra una mejora en las propiedades de tenacidad del material; sin embargo, ofrece una mejora en las diferentes propiedades tales como la resistencia a la intemperie y la rigidez. Dichas propiedades permiten ampliar el campo de uso del ABS en aplicaciones donde son necesarios requerimientos de resistencia a la intemperie, como pueden ser piezas interiores en el sector automovilístico.

3.3 Resumen y conclusiones

En este primer capítulo se ha alcanzado el objetivo planteado de conseguir un material tipo ABS con una resistencia mejorada a la intemperie, con el propósito de mejorar la aplicabilidad de este material en aplicaciones exteriores

Los ensayos englobados en este estudio permitieron comprobar que la modificación del injerto del polibutadieno con una pequeña cantidad de acrilato de *n*-butilo proporciona una mayor rigidez, comportamiento elástico y resistencia a la intemperie (menor amarilleamiento) al producto final. En consecuencia, disminuye la degradación del polibutadieno causada por la exposición a la luz UV y a la humedad.

El método para obtener este ABS modificado requiere el uso de partículas de polibutadieno pequeñas debido a su mayor facilidad para ser injertadas, ya que los ensayos con partículas de polibutadieno de gran tamaño de partícula (300-500 nm) no mostraron una buena estabilidad de la emulsión.

Todos los productos fueron caracterizados química y mecánicamente, tanto el látex obtenido como el ABS final obtenido por el proceso de extrusión o “*compounding*”.

3.4 Parte experimental

3.4.1 Materiales

3.4.1.1 Polibutadieno

Los test se realizaron con diferentes tipos de polibutadieno en emulsión, con diferentes tamaños de partícula (50-150 y 300-500 nm). Estos fueron suministrados por la empresa ELIX Polymers. Los diversos tamaños de partícula proporcionan diferentes propiedades: los pequeños (50-150 nm) ofrecen un mayor brillo, mientras que los de mayor tamaño (300-500 nm) influyen en la tenacidad final del ABS.

3.4.1.2 Copolímero SAN

Se usaron diferentes copolímeros SAN propiedad de la empresa ELIX Polymers. Estos polímeros son fabricados en masa y se diferencian principalmente por su peso molecular, resultando en diferentes viscosidades.

Tabla 15. Fluides de los diferentes copolímeros SAN usados.

Material	Melt Volume-Flow Rate 220°C/10'
SAN 1	90-110
SAN 2	50-61
SAN 3	30-35

3.4.1.3 Emulsionante

Se utilizó un emulsionante proveniente de ácidos resínicos, ácidos de colofonia y sales de sodio. Es un emulsionante de tipo carboxilato con un catión de sodio; suministrado por Quimidroga (CAS: 61790-51-0). Este emulsionante se utiliza en una disolución al 70% que fue preparada previamente.

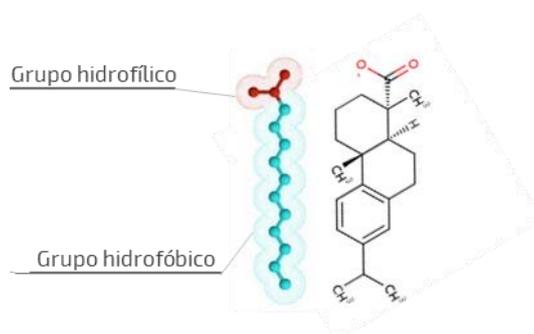


Figura 11. Emulsionante usado en las reacciones de polimerización en emulsión.

3.4.1.4 Monómeros

Los monómeros usados durante la reacción de polimerización de injertado fueron los de estireno, acrilonitrilo y acrilato de *n*-butilo que fueron suministrados por Sigma Aldrich.

3.4.1.5 Estabilizante S-SAN

Se utilizó un estabilizante para el injerto de ABS, previo a la coagulación de éste. Está compuesto por una emulsión de copolímero SAN y diferentes antioxidantes. Se usa para evitar la oxidación del polibutadieno durante el proceso de secado del injerto de ABS (una vez precipitado).

3.4.1.6 Coagulantes

Se utilizaron dos disoluciones de sulfato de magnesio (20%) y ácido acético (50%) provistas por Sigma Aldrich.

3.4.1.7 ABS de injerto

Se utilizó un ABS de injerto de tamaño de partícula grande (300-500 nm) suministrado por ELIX Polymers con un contenido de polibutadieno aproximado de 52-54%.

3.4.2 Procedimiento en los ensayos

En los ensayos descritos en los diferentes apartados del presente capítulo se usó la misma metodología en todos ellos.

3.4.2.1 Copolimerización por injerto

Se iniciaron las polimerizaciones con un reactor de 6 litros en el que se introdujo la cantidad adecuada de polibutadieno y se sobre añadió agua (Tabla 17). Se inició la reacción a una temperatura de 65 grados; durante un periodo de 20 minutos aproximadamente se añadió el iniciador cuidadosamente. En el caso del estudio con los diferentes iniciadores la temperatura en esta etapa se define según la temperatura de vida promedio de cada uno. Posteriormente, se inició la dosificación de monómeros, emulsionante y el agente de transferencia de cadena durante 5 horas en diferentes proporciones (Tabla 16).

Tabla 16. Relación en peso de las adiciones de materias primas a diferentes tiempos.

Hora	Acrylonitrilo	Estireno	Emulsionante	Ag. Transferencia cadena
0	1	1,0	3	1
1	1	1,0	3	1
2	1,3	1,3	2	1
3	1,3	1,3	1	1
4	1,3	1,3	1	1

Tabla 17. Cantidad total de reactivos para la reacción de emulsión.

Reactivos	Cantidad total (ml)
<i>Polibutadieno (PB)</i>	485
<i>Estireno (STY)</i>	147.6
<i>Acrylonitrilo (ACN)</i>	61.2
<i>Agua</i>	X
<i>Emulsionante</i>	48
<i>Agente de transferencia de cadena (t-DDM)</i>	0,75

El perfil de temperaturas de la reacción (Figura 12) se inició a una temperatura de 65 °C, tal y como se ha comentado anteriormente, donde se añadió el iniciador (etapa A). En este periodo de tiempo se puede observar una reducción de la temperatura hasta los 62 °C aproximadamente. Seguidamente, se inició la dosificación de los monómeros, el agente de transferencia y el emulsionante; causando una disminución de la temperatura hasta los 59 °C aproximadamente. Ésta se mantuvo por un periodo de 3h (etapa B). Posteriormente, se elevó la temperatura hasta los 69 °C (etapa C). Finalmente, en el inicio de la 4 hora se incrementó la temperatura hasta los 80 °C y se siguieron añadiendo los reactivos durante una hora (etapa D). Una vez finalizada la dosificación, se mantuvo la temperatura a 80 °C durante dos horas (etapa E) y por último, la emulsión obtenida se dejó enfriar hasta temperatura ambiente (etapa F).

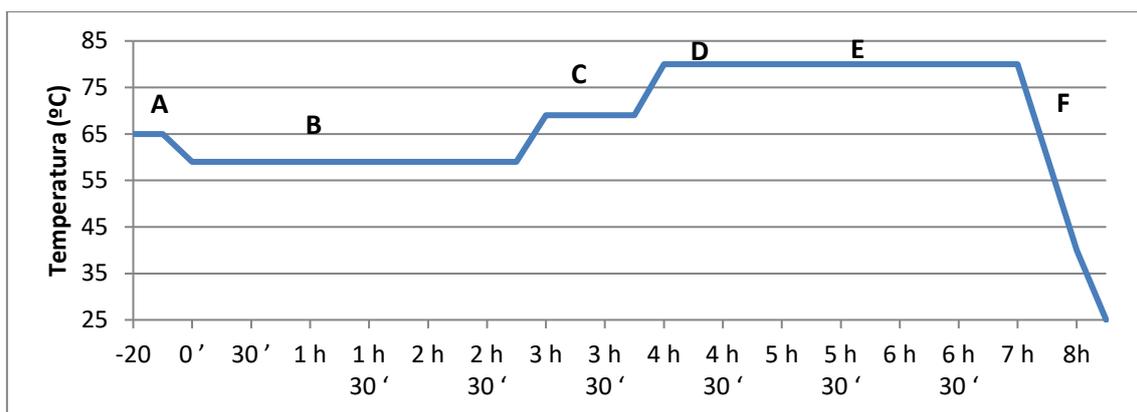


Figura 12. Perfil de temperaturas de la reacción de injerto.

La dosificación se llevó a cabo durante 5 horas siguiendo las directrices mostradas en la Tabla 16. Una vez finalizada la dosificación de los monómeros, se añadió una segunda dosis de iniciador para reducir el contenido final en monómeros residuales del látex. Posteriormente, se procedió a iniciar la etapa E y F. Finalmente, se realizó una caracterización completa de éste.

3.4.2.2 Coagulación o precipitación

Una vez obtenido el látex que contiene el injerto de ABS, éste se filtró para quitar los coágulos formados durante la copolimerización por injerto. Realizado el paso anterior, se llevó a cabo la estabilización de la emulsión que consiste en la adición del estabilizante S-SAN a dicha emulsión y su agitación durante más de una hora.

Seguidamente a la estabilización del látex se procedió a la coagulación, se preparó un reactor con agua a 95 °C y agitación vigorosa (170 rpm). Antes de la adición del látex estabilizado, se introdujeron las disoluciones de los coagulantes (sulfato de magnesio y ácido acético). La temperatura se debe mantener en un rango entre 92-94 °C durante toda la precipitación. La interacción de estos compuestos junto con la temperatura y la agitación vigorosa provoca la ruptura de las micelas del látex, obteniéndose un sólido en la disolución acuosa.

Una vez precipitado, se dejó enfriar la mezcla en agitación y se filtró usando un embudo Buchner y un kitasatos. El polvo obtenido se secó a 50 °C hasta observar una humedad inferior al 1%.

3.4.2.3 Extrusión

En el proceso de extrusión se realizó la mezcla en fundido del ABS de injerto, el copolímero SAN y los aditivos pertinentes. Para este propósito, primero el copolímero SAN debe secarse durante dos horas a una temperatura de 80 °C previamente a su uso.

Después, se pesaron y mezclaron las materias primas en forma de granza, y por separado las que están en formato polvo. Los polvos, que contienen los aditivos y el injerto de ABS, se mezclaron mediante un turbo-mezclador 2 min a 1000 rpm.

Seguidamente, las materias primas se dosificaron por separado (polvo y granza) mediante diferentes tolvas a la extrusora de doble husillo. Los procesos de “*compounding*” se realizaron con una temperatura de masa entre 200 y 250 °C.

3.4.3 Caracterización

La granza obtenida del proceso de extrusión o “*compounding*” se secó durante cuatro horas a 80 °C en una estufa de vacío o aire forzado. Seguidamente, se inyectó para obtener diferentes tipos de probetas usadas para caracterizar los materiales.

3.4.3.1 Propiedades del grano de ABS

- VICAT o temperatura de reblandecimiento

Esta técnica se usó con la finalidad de obtener el punto de reblandecimiento de los diversos materiales. El punto de reblandecimiento es la temperatura a la que un material se vuelve más blando y es perforado a una profundidad arbitraria (1 mm). Esta propiedad es definida por la norma ISO 306. El instrumento empleado fue un Coesfeld Material Test. Los valores de resistencia de 100 °C son adecuados para el sector de la automoción.

- Viscosidad o MVR (“*Melt Volume Rate*”)

Esta técnica se utilizó con el fin de determinar el caudal volumétrico de fusión o MVR (220 °C y 10 Kg) de diferentes polímeros, es decir, se midió el flujo de un termoplástico fundido. Esta propiedad es definida por la Norma ISO 1133. El instrumento empleado fue Götfeat 011.5. Este valor es importante debido que a un mayor valor de MVR permite realizar el proceso de inyección en un periodo de tiempo más corto. En consecuencia, se obtienen más piezas por unidad de tiempo.

- Dureza

Se realizó la técnica de dureza por hendidura de bola para determinar la dureza de las muestras inyectadas. La norma utilizada fue la ISO 2039-1. El instrumento para medirlo fue: Zwick Roell H04.3106 E.

- Tenacidad o resistencia al impacto

Esta técnica se empleó para obtener la tenacidad o resistencia al impacto de diferentes productos. Se midió a 23 °C y -30 °C por los estándares: ISO 180 - 1A “*Izod Notched Impact*”

Strenght". Las diferentes probetas se realizaron con muescas en la zona intermedia (Figura 13). El instrumento usado fue Zwick Roell HIT 5-5P y Zwick Roell Notching Machine.

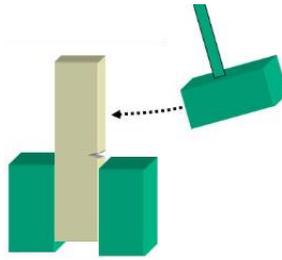


Figura 13. Ensayo de resistencia al impacto según ISO 180.

- Ensayos de tracción

El ensayo de tracción se realizó con una probeta de tipo halterio. Dicho ensayo consiste en una probeta la cual se somete a una tensión controlada por ambos extremos hasta que se produce la rotura de la misma. Las propiedades de tracción se ensayaron en un instrumento Zwick Roell Z010 la norma utilizada es la ISO 527-1, -2. Se determinaron las propiedades de módulo de tensión ("*Tensile modulus*"), elongación ("*Tensile strain at break*") y fuerza ("*Tensile stress at break*") de rotura, esfuerzo ("*Tensile stress at yield*") y elongación ("*Tensile strain at yield*") de tracción en el límite elástico.

- Resistencia en la intemperie o envejecimiento

Este ensayo consiste en someter a las probetas durante un largo periodo de tiempo (1000 horas) a condiciones extremas de luz Ultravioleta (UV), temperatura, agua (lluvia) y humedad para comprobar su resistencia en aplicaciones de exterior. Este análisis se realizó en un "Xenotest" Heraeus 150 mediante la ISO 4892-2 e ISO 105-B06. Se estudió la desviación en color y amarilleamiento de las probetas mediante espectrofotometría.

- Tensión superficial

La tensión superficial fue determinada mediante la ISO 8296. Este test consiste en la aplicación de una mezcla determinada con una brocha sobre la superficie del plástico y observar la interacción de ésta hasta observar una total humectabilidad sobre el plástico, es decir, el pequeño film se descompone en un tiempo inferior a dos segundos. La mezcla está compuesta de agua, éter mono etílico de etilenglicol, metanol y formamida en diferentes proporciones. Se usan las diferentes mezclas con un valor diferente de tensión superficial. La mezcla usada previamente a la que muestra total humectabilidad corresponde a la tensión superficial aproximada del plástico.

- Espectrofotometría

La espectrofotometría se realizó para medir el índice de amarilleamiento y la desviación de color de las probetas una vez inyectadas y una vez finalizados los tests de resistencia a la intemperie. Se usó un espectrofotómetro "Spectral Flash SF600 Plus".

- Análisis mecánico diferencial (DMA)

El análisis mediante DMA se realizó en un TA Instruments DMA Q800 equipado con Dewar de nitrógeno líquido con mordazas “3-point bending” y el modo “frequency sweep” con una longitud libre de 15 mm. El rango de temperaturas fue de un incremento de 3 °C/min desde -120 °C hasta 100 °C, a una frecuencia de 1 Hz y una deformación de 0,1 %, con una fuerza de precarga inicial de 0,01 N y un “force-track” de 150 %. Se usaron muestras prismáticas de 5 x 2.1 mm².

3.4.3.2 Inyección de probetas

Existen diferentes tipos de probetas utilizadas con el objetivo de estudiar las diferentes propiedades físicas. Se utilizó el tamaño de probeta 80x40x10 mm para obtener la mayoría de valores mecánicos. También se usaron probetas de tipo halterio donde las zonas anchas tienen las dimensiones de 32,5x20x4 mm y la zona estrecha con 105x10x4 mm para realizar los ensayos de tracción. Estas probetas fueron moldeadas por inyección utilizando una inyectora ARBURG All Rounder 270 S.

3.4.3.3 Propiedades del látex

- Espectroscopia infrarroja FT-IR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) utilizada en este proyecto utilizó el espectrofotómetro “IR Affinity Shimadzu”. Este instrumento permite la observación del IR y del ATR de diferentes compuestos para identificar los componentes principales en el espectro. En este caso se usó para determinar el ratio de acrilonitrilo, butadieno, estireno (ABS) y acrilato de *n*-butilo.^{[11][16]}

La espectroscopia infrarroja es una técnica en la que se obtiene información cualitativa. En este caso, se puede determinar también cuantitativamente la composición del ABS.^{[11][16]} G. Fischer et al demostraron que era posible la determinación cuantitativa del ABS mediante FTIR.^[26] Las calibraciones se desarrollaron mediante compuestos de ABS con composiciones conocidas o mezclas físicas de los diferentes polímeros poliestireno, poliacrilonitrilo y polibutadieno. Esta determinación está basada en las absorbancias 971 cm⁻¹ (polibutadieno enlace *trans*), 1602 cm⁻¹ (estireno) y 2242 cm⁻¹ (acrilonitrilo). Primero se usaron unas muestras conocidas donde se pudo deducir las constantes *K'* y *K''* donde *E* es la absorbancia.

$$\frac{E_{2242}}{E_{1602}} = K' \cdot \frac{A}{S} \qquad \frac{E_{971}}{E_{1602}} = K'' \cdot \frac{B}{S}$$

Posteriormente, se usaron las ecuaciones mostradas a continuación para las muestras de concentración desconocida.

$$A + B + S = 100\%$$

$$A = \frac{100}{\left(1 + \frac{E_{971}}{E_{2242}} \cdot \frac{K'}{K''} + \frac{E_{1602}}{E_{2242}} \cdot K'\right)} \qquad B = \frac{E_{971}}{E_{2242}} \cdot \frac{K'}{K''} \cdot A \qquad S = \frac{E_{1602}}{E_{2242}} \cdot K' \cdot A$$

- Cromatografía de gases

Resto de monómeros

El resto de monómeros se realizó con una disolución de dimetilsulfóxido como disolvente y un patrón interno de cumeno que se agitó junto la granza durante 5 horas. Posteriormente, se introdujo en un cromatógrafo de gases con un espacio en cabeza. Este análisis se realizó con un cromatógrafo 6890N y un espacio en cabeza 7697A de Hewlett Packard. En este análisis se determinan los monómeros debido a que son volátiles, a diferencia de los oligómeros del ABS.

Contenido en oligómeros (extraíbles)

Se realizó la disolución de la granza en diclorometano y un patrón interno de hexacosano durante 5 horas. Posteriormente, se realizó una cromatografía de gases con un cromatógrafo 6890N de Hewlett Packard y detector de ionización de llama FID.

- Resonancia magnética nuclear pulsada de baja frecuencia

Esta técnica es una técnica rápida y no destructiva para mirar diferentes propiedades de los látex como son la cantidad de sólidos y el grado de entrecruzamiento o contenido en gel. En este caso en concreto, se utilizó para medir el entrecruzamiento de las cadenas del polibutadieno. Para medir estos parámetros la técnica se centra en determinar los diferentes tiempos de relajación,^{[17] [18]} es decir, el conjunto de procesos por los que la magnetización nuclear recupera el equilibrio tras un pulso de un campo magnético externo. Esta relajación está determinada principalmente por dos valores:

a) El tiempo de relajación longitudinal, caracterizado por un tiempo T1, que es el tiempo de relajación spin-red. El mismo caracteriza el retorno de un sistema de espín nuclear excitado al equilibrio térmico.^[18]

b) El tiempo de relajación transversal, caracterizado por un tiempo T2, que es el tiempo de relajación spin-spin. Este valor determina cuánto tiempo se puede detectar una señal después de una excitación.^[18]

La difusión de espín es un proceso en el cual la magnetización se puede intercambiar espontáneamente entre los espines mediante el acoplamiento dipolar. Este proceso en núcleos ¹H tiende a acortar T2 para todos los núcleos en una muestra altamente entrecruzada, es decir, a mayor entrecruzamiento menor tiempo T2.^[18]

Este proceso se realizó con muestras a 40°C con una frecuencia de 20 MHz mediante un Minispec mq20 NMR - Polymer Research System (Bruker).

- Materia seca

Este ensayo se realizó en una estufa de vacío durante 30 minutos y a 150 °C. Se determinó la cantidad de materia seca posterior al secado del látex. Este análisis se realizó para determinar la cantidad de sólidos totales a estabilizar del látex.

- pH

Se midió el pH con un pH-metro de la firma CRISON, modelo GLP21 para mirar la basicidad de la emulsión, es decir, mirar la estabilidad de las micelas. También se mide el pH del agua de filtrado con el objetivo de observar que la cantidad de ácido acético (coagulante) sea la mínima necesaria durante la precipitación.

3.5 Bibliografía

- [1] C. S. Yen. **Mechanical, chemical and flammability properties of ABS/PVC blends**, Universiti Teknologi Malaysia, Master Thesis, 2015.
- [2] C. M. Fellows. **Mechanism and Kinetics**, *Polymer grafting and crosslinking*, John Wiley, pp. 65-92, 2003.
- [3] Polymat. **Emulsion Polymerization Processes**, San Sebastián, 2017.
- [4] General Electric Plastics. **Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) Polymers**, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley, pp. 414-438, 2001.
- [5] E. Immergut; E. Grulke. **Aldrich Catalog No. Z412473**, *Polymer Handbook 4th Edition*, New York, John Wiley, pp. II/2-69, 1999.
- [6] Sigma Aldrich. **Thermal Initiators: Decomposition rate and Half-Life** [En línea]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/General_Information/thermal_initiators.pdf?utm_source=redirect&utm_medium=promotional&utm_campaign=insite_thermal_initiators [Último acceso: 20 Diciembre 2017].
- [7] F. Abbasi; A. M. Agah; E. Mehravar. **Study on the Effective Process Parameters Influencing Styrene and Acrylonitrile Grafting onto Seeded Polybutadiene Latex**, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, pp. 1752-1761, 2011.
- [8] B. D. Gesner. **Graft Copolymerization : On the Structure of the Graft Phase and the Mechanism of Grafting Polybutadiene Rubber**, *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 38, nº 3, pp. 655-656, 1965.
- [9] K. Dinges; Schuster. **Neuere Erkenntnisse über den Aufbau der ABS-Kunststoffe**, *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 101, pp. 200-213, 1967.
- [10] P. A. Lovell; M. S. El-Aasser. **Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers**, England: John Wiley, 1997.
- [11] M. Adams. **Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers**, United Kingdom, Rapra Reports, pp. 3-5, 1993.
- [12] F. N. Kemmer. **Chapter 11: Emulsion Breaking**, *The Nalco Water Handbook*, Second Edition, McGraw Hill, pp. 11.1 - 11.6, 1988 .
- [13] H. L. Wang. **Method of ABS emulsion condensation powdering after graft**. CN1854162 (A), 2005.
- [14] M. Adams. **5.3 Structure and Property relationships**, *Acrylonitrile-Butadiene-Styrene*

- polymers*, United Kingdom, Rapra Reports, p. 12, 1993.
- [15] A. Chrisochoou; D. Dufor. **Styrenic Copolymers**, United Kingdom, Smithers Rapra Publishing, 2002.
- [16] R. Kuhn; H. G. Müller; G. Bayer; H. Krämer-Lucas; W. Kaiser; P. Orth; H. Eichenauer; K. H. Ott. **Characterization of bimodal bigraft ABS**, *Colloid & Polymer Science*, vol. 271, nº 142, p. 133, 1993.
- [17] B. J. Banaszak. **Process for producing thermoplastic polymer compositions with optimized degree of crosslinking**. WO2016150999A1, 2015.
- [18] J. López Valentín; J. Brasero Espada. **Caracterización de látex elastoméricos a través de rmn de bajo campo**. WO2013060914 A1, 2011.
- [19] J. Cha. **Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Resin**, *Engineering Plastics Handbook*, Dejon, McGraw-Hill, pp. 101-130, 2006.
- [20] J. Schellenberg; B. Hamann. **Graft copolymerization of styrene and acrylonitrile on to polybutadiene in the presence of n-butyl acrylate**, *Polymer*, vol. 33, nº 13, pp. 2802-2806, 1992.
- [21] E. S. Daniels; V. L. Dimonie; M. S. El-Aasser; J. W. Vanderhoff. **Preparation of ABS (Acrylonitrile/Butadiene/Styrene) Latexes Using Hydroperoxide Redox Initiators**, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 41, pp. 2463-2477, 1990.
- [22] Shimadzu. **VDA 277: Analysis of Volatile Contaminants from Polymers**. [En línea]. Available:https://www.shimadzu.eu/sites/default/files/vda_277-analysis_of_volatile_contaminants_from_polymers_sca_180_019.pdf [Último acceso: 08 11 2017].
- [23] Shimadzu. **Analysis of VOC and FOG emmissions from moulded components for automobiles according to VDA 278**, [En línea]. Available:
https://www.shimadzu.eu/sites/default/files/sca_280_081_analysis_of_voc_and_fog_according_to_vda278.pdf [Último acceso: 08 11 2017].
- [24] G. Li; S. L; J. Pang; Y. Bai; L. Zhang; J. Xu; X. Guo. **Preparation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Resin with High Performances by Bi-seeded Emulsion Grafting Copolymerization**, *Polymeric Material: Science and Engineering division (PMSE) Preprints*, 2012.
- [25] X.Y. Xu; X. F. Xu. **Mechanical Properties and Deformation Behaviors of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Under Izod Impact Test and Uniaxial Tension at Various Strain Rates**, *Polymer Engineering and Science*, vol. 51, nº 5, pp. 902-907, 2011.

-
- [26] G.Fischer; I. Lüderwald; P. Ottenbreitb., **Characterization of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymers by computer aided FT-IR spectroscopy**, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 149, pp. 179 - 187 , 1987.

CAPÍTULO 4

Síntesis de un biocomposite basado en ABS

4.1 Introducción

Los biocomposites, tal y como se ha comentado anteriormente en el apartado 1.1.4.1, son materiales compuestos que contienen una matriz polimérica proveniente del petróleo y uno o varios materiales de refuerzo de origen renovable.

En la actualidad, existen una gran variedad de fibras naturales, las cuales ofrecen diversas propiedades (Tabla 1); por ejemplo, el lino y el cáñamo ofrecen las mejores propiedades mecánicas tanto en tensión de rotura como de módulo de Young (resistencia a la deformación). Sin embargo, el factor principal para la selección de las fibras naturales es su disponibilidad en el continente en el que son usadas; por ejemplo, en Europa destaca el uso del lino, en cambio, en Asia destaca el uso del cáñamo, yute y sisal. ^[1] Las fibras de madera son de las más usadas debido a su amplia disponibilidad en el mercado a bajo coste y también, por su buen balance de propiedades; presentando una alta elongación a la rotura y valores de tensión de rotura y de módulo de Young altos.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de las diferentes fibras naturales y de la fibra de vidrio. ^[1]

Fibra	Densidad (g/cm ³)	Longitud (mm)	Elongación Rotura (%)	Tensión de Rotura (GPa)	Módulo de Young (GPa)
<i>Ramio</i>	1,5	900-1200	2,0-3,8	0,40-0,94	44-128
<i>Lino</i>	1,5	5-900	1,2-3,2	0,35-1,83	27-80
<i>Cáñamo</i>	1,5	5-55	1,6	0,55-1,11	58-70
<i>Yute</i>	1,3-1,5	1-120	1,5-1,8	0,39-0,80	10-55
<i>Sisal</i>	1,3-1,5	900	2,0-2,5	0,51-0,86	9-28
<i>Esparto</i>	1,4	350	1,5-2,4	0,19-0,31	18-25
<i>Algodón</i>	1,5-1,6	10-60	3,0-10,0	0,29-0,80	5-13
<i>Coco</i>	1,2	20-150	15,0-30,0	0,13-0,22	4-6
<i>Seda</i>	1,3	Continua	15,0-60,0	0,10-1,50	5-25
<i>Pluma</i>	0,9	10-30	6,9	0,10-0,20	3-10
<i>Madera</i>	1,3	38-152	13,2-35,0	0,05-0,32	2-5
<i>Vidrio</i>	2,5	Continua	2,5	2,00-3,00	70

Según la aplicación final y la matriz utilizada, se pueden obtener productos con una gran variedad de propiedades mecánicas. ^[2] A continuación, se muestran algunas propiedades mecánicas de los composites de fibra de madera con las matrices poliméricas más usadas (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades generales de tracción de los composites con fibra de madera más conocidos. ^[2]

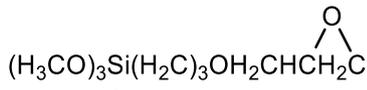
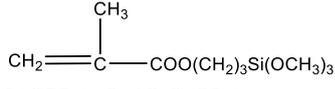
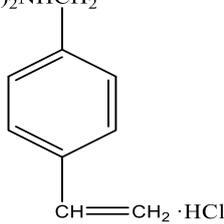
Propiedades	Polímeros	Contenido en fibra (% peso)					
		0	10 - 15	20 - 25	30 - 35	40	50
<i>Módulo de Young (GPa)</i>	PP	0,9 - 1,1	1,1 - 1,2	1,2 - 1,6	1,2 - 2,0	2,4	1,2 - 2,9
	PS	1,5 - 1,9	1,7 - 2,0	1,8 - 2,5	1,9 - 2,9	2,0 - 3,3	3,9
	HDPE	0,8 - 1,2	0,8 - 1,1	1,1 - 1,5	1,1 - 1,8	1,3 - 1,8	1,5 - 2,5
	LDPE	0,33	0,43	0,63	0,72	0,77	-
<i>Tensión de rotura (MPa)</i>	PP	27 - 34	23,5	23 - 25	16 - 21	20	12 - 27
	PS	40 - 42	35 - 36	35 - 36	33 - 34	29,9	-
	HDPE	25 - 29	24 - 27	19 - 25	18 - 27	15 - 20	19
	LDPE	11	13	12	11	11	-

Como puede verse en la Tabla 2, dichas fibras de madera se han utilizado mayormente con bases de polipropileno y polietileno; obteniendo productos con unas propiedades mecánicas medias, como el módulo de Young o la tensión de rotura, debido a que las características de estas matrices son mayoritariamente inferiores a la de los plásticos de ingeniería.^{[3] [4] [5] [6] [7]} Por este motivo, se observa la necesidad de trabajar con otros polímeros, como es el caso del ABS, a fin de lograr productos con unas mejores propiedades.

Con este objetivo, una vez escogidas la matriz y la fibra más adecuadas, se debe seleccionar un agente compatibilizador para reducir la tensión interfacial entre ambas. La reducción de dicha tensión es vital en la determinación de las propiedades mecánicas finales del composite, debido a que la tensión creada por un esfuerzo se transfiere entre la matriz y las fibras a través de la interfaz.^[8] Normalmente, esta interacción es débil cuando se trata de fibras naturales de origen vegetal, causada por el carácter hidrófilo de las mismas y el habitual carácter hidrofóbico de las matrices. Este hecho causa una baja resistencia a la humedad, originada por el gran número de hidroxilos libres en la fibra natural^[9] traduciéndose en una pérdida de propiedades a largo plazo.^{[1] [10]}

Existen varios compuestos para mejorar la tensión interfacial entre los refuerzos y los polímeros, creando enlaces con los hidroxilos reduciendo de esta forma la hidrofilia de las fibras naturales.^[11] En la Tabla 3, se muestran las familias de compatibilizadores más comunes:

Tabla 3. Diferentes familias de compatibilizadores para fibras naturales.^[11]

Estructura química	Aplicabilidad de polímeros
$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	Elastómeros, PE, UP, PP, EPDM EPR
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	EP
	Elastómeros, PC PVC, UR
	Poliésteres insaturados, PE, PP EPM
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Poliésteres insaturados, PA, PC, PUR
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2$	
	Todos
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	PS
$\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	EP PUR SBR EPDM
$\text{TiOC}_3\text{H}_7 \left[\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2 \right]_3$	Poliolefinas ABS PVC PUR STY Fenólicos

En el caso del ABS, algunos de los más conocidos son compuestos poliméricos con anhídridos maleicos o óxidos de titanio. ^[12] [8]

Otra función de los compatibilizadores, además de mejorar las propiedades del material final, es aumentar la dispersión de las fibras dentro de la matriz. Esta característica puede incrementarse también durante el procesado en la extrusora, donde se utiliza una gran fuerza de cizalla para mejorarla. La dispersión de las fibras de madera micronizadas es sencilla debido a su habitual pequeño tamaño, pero a medida que aumentamos éste, deviene un proceso más complicado.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Precedentes

A fin de mejorar los diversos aspectos comentados en el apartado anterior, se están realizando diferentes estudios sobre el uso de las fibras naturales con los plásticos de ingeniería. Por tanto, en el campo del ABS se pueden encontrar algunos avances como los que se presentan a continuación:

- La solicitud de patente china CN-A-102464850 ^[8] describe materiales de ABS reforzados con varias fibras naturales (fibra de bambú y sisal) en los que se investigó la influencia de tener como compatibilizador el copolímero de estireno con anhídrido maleico.
- La solicitud de patente china CN-A-103788566 ^[9] relata la síntesis de un composite de ABS reforzado con harina de madera y complejos de titanio con ligandos orgánicos tipo alcoxi, como agente compatibilizador. Se obtuvo un composite con una textura superficial rugosa.
- La solicitud de patente japonesa JP-A-H09143378 ^[13] explica la elaboración de un material compuesto formado por una resina termoplástica de ABS y una harina de madera, con un contenido en lignina igual o inferior al 25%. Dicho material es apto para aplicaciones de extrusión.
- La solicitud de patente china CN-A-102924940 ^[14] describe un material basado en una resina termoplástica, fibras de madera y un compatibilizador que contiene un anhídrido maleico. Este estudio contempla el uso de diversos antioxidantes, con el fin de mejorar los composites con fibra de madera para aplicaciones exteriores.

En todas estas publicaciones, se han podido encontrar diferentes tipos de limitaciones que se quieren solventar en la presente Tesis incluyendo productos con baja fluidez, piezas antiestéticas, coloración mediante tratamientos posteriores en piezas y difícil procesado, requiriendo técnicas de moldeo por compresión debido a las limitaciones del material.

El punto de partida para esta línea de investigación fue un Trabajo de Final de Máster desarrollado en la propia empresa. ^[15] En dicho trabajo, se llevó a cabo un estudio sobre el desarrollo de composites de ABS junto a dos tipos de fibras: celulosa micronizada y fibra de madera.

En este estudio se había realizado un primer set de ensayos a fin de estudiar con qué tipo de fibra se podía trabajar, es decir, porcentaje y naturaleza de la misma. Las conclusiones obtenidas fueron que ambas fibras eran aptas para obtener un material compuesto de ABS y que el copolímero de estireno y anhídrido maleico (del acrónimo en inglés SMA) era un buen compatibilizador para los diferentes tipos de fibra. En consecuencia, se eligieron las fibras de madera, debido a que tenían una mejor procesabilidad y balance de propiedades. También se determinó que rangos aproximados o superiores al 20% de fibra eran necesarios a fin de obtener una buena rigidez (valores de módulo de Young adecuados).

También cabe resaltar que los productos que se habían obtenido, usando ambas fibras, tenían un pobre acabado superficial tanto por la coloración como por las marcas de flujo que se observaban en la superficie, indicando las direcciones o flujos de los materiales fundidos dentro de la pieza final debido a las diferencias de viscosidad entre fibra y resina.

4.2.2 Ensayos para la optimización del proceso antes del escalado industrial

A continuación, se realizaron diversos estudios con el objetivo de determinar la formulación final del composite. Se llevó a cabo el estudio de las principales materias primas para obtener unas propiedades mecánicas óptimas y de la compatibilización de la fibra con el resto de material. Finalmente, se estudiaron varios suministradores de materias primas con el propósito de observar su posible industrialización.

4.2.2.1 Mejora de la formulación

En este apartado, se optimizó la fórmula a fin de obtener un producto procesable por tecnología de inyección y con mejores valores mecánicos y térmicos. Con este propósito, partiendo de los precedentes comentados en el punto anterior, se fijó utilizar un 20% de fibra y a continuación, se llevaron a cabo diferentes ensayos (Tabla 4) variando la cantidad de polibutadieno y de copolímero SAN para mejorar la tenacidad y la fluidez o MVR (acrónimo inglés de “*melt volume rate*”), respectivamente.

Tabla 4. Formulación ensayos para la optimización de los valores mecánicos.

Materias primas (% en peso)	1	2	3	4
ABS inj. 1	22,84	22,84	24,84	27,84
SAN 1	48,54	47,44	45,44	42,44
Fibra de madera	22,02	22,02	22,02	22,02
Compatibilizador 1	2,22	3,00	3,00	3,00
Aditivos	2,18	2,48	2,48	2,48
TiO₂	2,22	2,22	2,22	2,22
Propiedades mecánicas				
Tensión rotura; ISO-527-1,2; MPa	50,9	50,7	51,8	51,4
Tenacidad IZOD; ISO 180-1A; KJ/m²	3,5 ± 2,5	4,3 ± 0,8	4,5 ± 1,0	6,5 ± 0,7
VICAT B50 (50 °C/h); ISO 306° C	101,2	98,0	99,8	100,4
Fluidez (220 °C/10 Kg); ISO 1113; cm³/10 min	13,5	6,3	6,7	7,1

Los resultados mostrados en la Tabla 4 reflejan la necesidad del uso del compatibilizador y la importancia de la cantidad de éste. Los ensayos 1 y 2 muestran que una cantidad de un 3% es suficiente para reducir la desviación estándar significativamente en los ensayos de tenacidad, indicando una buena dispersión; en contrapartida, se percibe un incremento de la viscosidad. Estos parámetros se analizarán en más profundidad en el apartado 4.2.2.2.2. Por este motivo, se decidió trabajar a partir del ensayo 2 y centrarse en el estudio de la cantidad de polibutadieno.

Los resultados mostrados en los ensayos 2, 3 y 4 confirman la teoría que una mayor cantidad de polibutadieno ofrece una mayor resistencia al impacto o tenacidad. En este caso, se puede determinar que las pequeñas variaciones en la cantidad de polibutadieno no tienen un efecto sobre la fluidez del material, contrariamente a lo esperado. El ensayo con un mejor balance de propiedades mecánicas y térmicas fue el ensayo 4.

Usando este ensayo como referencia se adaptó esta formulación a fin de obtener un producto con un contenido del 30% de fibra de madera (Tabla 5). Para este propósito se debe aumentar la cantidad de copolímero SAN, y por consiguiente, la fluidez, ya que una mayor cantidad de fibra causa el efecto contrario. Pese a esto, se obtuvo un valor de fluidez bajo.

Tabla 5. Ensayos con un 30% de fibra de madera.

Materias primas (% en peso)	5	6
ABS inj. 1	20,80	23,00
SAN 1	44,21	41,35
Fibra de madera	30,00	30,00
Compatibilizador 1	3,00	3,00
Aditivos	2,96	2,65
Propiedades mecánicas		
Tensión rotura; ISO-527-1,2; MPa	56,6	58,34
Tenacidad IZOD; ISO 180-1A; KJ/m²	4,0	5,5
Temp. reblandecimiento B50 (50 °C/h); ISO 306^º C	100,2	101,0
Fluidez (220 °C/10 Kg); ISO 1113; cm³/10 min	4,5	4,0

Los resultados muestran que el ensayo 6 contiene unas propiedades de fluidez y tenacidad más balanceadas, por este motivo fue escogido como el mejor ensayo.

En conclusión, las formulaciones escogidas fueron la 4, para los materiales compuestos con un contenido de fibra del 22%, y la 6, para los que contienen un 30%.

4.2.2.2 Optimización del compatibilizador

4.2.2.2.1 Tipo de compatibilizador

El compatibilizador es uno de los compuestos más importantes para los composites formados por fibras naturales y termoplásticos, ya que es el responsable de la dispersión de la fibra y de su integración en la matriz polimérica, como se ha explicado en el apartado 4.1. El mismo también tiene una gran influencia en las propiedades de los composites, como se ha observado en los ensayos 1 y 2.

Es conocido el uso de diferentes copolímeros con anhídridos maleicos como compatibilizadores para materiales reforzados con fibras.^[8] En este caso, el copolímero de estireno y anhídrido maleico empleado (SMA) contribuye a mejorar la compatibilidad entre el ABS y las fibras de madera mediante dos mecanismos. Por una parte, los grupos anhídrido

reaccionan con los hidroxilos de las fibras de celulosa originando uniones covalentes a través de ésteres, y, por otra parte, los anillos aromáticos interaccionan con sus equivalentes en la matriz de SAN, mediante interacciones no covalentes entre los electrones π (“ π stacking”).

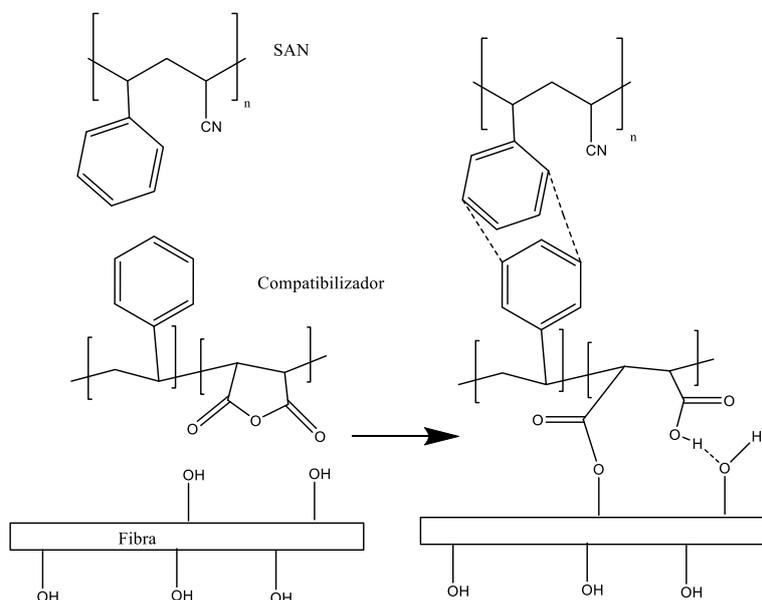


Figura 1. Reacción de compatibilización del SMA con la matriz de SAN del ABS y la fibra.

Se realizó un estudio con varios compatibilizadores (apartado 4.4.1.4): los ensayos 4 y 7 usan como compatibilizador un copolímero SMA, con pequeñas diferencias de contenido de unidades de anhídrido; en los ensayos 8 y 9 se utiliza un copolímero de estireno, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleimida, con cantidades variables de estos dos últimos monómeros.

Tabla 6. Ensayos con diferentes tipos de compatibilizadores.

Materias primas (% en peso)	% anhídrido	% imida	7	8	9	4
ABS inj. 1			27,84	27,84	27,84	27,84
SAN 1			42,44	42,44	42,44	42,44
Fibra de madera			22,02	22,02	22,02	22,02
Compatibilizador 1	23	-	-	-	-	3,00
Compatibilizador 2	26	-	3,00	-	-	-
Compatibilizador 3	10	18	-	3,00	-	-
Compatibilizador 4	07	21	-	-	3,00	-
Aditivos			2,48	2,48	2,48	2,48
TiO₂			2,22	2,22	2,22	2,22
Propiedades mecánicas						
Tensión rotura; ISO-527-1,2; MPa			49,1	49,0	48,4	51,4
Tenacidad IZOD; ISO 180-1A; KJ/m²			3,8	3,6	4,0	6,5
Temp. reblandecimiento B50 (50 °C/h); ISO 306; °C			103,8	103,3	102	100,4
Fluidez (220 °C/10 Kg); ISO 1113; cm³/10 min			9,5	8,5	5,0	7,1

Los resultados mostrados en la Tabla 6, confirman que el compatibilizador empleado inicialmente (ensayo 4) es el más adecuado para su uso con este composite. Teóricamente, el compatibilizador 2 tendría una mayor reactividad, ya que contiene una mayor proporción en anhídrido comparado con el compatibilizador 1.

Las formulaciones 8 y 9, que contienen un compatibilizador con un contenido de grupos imida, deberían ofrecer una resistencia a la temperatura superior (temperatura de reblandecimiento) debido a la presencia de estos compuestos,^[16] pero obtienen valores más bajos de impacto y de resistencia a la tracción, es decir, peor compatibilización. No se consideró la utilización de mayores concentraciones de compatibilizador debido a que el producto final se encarecería demasiado para ser comercializado.

Observando los valores mecánicos de la Tabla 6, se podría deducir que debido a la presencia del compatibilizador y la mejora de propiedades mecánicas causadas por ello, hay una buena compatibilización.^[17] Con el fin de comprobar estos datos, se realizaron diferentes análisis SEM (acrónimo en inglés de “*Scanning Electronic Microscopy*”; Microscópico electrónico de barrido) para observar la compatibilización entre las fibras y la matriz (Figura 2).

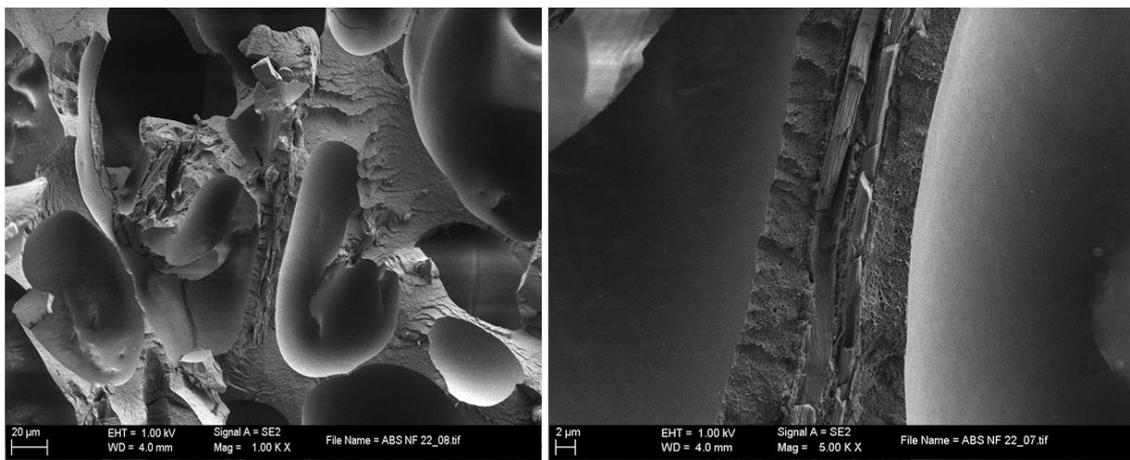


Figura 2. A) Visión general del ABS/NF B) Ampliación de la zona de rotura.

La Figura 2A muestra una visión general de un grano de ABS con fibras; se observa una buena dispersión de fibras dentro de la matriz de ABS, esto se puede visualizar igualmente en las piezas inyectadas de este material debido al tamaño de las fibras (2 mm aproximadamente).

En la Figura 2B, una ampliación de una de las regiones de la Figura A, puede observarse como en la zona donde ha tenido lugar una rotura aparecen fragmentos de fibras, no habiéndose producido un desprendimiento total de dichas fibras de la matriz de ABS, en cuyo caso se hubieran podido ver los correspondientes huecos. Es decir, el compatibilizador ha realizado de forma efectiva su función. Si se observaran huecos entre la fibra y la matriz serían significativos de una mala compatibilización, debido a una débil interacción entre compatibilizador, matriz y refuerzo o fibra.^[17]

4.2.2.2.2 Cantidad de compatibilizador

Una vez seleccionado para este material el compatibilizador óptimo, se procedió al estudio de la cantidad necesaria de éste. Previamente, en los ensayos 1 y 2 ya se había observado la influencia de dicha cantidad en los valores de tenacidad (desviación estándar) y el respectivo aumento de la viscosidad.

La fórmula óptima hasta el momento contenía un 3% del compatibilizador 1 (SMA). Pese a que posteriormente se ha observado que la compatibilización era buena, mediante la microscopia SEM, y un considerable aumento de las propiedades mecánicas, se realizaron diferentes ensayos para optimizar el contenido de compatibilizador (Tabla 7).

Los resultados observados en la Tabla 7 muestran que, a medida que se aumenta la cantidad de compatibilizador, tienen lugar cambios en el valor y la desviación estándar de la tenacidad, la resistencia térmica y la fluidez del material final. Así, se observa en los ensayos 10 y 11 una notable reducción de la desviación estándar en el valor de la tenacidad, pero acompañado de una disminución de dicho valor, así como en la fluidez del material obtenido. Esta pérdida de la tenacidad puede ser causada por el hecho de que una gran cantidad de estos compatibilizadores haga aumentar la rigidez del polímero. ^[18]

Tabla 7. Ensayos para optimizar la cantidad de compatibilizador.

Materias primas (% en peso)	4	10	11
ABS inj. 1	27,84	27,84	25,73
SAN 1	42,44	40,44	38,80
Fibra de madera	22,02	22,02	22,00
Compatibilizador 1	3,00	5,00	7,97
Aditivos	2,48	2,48	3,38
TiO₂	2,22	2,22	2,22
Propiedades mecánicas			
Tensión rotura; ISO-527-1,2; MPa	51,4	50,2	52,2
Tenacidad IZOD; ISO 180-1A; KJ/m²	6,5±1,0	3,7 ± 0,0	3,7 ± 0,2
Temp. reblandecimiento B50 (50 °C/h); ISO 306; °C	100,4	103,3	105,8
Fluidez (220 °C/10 Kg); ISO 1113; cm³/10 min	7,1	5,8	6,0

En conclusión, observando los resultados se puede deducir que la mejor composición es la del ensayo 4 debido al balance de fluidez y tenacidad del material obtenido. No obstante, se observa una gran dispersión de los resultados (desviación estándar), mucho más grande que en los ensayos 10 y 11; por este motivo se eligió usar un contenido más alto de compatibilizador (3,5 % en peso) en la etapa de escalado industrial, a fin de solventar posibles problemas de homogeneización causados por el cambio de extrusora.

4.2.3 Optimización de la fórmula en el sector industrial

Con el objetivo de poder conseguir con éxito el escalado industrial del proceso de obtención de un material compuesto como el ABS, resulta de gran importancia realizar un estudio previo mediante el cual pueda determinarse la influencia de utilizar materias primas con características distintas a las usadas de manera estándar. De esta manera, por una parte se explora la viabilidad del proceso con posibles materias primas alternativas que puedan suplir a las seleccionadas en caso de problemas de suministro y, por otra parte, se estudian y delimitan los márgenes de aplicabilidad del proceso establecido, requerimiento necesario para plantear su posible patentabilidad.

En este caso, se estudió la influencia en el material final de las características de dos materias primas avanzadas, como son el copolímero SAN y el ABS injertado empleados. En el caso de utilizar un ABS de injerto obtenido por emulsión, que necesita ser integrado en una matriz de SAN, se estudió tanto la influencia del valor del peso molecular medio de dicho copolímero SAN empleado, como de la distribución de tamaños de partícula del ABS de injerto usado. Por otra parte, también se quiso analizar el efecto de utilizar, para el material compuesto final, un ABS de injerto obtenido en masa, que ya se encuentra disperso en una matriz de SAN.

4.2.3.1 Influencia del peso molecular del copolímero SAN

Como se ha comentado con anterioridad, en el caso de usar un ABS de injerto obtenido por emulsión, se quiso estudiar la influencia del valor de peso molecular medio del copolímero SAN en el cual ha de integrarse. Con este propósito, se realizaron distintos ensayos (Tabla 8) en los que se utilizaron copolímeros SAN suministrados por la propia empresa de peso molecular mayor (145.000 y 190.000 g/mol, ensayos 13 y 12 respectivamente) que el habitualmente empleado (120.000 g/mol, ensayo 4).

Tabla 8. Ensayos con copolímeros de SAN con diferentes pesos moleculares.

Materias primas (% en peso)	12	4	13
<i>ABS inj.1</i>	31,84	27,84	22,50
<i>SAN 1</i>	-	42,44	-
<i>SAN 2</i>	-	-	52,50
<i>SAN 3</i>	49,66	-	-
<i>Fibra de madera</i>	10,00	22,02	20,00
<i>Compatibilizador 1</i>	3,00	3,00	3,00
<i>Aditivos</i>	5,50	2,48	2,00
<i>TiO₂</i>	-	2,22	-
Propiedades mecánicas			
<i>Tensión rotura; ISO-527-1,2; MPa</i>	36,9	51,4	50,2
<i>Tenacidad IZOD; ISO 180-1A; KJ/m²</i>	5,0	6,5	3,9
<i>Temp. reblandecimiento B50 (50 °C/h); ISO 306; °C</i>	102,4	100,4	97,5
<i>Fluidez (220 °C/10 Kg); ISO 1113; cm³/10 min</i>	2,2	7,1	2,2

A medida que se utilizó un copolímero SAN de peso molecular superior, se rebajó también el porcentaje de fibra de madera añadida, con el fin de compensar las previsibles pérdidas de fluidez en los materiales finales obtenidos. Así, en el ensayo 12 con un copolímero SAN de 145.000 g/mol se disminuyó la cantidad de fibra del 22 al 20%, llegando a rebajar esta cifra hasta un 10% cuando el copolímero SAN usado fue de 190.000 g/mol. Como puede observarse, en ambas pruebas se obtuvo un material compuesto final con unos valores de fluidez en torno a los 2 cm³/10 minutos, muy alejados tanto del obtenido en el experimento 4 (7,1 cm³/10 min.), como del mínimo necesario, a fin de ser usado en una inyectora (valores por encima de 3,5 cm³/10 min.).

Por lo tanto, en este apartado se concluyó que para la obtención del material compuesto final con fibras de madera resulta indispensable el uso de un SAN de bajo peso molecular, tal como el utilizado en el ensayo de referencia 4.

4.2.3.2 Influencia de la distribución de tamaños de partícula del ABS de injerto utilizado o de que éste sea obtenido en masa.

Siguiendo en el caso de utilizar un ABS de injerto obtenido por emulsión, se quiso comprobar también la influencia de su distribución de tamaños de partícula en las propiedades del material compuesto final. Con este fin, se llevaron a cabo distintas pruebas (Tabla 9) en las que se utilizaron ABS de injerto con diversas características distintas al usado en el ensayo 4 de referencia (distribución de los tamaños de partícula trimodal con un contenido de polibutadieno del 52-54%). Así, en la prueba 14, se empleó un ABS de injerto con una distribución de tamaños de partícula también trimodal, pero con un contenido algo mayor (54-58%) del polibutadieno. En los ensayos 15 y 16, se empleó un ABS de injerto con una distribución de tamaños de partícula monomodal y un contenido de polibutadieno del 57-60% junto a distintos tipos de fibras de madera.

Por otra parte, también se quiso analizar el efecto de usar para el material compuesto final un ABS de injerto obtenido en masa, que ya se encuentra disperso en una matriz de SAN (Tabla 9, ensayo 17).

Tabla 9. Ensayos para estudiar el uso de diferentes injertos de ABS.

Materias primas (% en peso)	14	15	16	17	4
ABS emulsión a					27,84
ABS emulsión b	26,00				
ABS emulsión c		23,34	18,00		
ABS masa				65,50	
SAN 1	44,76	46,94	46,10		42,44
Fibra de madera	22,02	22,02		25,00	
Fibra de madera negra			30,00		22,02
Compatibilizador 1	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Aditivos	2,80	2,48	2,90	1,00	2,48
TiO₂	1,42	2,22	-	5,5	2,22

Propiedades mecánicas

Tensión rotura; ISO-527-1,2; MPa	47,05	46,9	55,1	43,7	51,42
Tenacidad IZOD; ISO 180-1A; KJ/m²	3,7	3,6	3,2	1,8	6,5
Temp. reblandecimiento B50 (50 °C/h); ISO 306; °C	102,6	101,9	102,1	104,5	100,4
Fluidez (220 °C/10 Kg); ISO 1113; cm³/10 min	7,35	10,2	5,93	0,5	7,08

a ABS de injerto trimodal con un 52-54% de polibutadieno.

b ABS de injerto trimodal con un 54-58% de polibutadieno.

c ABS de injerto monomodal con un 57-60% de polibutadieno.

Los resultados mostrados en la Tabla 9 demuestran que otros ABS son aptos para la producción del material compuesto obteniendo una fluidez óptima, incluso superior a la obtenida con el ensayo 4. Sin embargo, se observa una reducción general de la tenacidad de estos materiales; únicamente el caso del ensayo 15 realizado con un ABS de injerto monomodal podría resultar de interés debido a la alta fluidez obtenida.

Por otro lado, se puede concluir que el ABS obtenido por polimerización en masa no sería apto como materia prima para sustituir el ABS de injerto obtenido por polimerización, ya que los valores de tenacidad y de fluidez obtenidos son muy bajos.

En conclusión, se puede deducir que el ABS obtenido por polimerización en masa no es apto para la producción del composite y en el caso de los ABS obtenidos por polimerización en emulsión, se observa que el ABS monomodal es una materia prima apta para la sustitución del “ABS en emulsión a” después de la optimización de la fórmula.

4.2.4 Aplicabilidad industrial

Una vez se ha obtenido un material o composite con unas características mecánicas y químicas adecuadas para su industrialización, se debe profundizar en el estudio de las propiedades que lo pueden diferenciar de otros productos ya comerciales, y, estudiar así, posibles nichos de mercado.

4.2.4.1 Estudio de fluidez

En este punto, se estudió el comportamiento de este material y otros desarrollados para aplicaciones de inyección, junto con materiales de referencia como el ABS cargado con fibras de vidrio y un ABS de baja fluidez (de control). No obstante, cabe señalar que, aunque tanto el ABS de control utilizado como las muestras obtenidas de ABS cargado con fibras presentan baja fluidez, se trata de materiales con posibles comportamientos muy distintos. En el caso del ABS de control, el material está únicamente influenciado por la cantidad de ABS de injerto y se usa SAN de baja fluidez; en cambio, en el del composite desarrollado está influenciado por la fibra usada, el ABS de injerto y el hecho de que el copolímero SAN utilizado tiene una gran fluidez.

Una forma de poder estudiar el comportamiento de diferentes ABS frente al proceso en inyección es observarlo mediante el ensayo llamado “*spiral flow*” o flujo en espiral. Este ensayo se lleva a cabo inyectando diversos materiales en las mismas condiciones en un molde

en forma de espiral con varias marcas, lo que permite establecer una comparativa entre los materiales utilizados (Figura 3).



Figura 3. Pruebas de flujo en espiral: 1- ABS de control. 2- ABS reforzado con fibra de vidrio.
3- Ensayo 4. 4- ABS reforzado con un 30% de fibras de madera.

Tabla 10. Valores de viscosidad de diferentes materiales cargados.

Material	Fluidez (ISO 1133)	Flujo en espiral
ABS (de control)	4,0 cm ³ /10'	38,0 cm
ABS (17% fibra de vidrio)	1,0 cm ³ /10'	47,0 cm
ABS (22% Fibra de madera + 2% TiO₂)	7,8 cm ³ /10'	43,5 cm
ABS (30% Fibra de madera)	5,2 cm ³ /10'	40,0 cm

Los resultados mostrados en la Tabla 10 revelan que el ABS de control presenta unos valores de fluidez medios en comparación con los otros materiales; sin embargo, en el ensayo de flujo en espiral se puede observar una ventaja de los materiales reforzados sobre éste, como puede deducirse por las mayores distancias recorridas por el polímero. En cambio, los materiales cargados con fibras naturales no muestran ninguna ventaja sobre los materiales reforzados con fibras de vidrio.

La diferencia observada entre el ABS de control y el resto de materiales es causada, principalmente, por el peso molecular del copolímero de SAN utilizado. En el caso ABS de control se usa un SAN de alto peso molecular juntamente a un alto contenido de ABS de injerto. En cambio, los materiales compuestos contienen un copolímero SAN de bajo peso molecular. Dicho SAN se utiliza para facilitar la dispersión de éstos en un espacio breve de tiempo, evitando así su degradación durante el procesado; este factor juntamente con la cantidad de fibra influye en la fluidez de éstos.

Dichos factores no se pudieron observar en los ensayos de fluidez según la ISO 1133, probablemente por la pequeña boquilla donde se lleva a cabo el ensayo y la cantidad de material usado; en cambio, en la prueba de flujo en espiral se reproducen las condiciones reales de inyección de un material.

4.2.4.2 Estudio de inyección

Una vez observada la capacidad de los materiales obtenidos para ser utilizados a través del procesado por inyección, se abordaron los diversos problemas observados durante este proceso.

En un principio, se obtenían piezas inyectadas con varias marcas (Figura 4.a). Se consideró que dichas marcas podían aparecer debido a la presencia de agua, ya que, pese a disminuir la hidrofilia de la fibra con la compatibilización, estos materiales siguieron mostrando dicho comportamiento. Después de hacer diferentes pruebas se concluyó que eran marcas de flujo por la disparidad de fluidez del material.

Se llevó a cabo un estudio con el propósito de mejorar esta característica mediante la modificación de los diversos parámetros de inyección. Los primeros materiales inyectados (Figura 4.a) se realizaron con una velocidad media de inyección y una baja post-presión. Una vez efectuado dicho estudio (Figura 4.b), se observó que, del mismo modo que en los materiales cargados con fibra de vidrio, en este caso también se tenía que realizar una inyección del material a alta velocidad a fin de mejorar el aspecto visual de éstos. Además, también son necesarias presiones altas a causa de la dureza del material (valores altos de módulo de Young), concretamente alta presión de inyección y baja post-presión. El aspecto visual de las piezas inyectadas mostraron una gran mejora; pese a todo, aún se observaban algunas marcas de flujo.

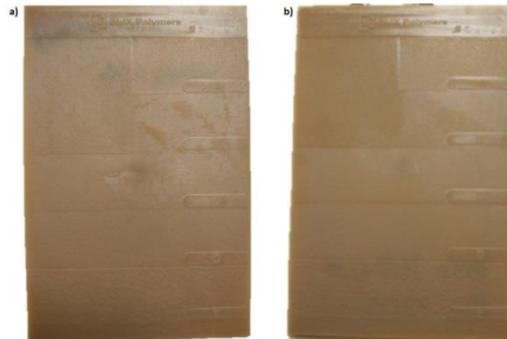


Figura 4. Mejoras de inyección en piezas del composite.

También se llevaron a cabo diversas pruebas con distintas temperaturas de inyección y de molde. Este aspecto es muy crítico debido a la degradabilidad de las fibras, tal y como se explicó en el apartado 1.1.4.1. Se llegó a la conclusión que el margen de temperaturas de inyección óptimas se encuentra entre 195-225 °C, ya que el material no muestra resistencia al ser inyectado ni quemaduras debido a las altas temperaturas.

Finalmente, se intentó mejorar el aspecto visual añadiendo un agente mateante o espesante; estos agentes ofrecen una reducción en el brillo pero también cambios en las propiedades reológicas de los materiales. En este caso, se utilizó el óxido de titanio y se observó que provocaba una homogeneización del flujo de los componentes del producto. Se llevaron a cabo pruebas con varios compuestos inorgánicos observando que la adición de éstos en el composite provocaba una homogeneización del flujo de los componentes del producto, evitando así, las marcas observadas en la superficie del mismo. Además, también ofrecen una leve coloración a la base del material, permitiendo añadir otros pigmentos o colorantes para obtener materiales de diferentes colores. Se realizaron diversas pruebas con cargas inorgánicas:

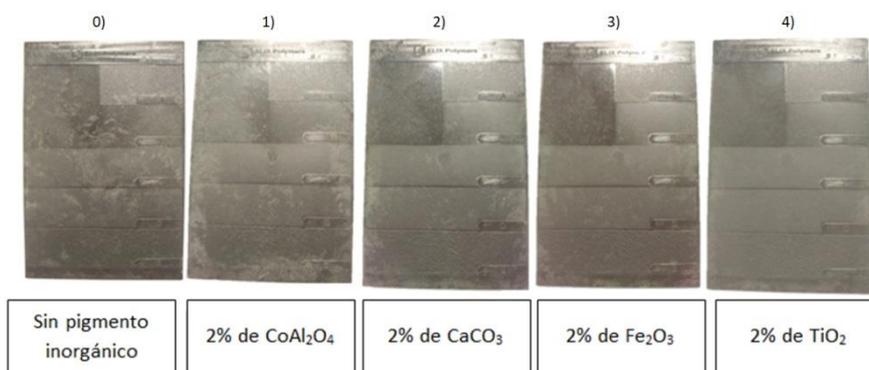


Figura 5. Plaquetas de ABS con fibras de madera inyectadas con diferentes cargas inorgánicas.

En concreto, se concluyó que el carbonato cálcico (ensayo 2) y los óxidos de hierro (ensayo 3) ejercían la misma función dentro de la matriz de ABS, aunque el óxido de titanio (ensayo 4) tenía un mayor efecto que las demás cargas inorgánicas.

Además, se realizaron diferentes pruebas de coloración, sobre una matriz del ensayo 4 cargado con óxido de titanio, con el propósito de observar el posible potencial comercial del producto y poder contar con materiales que mostrar a los posibles clientes, y empezar así a crear posibles nichos comerciales. A continuación se muestran algunos ejemplos:

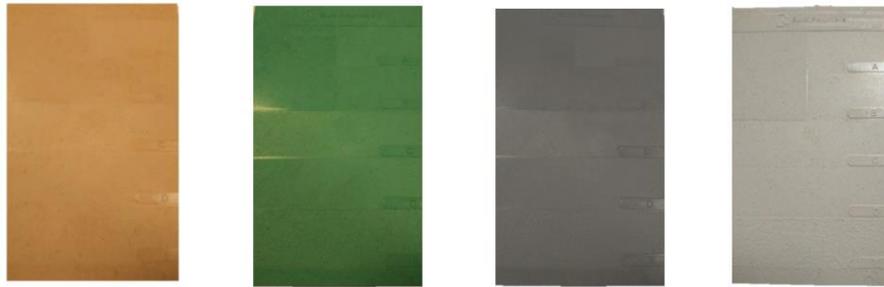


Figura 6. Diferentes plaquetas de colores de ABS con fibras de madera.

Como se observa en las figuras anteriores, el material obtiene una coloración en una sola etapa, es decir sin post-tratamientos, cosa que no se había observado en el estado del arte.^[5]
[6] [7] [8] [12] [19] [20] Las piezas inyectadas muestran una coloración homogénea y no se observan marcas de flujo.

4.2.4.3 Aplicaciones

En los apartados anteriores se han solventado varias problemáticas encontradas con el material compuesto formado por fibras de madera y ABS. En éste, se estudian los múltiples ámbitos de uso para dicho material sacando partido de las características explicadas. Resaltar que así, se adquirieron conocimientos sobre su procesado durante el proceso de optimización de su obtención. Estos materiales, a diferencia del ABS común, se deben inyectar con una boquilla de inyección más grande y un molde con un punto de inyección situado en una parte desechable con el fin de evitar los diferentes tipos de complicaciones. Por estos motivos, se efectuaron pruebas industriales para diversas aplicaciones.

Primero, se realizó una inyección siguiendo las pautas comentadas anteriormente en una inyectora industrial de piezas de automoción. Se utilizó un molde de un frontal de coche con paredes muy finas y formas complejas; dicho molde es muy complicado para materiales con baja fluidez. Habitualmente, es usado con materiales muy fluidos dado que las paredes son muy finas y el material debe fluir rápidamente a través de ellas. Los resultados fueron óptimos obteniendo una pieza homogénea (Figura 7).



Figura 7. Frontal de coche inyectado industrialmente con el material compuesto de ABS desarrollado.

Posteriormente, se realizaron diferentes pruebas mediante un proceso de extrusión industrial para impresión en 3D. En este caso, se utilizaba el grano directamente, y no un hilo, como se trabaja en la forma más conocida de impresión 3D, la técnica FDM (acrónimo en inglés de “*Fused Deposition Molding*”). El grano se fundía mediante extrusión y un brazo móvil depositaba el hilo de material capa a capa siguiendo la tecnología FDM. Se produjeron diversas piezas como puede observarse en la Figura 8:



Figura 8. Diferentes piezas inyectadas mediante extrusión en impresión 3D con el material compuesto de ABS desarrollado.

Tal como se observa en la figura anterior, el material se procesó perfectamente obteniendo piezas coloreadas con un acabado superficial estéticamente perfecto. En ningún caso se observó una mala adhesión entre capas o levantamiento de las esquinas debido a la contracción térmica. Éstos son problemas comunes en la impresión 3D del ABS como se comenta en el apartado 5.1.4. ^{[21] [22]}

De esta forma, se ha demostrado que el composite es apto tanto para procesos de inyección como de extrusión. El material puede ser utilizado en moldes complejos, en impresión 3D, en procesos de extrusión y en el contexto de diversas aplicaciones.

4.2.4.4 Certificación

Otra ventaja competitiva respecto otros materiales comunes es el origen de las fibras de madera usadas, ya que le pueden otorgar un certificado de contenido de materia prima renovable. Por este motivo, se realizaron pruebas a fin de conocer la cantidad de carbono proveniente de materia orgánica sobre el total de carbono del material. De esta forma, se podrá analizar la posibilidad de solicitar un certificado europeo llamado “*ECO-label Certificate*” ^[23] que se otorga a productos con una reducción en el impacto medioambiental.

La cantidad total de carbono del material se determina por una combustión a 900 °C durante 4 horas. La relación isotópica de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ y también de $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ se determina por espectrometría de masas con acelerador bajo la normativa ASTM D6866. ^[24]

Las pruebas se llevaron a cabo con el producto que contiene un 22% de fibra de madera (ensayo 4); lamentablemente no se consiguió el mínimo requerido (20% C orgánico) para obtener este certificado. Se obtuvo un 17 % de carbono de origen biológico sobre el total de carbono.

4.2.4.5 Escalado industrial

Una de las etapas más complejas e importantes para conseguir lanzar un nuevo material al mercado es la etapa de escalado industrial. Esta etapa es crucial debido a que se utilizan varias extrusoras con distintos tipos y tamaños de husillo. Por tanto, al tratarse de extrusoras más grandes, los materiales reciben mayores presiones, cizalla y también un mayor tiempo de residencia, el cual puede causar una mayor degradación del material.

En este caso, se trata de un proceso aún más complejo debido a que los composites necesitan un procesado técnico y diferente al común para los ABS. Además, ha de optimizarse la dispersión de la fibra dentro del composite y aprovechar al máximo las propiedades de éste evitando su degradación. A fin de efectuar este escalado, es necesario una extrusora de doble husillo con una dosificación lateral apta para fibras naturales y, de esta forma, reducir el tiempo de residencia de la fibra dentro de la extrusora asegurando su dispersión y compatibilización. Los ensayos realizados con el propósito de optimizar el material compuesto se desarrollaron en una pequeña extrusora de 15 Kg/h con una configuración específica del husillo. La empresa ELIX Polymers no dispone de un sistema tan complejo para su producción a escala industrial, por lo que se llevó a cabo una búsqueda exhaustiva de posibles colaboradores a fin de realizar dicho escalado industrial.

En la primera etapa se realizaron ensayos a baja producción, en una gran extrusora (100 – 500 Kg/h), con el fin de observar posibles problemáticas. En este caso, se llevaron a cabo dichos ensayos observándose algunos contratiempos adicionales causados por la calidad superficial del grano obtenido. Posteriormente, se detectó la necesidad de utilizar un granulador con corte bajo agua ^[25] y, de esta forma, asegurar la homogeneidad y calidad final de la granza.

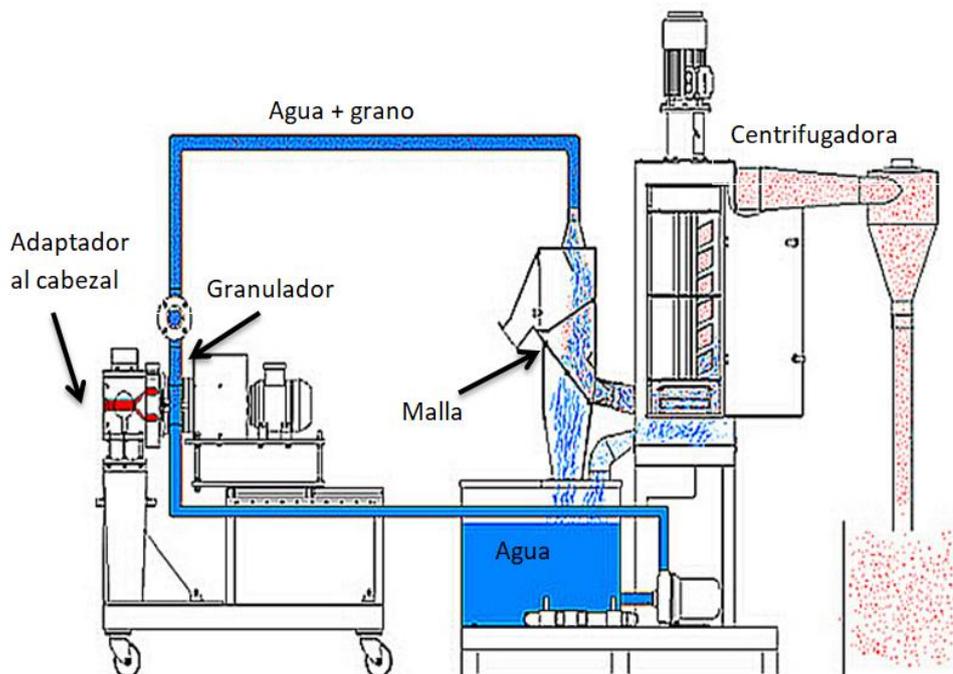


Figura 9. Granceadora con corte bajo agua.

Finalmente, se tuvo que cambiar de tipo de extrusora y de granulador. Se llevaron a cabo los experimentos en una extrusora de doble husillo co-rotativa y dosificación lateral, con una capacidad de producción de 500 Kg/h, junto con una granceadora bajo agua. Una vez optimizadas estas primeras problemáticas, se procedió a realizar diferentes ensayos (Tabla 11) con el propósito de conseguir una producción mínima de 500 Kg/h. En el apartado anterior (4.2.4.4), se observó que con la cantidad de fibra de madera seleccionada no se podía obtener el certificado ECO Label. Por esta razón, se decidió reducir ligeramente la cantidad de fibra (del 22 al 19%) en la fórmula del escalado industrial (Tabla 11), para hacer su procesado más sencillo y obtener productos con mejor dispersión.

Tabla 11. Formulaciones usadas para el escalado industrial.

Materias primas	100 Kg/h	300 Kg/h	500 Kg/h			
ABS inj.1 (% peso)	30,84	30,84	30,84			
SAN 1 (% peso)	41,94	41,94	41,94			
Compatibilizador 1 (% peso)	3,50	3,50	3,50			
Fibra Natural (% peso)	19,02	19,02	19,02			
Aditivos (% peso)	2,48	2,48	2,48			
TiO₂ (% peso)	2,22	2,22	2,22			
Propiedades mecánicas	Condiciones	ISO	Unidades			
Tenacidad	23°C	180-1A	KJ/m ²	3,6	3,7	3,8
Modulo Young	1 mm/min	527-1,2	MPa	3450	3340	3340
Elongación ruptura	50 mm/min	527-1,2	%	3,1	3,2	3,1
Elongación de fluencia	50 mm/min	527-1,2	%	3,11	3,16	3,07
Fuerza de fluencia	50 mm/min	527-1,2	MPa	45,83	45,93	45,7
Tensión de rotura	50 mm/min	527-1,2	MPa	45,05	45,2	44,59
Temp. reblandecimiento	B 120N, 120°C/h	306	°C	101	100,2	100,4
Fluidez	220 °C, 10 kg	1133	cm ³ /10 min	11,43	9,75	7,95
Extraíbles			ppm	17300	15600	15800
Monómeros residuales			ppm	237	185	178
Densidad	23 °C	1183-1	kg/m ³	1,12	1,11	1,11

En los resultados se puede observar una pérdida de las propiedades en comparación con los ensayos realizados a pequeña escala. Dicha pérdida se aprecia incluso al aumentar la concentración de compatibilizador y reducir el contenido en fibra, como en este caso. Por

ejemplo, la tensión de rotura ha pasado de 51,4 (ensayo 4) a unos 45 MPa en estas pruebas de centenares de Kg. Los valores de tenacidad también disminuyen de 6,5 a 3,7 KJ/m². Sin embargo, se observa que el proceso de escalado industrial es estable logrando valores similares y dentro de los márgenes considerados como útiles para las producciones a 100, 300 y 500 Kg/h.



Figura 10. Extrusora industrial de gran tonelaje.

4.3 Resumen y conclusiones

En este capítulo, se ha realizado la fabricación de un material con matriz de ABS que es capaz de reducir el impacto medioambiental final del composite. Este proceso se ha desarrollado añadiendo un 19% de fibras de madera y consiguiendo una buena dispersión de las mismas durante su producción, mediante la elección de un compatibilizador adecuado (3,5% en peso del copolímero de estireno y anhídrido maleico).

Se ha logrado un material compuesto con un balance de propiedades adecuadas para sustituir los materiales de ABS reforzados con fibra de vidrio y, a la vez, ser un material procesable por inyección. El producto final tiene un buen acabado superficial en comparación con otros compuestos similares, ofreciéndole un rango de aplicaciones más amplias.

En el proceso de industrialización se han conseguido diferentes retos. El primero de ellos es llevar a cabo el escalado de la producción desde niveles de laboratorio (15 Kg/h) hasta de producción industrial (500 Kg/h) con unas ligeras pérdidas de propiedades que no llegan a comprometer las posibles aplicaciones del material. También, se ha realizado un estudio profundo de todas las materias primas, a fin de poder lograr una producción industrial asegurando la disponibilidad de materias primas o suministradores; de esta forma, en caso de fallo de uno de ellos, no afectaría a la calidad del producto. Finalmente, se han analizado las diversas aplicaciones junto con algunas empresas del sector, las cuales han testado los productos ofreciendo buenas referencias.

Todo este trabajo acabó resumido en una solicitud de patente europea (EP3170862) y una PCT (WO2017089222). También cabe destacar algunos premios recibidos como, por ejemplo, "*Frost & Sullivan New Product Innovation Award*" por parte de Frost & Sullivan.

4.4 Parte experimental

4.4.1 Materiales

4.4.1.1 ABS de injerto

Los test se realizaron con diversos tipos de ABS de injerto en emulsión formados por un núcleo de polibutadieno y un injerto de estireno y acrilonitrilo. Mayoritariamente se utilizaron dos (ABS inj. 1 y 2), éstos fueron suministrados por la empresa ELIX Polymers. La principal diferencia entre ambos reside en el contenido de polibutadieno, por tanto, en la tenacidad final del producto. Se trata de una mezcla de tres polibutadienos de injerto con diferentes tamaños de partícula.

Otro de los ABS de injerto usados es suministrado por una empresa externa. En este caso, está formado por un ABS de injerto en emulsión (ABS inj.3) con un único tamaño de partícula.

Tabla 12. Diferentes tipos de ABS de injerto en emulsión utilizados.

Material	Polibutadieno (%peso)
<i>ABS inj. 1</i>	52-54
<i>ABS inj. 2</i>	54-58
<i>ABS inj. 3</i>	57-60

4.4.1.2 ABS en masa

Se utilizó un ABS producido en masa, es un grado comercial de los más conocidos MAGNUM 3504. Este grado es de uso general para una gran variedad de aplicaciones y también, apto para aplicaciones de extrusión. Las propiedades generales se observan a continuación:

Tabla 13. Propiedades mecánicas del ABS en masa usado.

Propiedades	Valores	Unidades
<i>Fluidez (220°C /10')</i> ISO 1133	5,2	cm ³ /10'
<i>Temp. reblandecimiento 5kg, 50°C/h</i> ISO 306B	102	°C
<i>Tenacidad 23°C</i> ISO 179/1eA	23	KJ/m ²

4.4.1.3 Copolímero SAN

Se usaron varios copolímeros SAN propiedad de la empresa ELIX Polymers. Estos polímeros son fabricados en masa y se diferencian principalmente por su peso molecular, resultando en diversas viscosidades.

Tabla 14. Características de los diferentes copolímeros SAN utilizados.

Material	Fluidez 220 °C/10 min	Peso molecular
<i>SAN 1</i>	90-110	120.000 g/mol
<i>SAN 2</i>	50-61	145.000 g/mol
<i>SAN 3</i>	30-35	190.000 g/mol

4.4.1.4 Compatibilizadores

Se utilizaron diferentes tipos de compatibilizadores copolímeros de estireno junto a anhídrido maleico o *N*-fenilmaleimida en distintas proporciones.

Tabla 15. Tipos de compatibilizadores usados.

Nomenclatura	Nombre comercial	Resina	% anhídrido maleico	% imida	Peso molecular
Compatibilizador 1	XIRAN SZ23110	SMA	23	-	110.000 g/mol
Compatibilizador 2	XIRAN SZ26120	SMA	26	-	120.000 g/mol
Compatibilizador 3	XIRAN IZ 1018M	SMI	10	18	-
Compatibilizador 4	XIRAN IZ 0721M	SMI	07	21	-

4.4.2 Procedimiento en los ensayos

En los ensayos descritos en los diversos apartados de este capítulo se usó la misma metodología.

Primero, las materias primas fueron secadas durante dos horas previamente a su uso. En el caso de las fibras, éstas fueron secadas 12 horas a 60 °C.

Después, fueron pesadas y mezcladas, en el caso de los aditivos y el ABS injertado se mezclaron en un turbo-mezclador dos minutos a 1000 rpm.

Seguidamente, las materias primas fueron dosificadas mediante diferentes tolvas a la extrusora de doble husillo. Una para las materias primas en forma de polvo y otra para las materias primas en forma de grano. En la parte posterior del husillo había una tolva dedicada exclusivamente a las fibras de madera, con el propósito de evitar su degradación gracias a un tiempo de retención bajo evitando una alta fricción. Los procesos de “*compounding*” se realizaron con una temperatura de masa inferior a 200 °C y de este modo, evitar la degradación de las fibras.

4.4.3 Caracterización

El grano obtenido en este proceso, se debe secar durante cuatro horas a 80 °C en una estufa de vacío. Seguidamente, se inyectaba para obtener diferentes tipos de probetas a fin de caracterizar los materiales mediante los diversos ensayos que se muestran a continuación:

4.4.3.1 Propiedades químicas

- Cromatografía de gases

Resto de monómeros

El resto de monómeros se realizó con una disolución de dimetilsulfóxido como disolvente y un patrón interno de cumeno que se agitó junto la granza durante 5 horas. Posteriormente, se introdujo en un cromatógrafo de gases con un espacio en cabeza. Este análisis se realizó con un cromatógrafo 6890N y un espacio en cabeza 7697A de Hewlett Packard. En este

análisis se determinaron los monómeros ya que son volátiles, a diferencia de los oligómeros del ABS.

Contenido en oligómeros (extraíbles)

Se realizó la disolución de la grana en diclorometano y un patrón interno de hexacosano durante 5 horas. Posteriormente, se realizó una cromatografía de gases con un cromatógrafo 6890N de Hewlett Packard y detector de ionización de llama FID.

- Microscopia electrónica de barrido (acrónimo en inglés SEM)

Esta técnica se utilizó con el propósito de evaluar la compatibilización de las fibras de madera y la matriz de ABS. Se introdujo el composite en nitrógeno líquido, y posteriormente, se realizó la fractura. Esta fractura fue observada mediante el microscopio electrónico de barrido MERLIN FE-SEM.

4.4.3.2 Propiedades físicas

- VICAT o punto de reblandecimiento

Esta técnica se usó con la finalidad de obtener el punto de reblandecimiento de los diversos materiales. El punto de reblandecimiento es la temperatura a la que un material se vuelve más blando y es perforado a una profundidad arbitraria (1 mm). Esta propiedad es definida por la norma ISO 306. El instrumento empleado es un Coesfeld Material Test. Los valores de resistencia de 100 °C son adecuados para el sector de la automoción.

- Viscosidad o MVR ("*Melt Volume Rate*")

Esta técnica se utilizó con el fin de determinar el caudal volumétrico de fusión o MVR (220 °C y 10 Kg) de diferentes polímeros, es decir, se mide el flujo de un termoplástico fundido. Esta propiedad es definida por la Norma ISO 1133, el instrumento empleado fue Götfeat 011.5. Este valor es importante ya que a un mayor valor de MVR es posible realizar el proceso de inyección en un periodo de tiempo más corto. Por lo tanto, se obtienen más piezas por unidad de tiempo.

- Tenacidad o resistencia al impacto

Esta técnica se empleó para obtener la tenacidad o resistencia al impacto de diferentes productos, se midió a 23 °C y -30 °C por los estándares: ISO 180 - 1A "*Izod Notched Impact Strength*". Las diferentes probetas se realizan con muescas en la zona intermedia. El instrumento usado fue Zwick Roell HIT 5-5P y Zwick Roell Notching Machine.

- Dureza

Se realizó la técnica de dureza por hendidura de bola a fin de determinar la dureza de las muestras inyectadas. La norma utilizada fue la ISO 2039-1. El instrumento para medirlo fue: Zwick Roell H04.3106 E.

- Ensayos de tracción

El ensayo de tracción se realizó con una probeta de tipo halterio. Dicho ensayo consiste en una probeta la cual se somete a una tensión controlada por ambos extremos hasta que se produce la rotura de la misma. Las propiedades de tracción se ensayaron en un instrumento Zwick Roell Z010, la norma utilizada fue la ISO 527-1, -2. Se determinaron las propiedades de módulo de tensión ("*Tensile modulus*"), elongación ("*Tensile strain at break*") y fuerza ("*Tensile stress at break*") de rotura, esfuerzo ("*Tensile stress at yield*") y elongación ("*Tensile strain at yield*") de tracción en el límite elástico.

- Densidad

La densidad se efectuó según la norma ISO 1183-1. Se realizó la medida usando dos probetas de dimensiones 80x40x10 mm.

- Flujo en espiral o "*Spiral flow*"

El flujo en espiral es una técnica comparativa con el objetivo de observar el comportamiento de diversos materiales durante el procesado por inyección. Es necesario usar las mismas condiciones de temperatura, presión y cizalla. En este ensayo se calculó la longitud del flujo del material en esas condiciones.

4.4.3.3 Inyección de probetas

Existen diversos tipos de probetas utilizadas a fin de caracterizar las múltiples propiedades físicas. Se empleó la probeta de tamaño 80x40x10 mm con el objetivo de obtener la mayoría de valores mecánicos. También se usaron probetas de tipo halterio, donde las zonas anchas tienen las dimensiones de 32,5x20x4 mm y la zona estrecha con 105x10x4 mm, para realizar los ensayos de tracción. Estas probetas fueron moldeadas por inyección utilizando una inyectora ARBURG All Rounder 270 S.

4.5 Bibliografía

- [1] K. Pickering; M. A. Efendy; T. Le. **A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance**, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 83, pp. 98-112, 2016.
- [2] M. Wolcott. **Wood-Plastic Composites**, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, New York, Elsevier Science, pp. 9759-9763, 2001.
- [3] K. Ki-Sung; J. Sang-Gyu. **Natural fiber polymer composite and eco-friendly lightweight base material for automotive interior**. EP2881249 (A1), 2013.
- [4] Volkswagen AG. **Material useful for producing a product, comprises polypropylene and bio-based polymer fibers exhibiting an increased first proportion of long fibers and an increased second proportion of short fibers with respect to a normal distribution**. DE102012005127 (A1), 2017.
- [5] S. Godavarti; K. W. Rodney; J.D. Michael. **Hollow profile comprising an improved polyolefin wood fiber composite**. WO0063285 (A1), 1999.
- [6] C. Raimonds. **Composites and methods of the articles manufacturing by using based on plastic matrix organic fibers filled composites, by plastic injection molding method**. WO2009017387 (A2), 2008.
- [7] T. H. Robert; M. S. Harshadkumar; J. C. Jeffrey; R. G. Neil; E. F. David. **Composite polymer**. WO2013122649 (A1), 2013.
- [8] L. Wenqiang; X. Bengang; Z. Renfeng; L. Qiang; L. Minghua; X. Minqi. **Natural fiber-reinforced styrene maleic anhydride copolymer composition and preparation method thereof**. CN102464850 (A), 2010.
- [9] M. Misra; S. S. Ahankari; A. Mohanty, **11. Creep and fatigue of natural fibre composites**, *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, Quebec, Woodhead Publishing, p. 298, 2011.
- [10] F. Ahmad; H. Soap Choi; M. K. Park., **A Review: Natural Fiber Composites Selection in view of mechanical, Light weight and economic properties**, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, nº 1, pp. 10-24, 2015.
- [11] N. Saheb; J. P. Jog, **Natural Fiber Polymer Composites: A Review**, *Advances in Polymer Technology*, vol. 18, pp. 351-363, 1999.
- [12] Z. Jinguang; Q. Bohui. **Wood-imitated 3D (three-dimensional) plastic printing line and production method thereof**. CN103788566 (A), 2014.

-
- [13] M. Masaaki; S. Toshie; N. Hisao. **Thermoplastic resin composition**. JPH09143378 (A), 1995.
- [14] Y. Li, Z. Xiang; C. Qingmin; H. Xujiang. **Anti-aging plastic wood composite material and preparation method thereof**. CN102924940 (A), 2011.
- [15] M. Pérez; R. Sebastian. **Bio-plastics based on blends of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and bio-based polymers**, Master thesis, Barcelona, 2014.
- [16] E. Moore; D. Pickelman. **Synthesis of Styrene/Maleimide Copolymers and Physical Properties Thereof**, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 25, nº 4, pp. 603-609, 1986.
- [17] A. B. Borrás. **Plásticos y microscopía electrónica. Una herramienta poderosa para comprender los materiales**, Valencia, AIMPLAS, 2015. M. Masaaki; S. Toshie; N. Hisao. **Thermoplastic resin composition**. JPH09143378 (A), 1995.
- [18] L. W. McKeen. **2.6. Styrene Maleic Anhydride**, *The Effect of Creep and other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, Elsevier, p. 75, 2015.
- [19] F. Tomoyuki; I. Hiroji. **Styrene resin composition and extrudate thereof**. JP5084105 (B2), 2005.
- [20] X. Shihua; H. Jun; L. Jing; D. Donghua; Y. Yonggang; C. Long. **Magnetic wood-plastic material and preparing method thereof**. CN104194125 (A), 2014.
- [21] G. I. Salentijn. **Fused Deposition Modeling 3D Printing for (Bio)analytical Device Fabrication: Procedures, Materials, and Applications**, *Analytical Chemistry*, vol. 13, nº 89, pp. 7053-7061, 2017.
- [22] O. Ivanova; C. Williams; T. Campbell. **Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges**, *Rapid Prototyping Journal*, vol. 19, nº 5, pp. 353-364, 2013.
- [23] TUV Austria. **OK-compost**, [En línea]. Available: <http://www.okcompost.be/en/recognising-ok-environment-logos/ok-biobased/> [Último acceso: 28 Agosto 2017].
- [24] ASTM International. **ASTM D6866: Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis**. [En línea]. Available: <https://www.astm.org/Standards/D6866.htm> [Último acceso: 25 05 2018].
- [25] O. Kast; M. Musialek; K. Geiger; C. Bonten. **Influences on Particle Shape in Underwater Pelletizing**, *AIP Conference Proceedings*, vol. 1593, pp. 20-23, 2014.

CAPÍTULO 5:

*Mejora de las prestaciones técnicas del ABS
para la tecnología de fabricación aditiva*

5.1 Introducción

La fabricación aditiva, conocida también como impresión 3D, es una de las tecnologías emergentes con mayor proyección. Como se ha comentado en el apartado 1.1.5.3, existen diferentes tecnologías de fabricación aditiva como son moldeo de deposición por fundido (MDF o FFF o FDM), estereolitografía (SL o SLA) y sinterizado selectivo por láser (SLS). El ABS se usa mayoritariamente en el procesado FDM, por este motivo, se va a profundizar en esta tecnología en el presente capítulo.

5.1.1 Breve descripción del sector

La tecnología de impresión FDM existe desde hace aproximadamente 30 años. Últimamente, se ha observado un incremento de estudios y de explotación comercial de ésta, poniéndola a la orden del día. La principal causa es la expiración de la patente propiedad de Stratasys,^[1] inventor de esta tecnología. Este hecho causó la reducción del precio de las impresoras 3D, la ampliación de las tecnologías disponibles y un aumento considerable en la velocidad de impresión; siendo estos factores las claves que han propiciado el mencionado crecimiento en el uso de esta tecnología.

Estados Unidos sigue liderando el mercado con una cuota del 63%; le sigue Europa Occidental, aunque con menos de una tercera parte del mercado (20%).^[2]^[3] Los análisis de futuro^[3] desvelan el incremento del mercado en un 25% anual hasta el año 2020, llegando a alcanzar los 17.000 millones de dólares, especialmente en lo que se refiere a ventas de maquinaria, materiales y demás servicios asociados. Se espera que el mercado crezca en total un 25%; empezando con 7.000 millones de dólares en 2016, subiendo a 11.000 millones en 2018, para finalmente, llegar a alcanzar los 17.200 millones en el 2020.

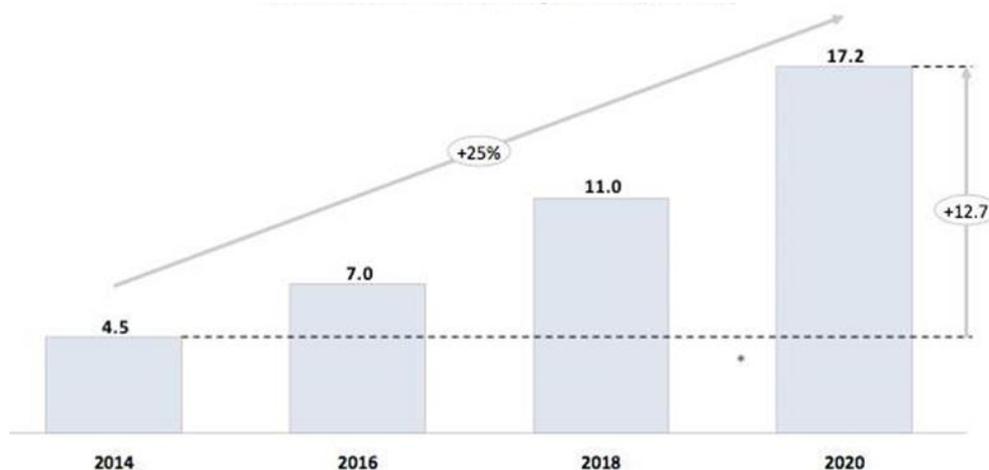


Figura 1. Previsiones de crecimiento del sector de la adición aditiva.^[3]

El estudio muestra como los sectores aeroespacial e industrial son los que más invirtieron en 2014, y se estima que para 2020 aumente su mercado entre un 15 y un 20%. El tercer sector más potente es el médico; cada vez dispone de más aplicaciones con piezas impresas en 3D que conducirá a un incremento de mercado entre un 20 a un 25% en los próximos 5 años. Así mismo, la joyería aumentará entre un 25 y un 30%, y el sector de la energía, que hasta el momento no es de los que más había invertido, experimentará el mayor aumento entre un 30 y un 35%.

Tabla 1. Influencia económica de la fabricación aditiva según sector. ^[3]

Sector	2014	5 años CAGR
Aeroespacial	800 millones \$ (18%)	15-20%
Industrial	800 millones \$ (18%)	15-20%
Salud	700 millones \$ (15-17%)	20-25%
Automoción	500 millones \$ (12%)	15-20%
Joyería	500 millones \$ (12%)	25-30%
Energía	Menos del 5%	30-35%
Otros	Menos del 20%	20-25%
Total	4.500 millones \$	25%

Por otra parte, se espera que en un periodo de 5 o 7 años mejoren las capacidades del software actual para modelar y procesar piezas, pues de su desempeño depende buena parte del desarrollo y evolución de los mercados, especialmente cuando se trata de fabricar objetos complejos en múltiples materiales. Su optimización es indispensable a fin de mejorar los procesos.

La Asociación Europea de Distribuidores de Plásticos (EPDA) ^[4] alerta de la nueva revolución industrial que se avecina, gracias a la rápida extensión de las tecnologías de impresión 3D o fabricación aditiva, lo que conllevará un aumento de la demanda de materiales usados, en estas tecnologías y en los formatos adecuados. ABS, Nylon, PLA, HIPS o PET son los plásticos más propensos a sufrir un marcado incremento en la demanda.

5.1.2 Modelado por Deposición de Fundido (FDM)

Desarrollado originalmente en 1989, ^[1] este sistema se basa en la impresión de material termoplástico en forma de capas. Un filamento plástico o metálico, que inicialmente se almacena en forma de rollos, es introducido a través de un cabezal de extrusión, que se encuentra por encima de la temperatura de fusión del material, y puede desplazarse en tres ejes (x,y,z) controlado electrónicamente. El material termoplástico, en estado de semi-fusión, es extruido a través de una boquilla y depositado capa por capa hasta completar el modelo. El cabezal de la impresora es alimentado de material en forma de hilo. Cuando el material es depositado por el cabezal, éste ejerce al mismo tiempo una determinada presión sobre el material, consiguiendo, por un lado, que quede soldado inmediatamente con la capa anterior y, por otro, el espesor de capa deseado. Las temperaturas utilizadas en este proceso oscilan entre 70 °C y 140 °C. Los filamentos del termoplástico, tal y como se ha comentado, se depositan en la superficie mediante una boquilla caliente que se mueve a largo de un plano (ejes XY). El sólido se construye plano a plano, mediante el movimiento de la punta en altura (eje Z). ^{[5] [6] [7] [8]}

La tecnología de impresión 3D presenta diferentes ventajas como son:

- Fabricación más económica y eficiente. ^[9]
- Producción relativamente rápida de diferentes piezas, debido a que no es necesario realizar un molde. ^[9]

- Ahorro de material influenciando directamente en el coste final de la pieza producida.^[9]
- Buena calidad superficial y producción de piezas con formas complicadas y muy costosas para los sistemas tradicionales.^{[10] [5]}

Por otro lado, es importante mencionar las limitaciones que posee la tecnología de impresión 3D actuales.^{[5] [6] [9] [10]}

- Material: el uso de tecnologías aditivas se ve limitado respecto al tipo de material que son capaces de utilizar. Dichas impresoras únicamente pueden funcionar con algún tipo de polímeros; y aunque dichos polímeros suelen tener buenas propiedades mecánicas y térmicas, éstas pueden resultar insuficientes para algunas aplicaciones.^[10]
- Estructura: aunque las impresoras pueden producir piezas de diferentes formas y de manera precisa, ésto solo se consigue teniendo ciertas consideraciones. En ocasiones, las piezas a imprimir deben incluir algunas estructuras de soporte o añadidos capaces de evitar colapsos; según la experiencia adquirida.
- Tamaño de producto impreso: las impresoras 3D actuales incluyen ciertas limitaciones en relación al tamaño máximo de la pieza a fabricar, que en muchos casos viene condicionado por el tamaño de la superficie caliente sobre la que se realiza la impresión.^[6]
- Productividad: en términos generales, las impresoras 3D se consideran de producción rápida, aunque la producción de una pieza sea más lenta, hay que mencionar que el proceso de fabricación completo es más breve.^[9]
- La tecnología FDM de prototipado rápido, que utiliza materiales plásticos de ABS y PLA, es algo menos precisa que la SLS. Además, el PLA es utilizado en menor medida, ya que es un material caro.^[6]

5.1.3 ABS en tecnologías de impresión 3D

Como se ha comentado anteriormente, en los últimos años se ha incrementado el uso de las tecnologías de impresión 3D ya que ofrecen mejores prestaciones para la fabricación de pequeñas series de piezas. Sin embargo, aún presentan ciertas limitaciones; una de las más significativas está relacionada con el material de impresión, siendo actualmente el ABS y el ácido poliláctico (PLA) los más utilizados.^{[7] [9]}

El ABS es el material más adecuado en múltiples aplicaciones, ya que es extremadamente resistente y poco flexible. Se puede post-procesar con más facilidad, lo que permite obtener una superficie pulida. Además, es reutilizable y tiene un menor coeficiente de fricción, por lo que requiere menos fuerza para ser extruido.

Sin embargo, el ABS presenta algunos inconvenientes, como por ejemplo, no es biodegradable y funde a una temperatura más alta, causando peores características de adherencia; de modo que muchas impresoras que imprimen con ABS, deben generar más calor y tener una cama térmica con la finalidad de ayudar a que el material se adhiera. Además,

debido a la alta temperatura de procesado, el ABS emite sustancias volátiles tóxicas, es decir, monómeros provenientes de su polimerización.

Si comparamos el ABS con el PLA, éste es un material un poco más fácil de imprimir, debido a su capacidad de ser impreso a temperaturas más bajas, se enfría más rápidamente y se adhiere mejor, de modo que, generalmente se puede imprimir más rápidamente con él. Aunque no emite gases nocivos y presenta un rango más amplio de colores, comparativamente es utilizado mucho menos en la industria. Sus principales inconvenientes respecto el ABS son que no resiste las altas temperaturas, es mucho más frágil y tiene una vida útil más corta, debido a su degradabilidad.

Por otro lado, en cuanto a la precisión en la calidad de impresión, la mayor desventaja del ABS es su tendencia a curvarse y deformarse, lo que hace que presente problemas para realizar pequeños detalles de impresión, sobre todo en cuanto a esquinas redondas. Por el contrario, las impresiones con PLA sufren menos deformaciones y se pueden imprimir detalles mucho más finos, sin riesgo de deformación ni agrietamientos. Por otro lado, es difícilmente manipulable, dada su elevada velocidad de enfriamiento y solidificación. ^[11]

Actualmente, la elección del material dependerá de la aplicación final de la pieza a utilizar. Aquellos que buscan componentes más duraderos y resistentes, seguramente utilizarán el ABS. Y para aquellos que lo que buscan son impresiones más suaves, de más calidad y con un material biodegradable, probablemente se decantarán por el PLA. ^[9]

A continuación, se presentan las principales diferencias entre el PLA y el ABS en su aplicación a la impresión 3D (Tabla 2).

Tabla 2. Comparación entre los polímeros aptos para impresión FDM. ^[11]

ABS	PLA
Mayor dureza y resistencia a impactos	Más fácil de imprimir, menor tendencia a la deformación
Temperatura de extrusión ~ 240°C	Temperatura de extrusión ~ 200°C
Requiere cama caliente > 70°C	No requiere cama caliente
Funciona bastante bien sin refrigeración de capa	Se beneficia de refrigeración de capa durante la impresión
Menor adherencia	Buena adherencia a una gran variedad de superficies
Resistente a temperaturas altas	Poco resistente a temperaturas altas
Propenso a las grietas, delaminación y deformación	Propenso a la ondulación de las esquinas y salientes
Más flexible	Rígido pero más frágil
Se pueden unir piezas usando adhesivos o disolventes	Se pueden unir piezas usando adhesivos específicos
Emisiones volátiles y olor desagradable	Emisión no nociva y olor más agradable
Plástico derivado del petróleo y reciclable	Plástico de origen vegetal y biodegradable
Piezas mecánicas y funcionales	Piezas estructurales y estéticas

5.1.4 Principales problemáticas del ABS en el proceso FDM

Las problemáticas más importantes del ABS durante su impresión son las siguientes:

- Alabeo o pandeo (“*Warping*”): es un defecto durante la extrusión en impresión 3D, causado por la contracción térmica de las diferentes capas del material durante el enfriamiento de la pieza impresa. Este proceso causa la curvatura hacia arriba de sus extremos en las piezas. ^{[12] [13]}

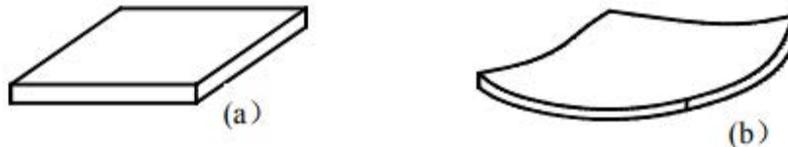


Figura 2. a) Pieza impresa sin alabeo. b) Pieza impresa con alabeo.

Desde la temperatura de extrusión, hasta la temperatura de transición vítrea (T_g), no hay tensión interna dentro de los filamentos de fabricación actuales, mientras que desde la T_g , hasta la temperatura de la cubierta, se crean tensiones internas responsables del alabeo del material.

- Adhesión entre capas: es un defecto que ocurre durante la extrusión en impresión 3D de piezas con geometrías complicadas y deposiciones de filamentos anguladas; por ejemplo, una geometría de una esfera hueca, la cual no contiene un soporte interno. En las zonas más anguladas, se observa delaminación debido a la débil adhesión entre las diferentes capas.



Figura 3. Pieza angulada para observar la adhesión entre capas.

- Emisión de volátiles: El ABS se produce mediante un proceso de polimerización como se observó en el apartado 1.1.3. Una vez finalizada la reacción, el plástico contiene pequeñas cantidades de monómeros, oligómeros y pequeños aditivos muy volátiles. Estos compuestos se vuelven sustancias orgánicas volátiles nocivas para el ser humano (VOC) durante el procesado del ABS, que son la causa de los olores desprendidos durante el procesado del ABS, tanto por procesos de inyección como de extrusión y, de igual forma, en la tecnología FDM. ^[14]

5.2 Resultados y discusión

En el presente capítulo, en primer lugar, se realizó un análisis del mercado de la fabricación aditiva con la finalidad de conseguir una nueva generación de polímeros ABS aptos para la tecnología FDM. Otro objetivo que se planteó fue el de mejorar las prestaciones técnicas y sus principales desventajas en estas tecnologías. A continuación, se procedió a realizar diferentes estudios con el fin de optimizar los productos de ABS de la empresa para las diversas aplicaciones y problemáticas del proceso de impresión 3D por tecnología FDM.

5.2.1 Ensayos

5.2.1.1 Estudio de mercado

Se realizó un estudio de mercado de los múltiples ABS usados con la tecnología FDM a fin de observar si había una tendencia en los diferentes productos comerciales; comparando sus propiedades mecánicas y de esta forma, detectar las diversas necesidades de producto y mercado.

Se realizaron varios análisis, agrupando en distintos rangos los valores de ciertas propiedades clave, como se observa a continuación:

Tabla 3. Rangos para el estudio de las diferentes propiedades de los materiales ABS para impresión 3D (FDM).

Propiedades	Norma	Unidades	Bajo	Medio	Alto
Tenacidad	ISO 178	KJ/m ²	<10	10 - 25	>25
Módulo de tensión	ISO 527-1,-2	MPa	<1800	1800 – 3000	>3000
Fluidez	ISO 1113 (220 °C;10 Kg)	cm ³ /10'	<12	12-30	>30
Dureza	ISO 2039-1	N/mm ²	<95	95-110	>110
Temperatura de reblandecimiento	ISO 306 (50N, 120 °C/h)	°C	<90	90-105	>105

Se observó una tendencia general en la mayoría de los grados de ABS utilizados con esta tecnología; siendo éste un punto de partida para realizar los primeros ensayos y observaciones sobre las características óptimas en impresión 3D. A continuación, se muestran las tendencias generales detectadas:

Tabla 4. Propiedades promedio de los grados de ABS para impresión 3D.

	Tenacidad (KJ/m ²)	Módulo de tensión (MPa)	Fluidez (cm ³ /10')	Dureza (N/mm ²)	Temperatura reblandecimiento (°C)
Valores promedio	10 - 25	1800 - 3000	<12	95-110	90-105

Este análisis se realizó teniendo en cuenta los productos con sus propiedades, tecnología de impresión y aplicaciones específicas. Se detectó una gran cantidad de materiales para los sectores de automoción y aplicaciones eléctrico-electrónicas (Tabla 5), es decir, electrodomésticos, enchufes, entre otros. En cambio, se puede observar que el sector médico-

sanitario, el cual tiene un gran potencial (apartado 5.1.1), consta de pocos materiales disponibles específicos para esta aplicación con el respectivo cumplimiento de la normativa requerida.

Tabla 5. Clasificación de los materiales de ABS comerciales para FDM según aplicación.

Aplicaciones	Automoción	Aplicaciones electrónicas	Estándar	Sanitario
ABS comercial para tecnologías FDM	11	12	4	2

5.2.1.2 ABS estándar

En este apartado se realizaron diferentes ensayos con el objetivo determinar un grado de ABS estándar capaz de ser usado en tecnología FDM con resultados óptimos. Se utilizaron como punto de partida las características mecánicas promedio obtenidas en el estudio de mercado del apartado anterior.

Por este motivo, se seleccionaron diferentes grados de ABS, producidos en la empresa, que cumplen los criterios técnicos y algunos de ellos fuera de estos rangos con el fin de comprobar si realmente no son aptos para esta tecnología (Tabla 6). En general, estos materiales están referidos en el texto mencionando su característica más relevante.

Las formulaciones empleadas fueron las siguientes:

Tabla 6. Formulaciones de ABS usadas para estudios previos.

Principal característica	Fluidez media	Grado Médico	Alta fluidez	Baja fluidez
Materias primas				
Injerto de ABS (% peso)	30-45	15-30	15-35	40-60
SAN fluidez media (% peso)	55-70	5-20	50-85	-
SAN baja fluidez (% peso)	-	50-70	-	25-45
SAN muy baja fluidez (% peso)	-	-	-	15-35
Aditivos (% peso)	2	2	2	2

En el proceso de extrusión de los granos de plástico para obtener un filamento, se observó que algunas de estas formulaciones ofrecían diferentes problemáticas.

En el caso del grado de alta fluidez, éste mostró problemas, ya que justamente por esa característica, al procesarlo se obtenía un filamento aplanado con una variabilidad de espesor entre 2,3-2,8 mm. El espesor del filamento es una característica importante debido a que provoca dificultades de suministro (zonas huecas) o de taponamiento de la boquilla de la impresora. Este material fue descartado dado que la variabilidad en el espesor durante la impresión 3D provoca zonas huecas, confirmando los valores obtenidos en la Tabla 4.

En el caso del grado de baja fluidez se observó una mejora durante el proceso de filamentado, obteniendo un espesor entre 2,5 – 2,8 mm. En cambio, durante el proceso de impresión 3D se observó delaminación a temperaturas bajas y un fuerte alabeo, probablemente causado por un alto contenido de injerto de ABS, es decir, del elastómero de polibutadieno.

En el caso del material con fluidez media y del grado médico, los cuales cumplen con los requerimientos técnicos del estudio de mercado, se obtuvieron resultados óptimos durante el proceso de filamentado, con un espesor entre 1,70-1,86 mm. Durante el proceso de impresión se observó un menor alabeo y una mayor estabilidad dimensional. Por este motivo, se realizaron diferentes pruebas con el objetivo de observar las propiedades de las piezas imprimidas en comparación con la de los materiales comerciales (Tabla 7).

Tabla 7. Comparación con un grado comercial.

Material	Pandeo (mm)	Flexión (mm)	Resolución (visual)
<i>Fluidez media</i>	3,15	15,94	Buena
<i>Competencia (UL)</i>	3,00	14,78	Estándar

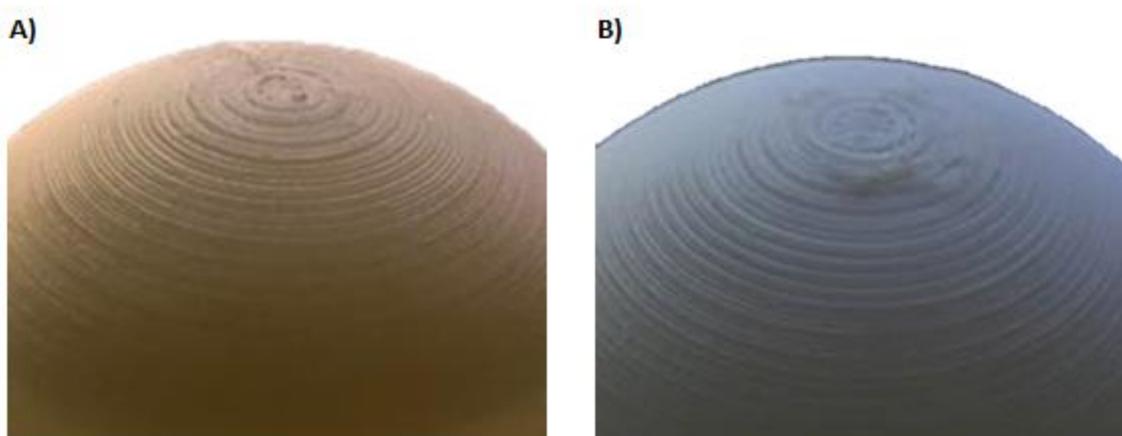


Figura 4. Resolución del producto seleccionado para uso genérico (A) y un grado comercial (B).

Se puede observar que estos materiales tienen características similares, en el caso del grado de fluidez media mostró un mayor alabeo, pero de un orden similar; en cambio, presentó una mejor resolución (Figura 4.a). Además, dicho grado tenía una mejor extracción de la plataforma (una fina capa la cual está en contacto con la cama caliente) en comparación con el grado comercial.

Por estos motivos, se seleccionaron ambos grados como materiales aptos para la impresión 3D FDM; el de fluidez media como grado estándar de ABS y el otro como grado para el sector médico, ya que disponía de todos los certificados necesarios para su uso en contacto con seres humanos y alimentos.

En conclusión, se determinaron unos criterios técnicos que deben cumplir los materiales de ABS desarrollados para esta tecnología, y se seleccionaron unos grados de ABS, entre los disponibles en la empresa, aptos para la tecnología FDM. Posteriormente, se procedió a la industrialización de éstos (apartado 5.2.1.7).

5.2.1.3 Disminución del alabeo

En este apartado, el objetivo fue desarrollar un grado de ABS con poco alabeo en los extremos de las piezas impresas, ofreciendo una mejora en una de las principales desventajas del ABS (apartado 5.1.4). Se planteó el uso de cargas inorgánicas u orgánicas ya que aumentan

la rigidez del ABS, es decir, incrementan el módulo de tensión. Ésta podría ser una forma de reducir el efecto creado por la contracción térmica del ABS. ^{[15] [16]}

El ABS es empleado en automoción en piezas estructurales desde hace años, siendo las fibras largas de vidrio uno de los aditivos básicos para la mejora de las propiedades. Estas fibras ofrecen una reducción de la densidad y un aumento de rigidez a los polímeros de ABS (apartado 1.1.4.2).

Se realizaron una selección de cargas orgánicas e inorgánicas para reducir el alabeo, es decir, mejorar la precisión de las piezas impresas, como se ha comentado con anterioridad. Estas cargas son utilizadas a fin de reducir el alabeo durante el proceso de inyección y son fácilmente procesables. ^{[15] [16]} Los ensayos realizados fueron los siguientes (Tabla 8):

Tabla 8. Ensayos con diferentes cargas para la mejora del alabeo.

Materias primas	Ensayos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SAN Baja fluidez	-	-	-	-	-	-	-	30,00
SAN Fluidez media	60,06	59,31	60,06	59,31	60,06	59,31	60,56	30,06
ABS de injerto	36,03	35,28	36,03	35,28	36,03	35,28	36,03	36,03
Aditivos	2,41	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	1,91	2,41
Cargas								
Silice (SiO₂)	1,50	3,00	-	-	-	-	-	-
Halloisita (Al₂Si₂O₅(OH)₄)	-	-	1,50	3,00	-	-	-	-
Talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)	-	-	-	-	1,50	3,00	-	-
Fibra de carbono molida	-	-	-	-	-	-	1,50	1,50

Estos ensayos se llevaron a cabo usando una formulación similar a la desarrollada para el ABS estándar de fluidez media, con el objetivo de cumplir los criterios establecidos. Se mantuvo la concentración de polvo y se añadieron antioxidantes a fin de evitar su degradación durante el proceso de filamentado. Se utilizaron diferentes concentraciones de cargas (1,5 y 3%). Previamente a su filamentado, se realizó una caracterización mecánica de los materiales obtenidos en los diversos ensayos para observar sus propiedades.

A continuación se muestran los resultados en las siguientes figuras:

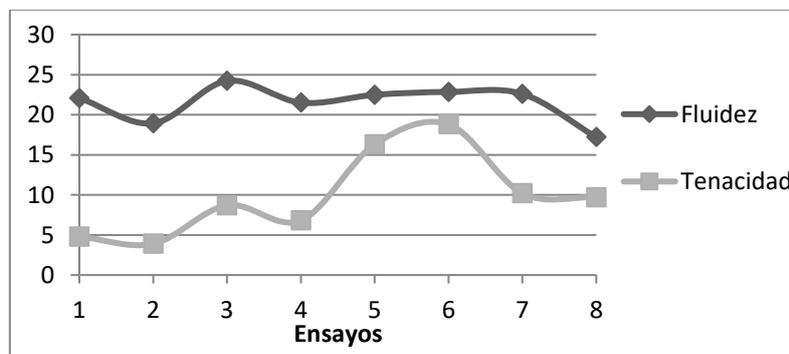


Figura 5. Comparación de los valores de fluidez y tenacidad del material previo al filamentado de los diferentes ensayos para la mejora del alabeo.

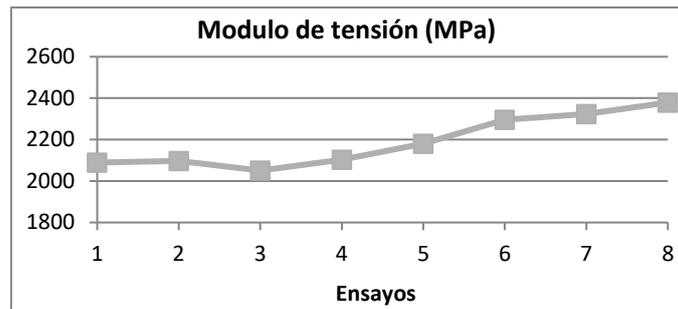


Figura 6. Módulo de tensión según ISO 527 de los diferentes ensayos.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de los diferentes ensayos.

Propiedades	1	2	3	4	5	6	7	8
Fluidez ISO 1113 (220 °C;10 Kg) (cm³/10 min)	22	19	24	22	22	23	23	17
Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)	4,8	3,9	8,7	6,8	16,3	18,8	10,2	9,7
Temp. Reblandecimiento ISO 306 (50N, 120 °C/h) (°C)	100	101	100	100	101	100	100	103
Módulo de tensión ISO 527-1,2 (MPa)	2090	2097	2051	2104	2181	2295	2324	2379
Elongación a la rotura ISO 527-1,2 (%)	10,1	5,7	9,2	8,6	11,9	15,7	17,4	15,4
Fuerza a la rotura ISO 527-1,2 (MPa)	30,7	31,8	30,6	30,1	28,8	28,5	29,7	31,2
Fuerza límite de fluencia ISO 527-1,2 (MPa)	39,0	39,1	37,4	37,2	37,4	36,8	37,3	39,3
Elongación límite de fluencia ISO 527-1,2 (%)	3,0	3,0	2,9	2,9	2,9	2,7	3,0	3,1
Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)	101	102	98	100	99	96	106	104

Los resultados mostrados en las diferentes figuras exhiben diversas tendencias en las características de los materiales obtenidos.

Se puede observar que los ensayos 1 y 2, que utilizan sílice como carga, ofrecen una tenacidad muy baja, parecida a la del ácido poliláctico (PLA). El PLA es un material con un bajo alabeo y una buena adhesión entre capas; en comparación al mencionado bioplástico, estos materiales fueron descartados en vista de la falta de competitividad en estas propiedades.

En el caso de los ensayos 3 y 4 se emplearon cargas de aluminosilicatos. En comparación con los ensayos que usaron sílice como carga, se observa una mejora en la tenacidad de los materiales, pero no en la rigidez o módulo de Young; por este motivo, se descartaron también.

Los ensayos 5 y 6, realizados con talco, mostraron una gran mejora en los valores de tenacidad respecto al resto de ensayos y mantuvieron los valores de rigidez promedios del ABS. En concreto, se seleccionó el material obtenido en el ensayo 6 con la finalidad de realizar las pruebas de extrusión para el filamentado y caracterización mediante impresión FDM.

Por otra parte, se seleccionó también el ensayo 8, utilizando una carga de fibra de carbono molida debido a la mejora en la rigidez del material y al valor de tenacidad óptimo de éste. También se realizaron pruebas de extrusión para el filamentado y su caracterización en piezas impresas.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los diferentes ensayos:

Tabla 10. Propiedades de pandeo, flexión y resolución en piezas impresas en 3D en los materiales modificados escogidos.

Material	Pandeo(mm)	Flexión (mm)	Resolución (visual)
Blanco	3,15	15,94	Estándar
Ensayo 6	4,30	14,85	Buena
Ensayo 8	2,85	24,70	Muy Buena

En la Tabla 10, se muestran las diferentes propiedades (pandeo, flexión y resolución) en piezas impresas con los materiales de los ensayos seleccionados. Se puede observar que el material del ensayo 8 (cargado con fibra de carbono) mostraba las mejores propiedades, una excelente resolución, la mejor flexión y una reducción en el pandeo, en comparación con el del ensayo 6 (cargado con talco) y un ABS estándar.

En conclusión, se probaron diferentes cargas inorgánicas y orgánicas con materiales base de ABS. Se realizó una caracterización completa de las propiedades mecánicas de los diferentes materiales obtenidos y se midieron las propiedades de piezas impresas, elaboradas a partir de ellos, mediante tecnología FDM. Al utilizar como aditivo un 1,5 % de fibras de carbono molidas, se obtuvo un grado en el que se observa una mejora de las propiedades de pandeo, evitando así una de las principales desventajas de los materiales de ABS en tecnologías de fabricación aditiva.

5.2.1.4 Adhesión entre capas

Uno de los defectos del ABS y, generalmente, de la mayoría de materiales usados en el proceso de modelado por deposición fundida, es la falta de adhesión entre las diversas capas impresas. Por este motivo, es necesario desarrollar materiales que incrementen la adhesión entre los diferentes filamentos depositados.

Con este fin, se seleccionaron como posibles aditivos un tipo de polímeros conocidos como ionómeros. ^[17] Estos polímeros consisten en unos polímeros formados por una cadena polimérica principal eléctricamente neutra y uno o varios grupos funcionales catiónicos o aniónicos al final de la cadena principal o distribuidos dentro de la cadena principal. La mejora de la adhesión entre capas en la pieza final la podremos visualizar con un aumento del módulo de tensión en dicha pieza.

Estos ionómeros tienen tendencia a formar agregados o clústeres llamados multipletes elaborando estructuras mediante enlaces iónicos o formación de dipolos (Figura 7).

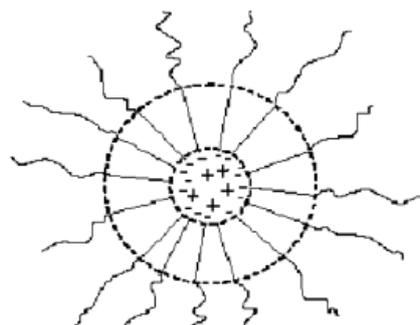


Figura 7. Clúster formado por ionómeros.

Por este motivo, se decidió utilizar estos ionómeros como aditivos a fin de mejorar la adhesión entre capas, ya que cuando se deposita una capa sobre la otra se encuentran en estado de semi-fusión para favorecer la formación de estos agregados entre capas.

El ionómero empleado fue un anionómero del copolímero de etileno y ácido metacrílico con un catión de sodio. También se decidió utilizar un aditivo adicional con la presencia de un catión con el fin de mejorar las interacciones y conseguir una mejor adhesión entre capas.

Se realizaron diferentes ensayos con una formulación parecida a la del ABS estándar para reajustar la fluidez y otras propiedades del material con el objetivo de optimizarlas para la impresión 3D (Tabla 11).

Tabla 11. Formulaciones para la mejora de propiedades de adhesión entre capas.

Materias primas	9	10	11
<i>SAN fluidez media</i>	60,81	30,39	21,30
<i>SAN baja fluidez</i>	-	30,40	39,50
<i>ABS de injerto</i>	36,28	36,28	36,28
<i>Aditivos</i>	0,93	0,93	0,93
<i>Ionómero</i>	2,00	2,00	2,00
Propiedades			
<i>Fluidez ISO 1113 (220 °C;10 Kg) (cm³/10 min)</i>	27,6	20,5	18,3
<i>Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)</i>	19,0	23,2	21,4
<i>Temperatura Reblandecimiento ISO 306 (50N, 120 °C/h) (°C)</i>	98,4	101,5	101,1
<i>Módulo de tensión ISO 527-1,2 (MPa)</i>	2150	2125	2164
<i>Elasticidad a la rotura ISO 527-1,2 (%)</i>	39,8	24,9	44,3
<i>Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)</i>	102	93	104

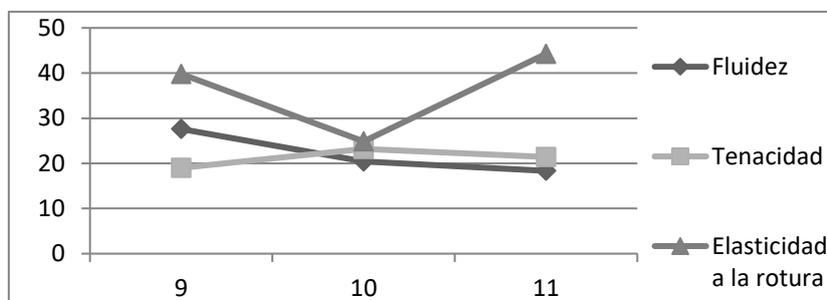


Figura 8. Propiedades mecánicas de los materiales obtenidos en los ensayos con ionómeros.

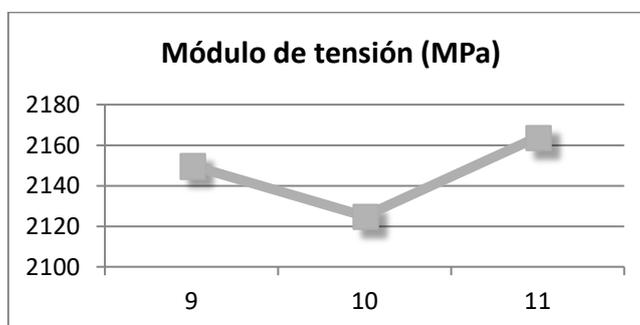


Figura 9. Módulo de tensión según ISO 527^[18] de los materiales obtenidos en los ensayos modificados con ionómeros.

Una vez realizados los diferentes reajustes de las formulaciones, se escogió el material obtenido en el ensayo 11 como el que cumplía los criterios mínimos requeridos. Como puede observarse en la Tabla 11 y en las Figuras 8 y 9, en este ensayo el material obtenido presenta valores de fluidez y tenacidad parecidos a los encontrados en los ensayos 9 y 10, pero exhibe las mejores características de elasticidad y módulo de tensión. En consecuencia, se procedió a realizar su filamentado e impresión de piezas tridimensionales con el propósito de evaluar sus propiedades para la impresión (Tabla 12).

Tabla 12. Comparativa de las propiedades en piezas inyectadas mediante tecnología FDM.

Material	Pandeo (mm)	Flexión (mm)	Resolución (visual)
Blanco	3,15	15,94	Estándar
Ensayo 11	4,7	6,9	Perfecta

Se observó que este material proporciona una gran tendencia al alabeo en las piezas elaboradas. Como aspecto positivo, se percibió una gran resolución (Tabla 12) y adhesión entre capas, reflejada en el aumento de valor del módulo de tensión (Figura 10), que se procedió a estudiar en diferentes ensayos posteriores.

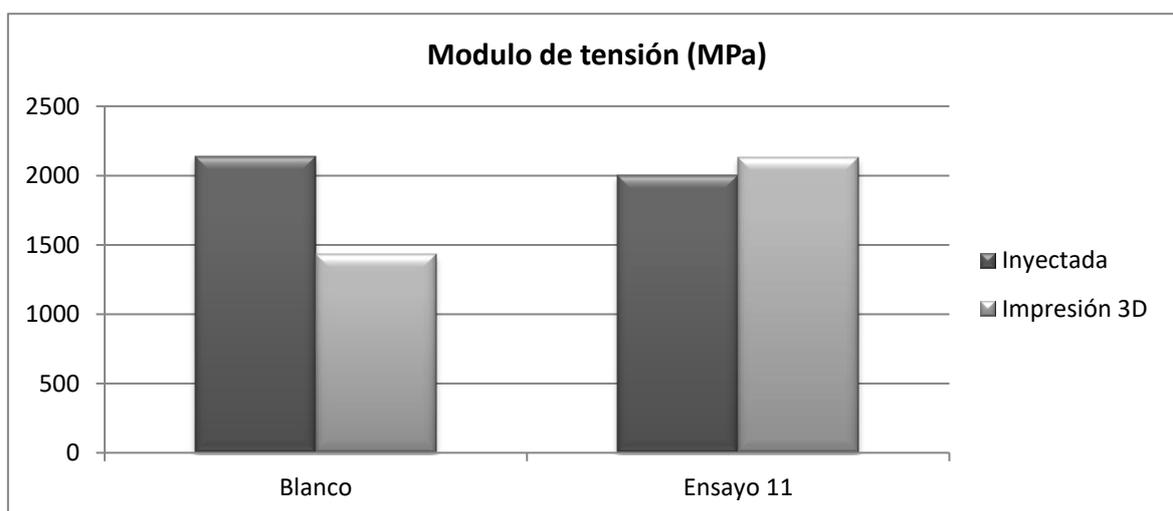


Figura 10. Módulo de tensión de piezas inyectadas e impresas (FDM) para evaluar la adhesión entre capas.

En la Figura 10, se puede apreciar la mejora de la adhesión entre capas en las propiedades de las probetas impresas, comparadas con las de los materiales una vez inyectados. En el ensayo 11, se observó una mejora en las propiedades de rigidez debido al incremento del módulo de tensión y en cambio, el blanco mostró una gran pérdida de rigidez del material. Por otra parte, en el caso de las probetas impresas en 3D, se observó una gran pérdida de elasticidad debido al comportamiento anisótropo de las piezas impresas.

La mejora en las propiedades de adhesión entre capas es un gran progreso para la obtención de objetos basados en ABS utilizando impresión 3D con una gran complejidad, sin embargo, surgieron algunos problemas ya que es difícil despegar la pieza del soporte (la primera capa que no forma parte del objeto). Se deberían usar otros materiales para realizar dicha primera capa o base. Posteriormente, se procedió a su procesamiento industrial (5.2.1.7).

5.2.1.5 ABS conductivo

En este capítulo, se realizó un estudio con el objetivo de obtener un material con conductividad eléctrica en una pieza impresa por tecnología FDM, debido a que uno de los grandes mercados de la impresión 3D es el sector electrónico, y a que el ABS es uno de los materiales más usados para estas aplicaciones.

Este estudio pretende obtener una pieza tridimensional con un mínimo de conductividad. Este objetivo es complejo, ya que las piezas obtenidas mediante impresión 3D son productos con comportamiento anisótropo (debido a las diferentes capas) en comparación con las muestras inyectadas que son isótropas. Por este motivo, es muy complicado obtener materiales con una conductividad óptima.

5.2.1.5.1 Determinación del porcentaje óptimo de nanotubos de carbono como carga

Los nanotubos de carbono son una carga orgánica de fácil procesado y con un precio económicamente viable para su uso en plásticos, además, sus propiedades conductoras son similares a las de otros materiales, como el grafeno. Por este motivo, se realizaron ensayos con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), y se descartaron materias primas como los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), por su compleja manipulación y disponibilidad en el mercado, y el grafeno, debido a su precio elevado. ^[19]

Estos ensayos se realizaron utilizando un masterbatch, ^[20] es decir, un material preparado previamente al “*compounding*” con la carga (fibra de carbono) y un material portador “*carrier*”, que generalmente tiene una alta fluidez, permitiendo obtener un grano con una alta concentración de carga. Este masterbatch se usa en el “*compounding*” y facilita la dispersión de este material y su dosificación. Por este motivo, se llevó a cabo un masterbatch con una base de ABS.

Tabla 13. Formulación del masterbatch cargado con nanotubos de carbono.

Materias primas	(%)
<i>SAN alta fluidez</i>	56,10
<i>ABS de injerto</i>	26,40
<i>Aditivos</i>	2,85
<i>Nanotubos de carbono</i>	15,00

Este masterbatch fue utilizado para realizar varias muestras con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono. Se emplearon diversas cantidades de MWCNT con el propósito de observar su influencia en las propiedades mecánicas y eléctricas (Tabla 14).

Tabla 14. Ensayos con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono.

Materias primas (% en peso)	12	13	14
<i>SAN fluidez media</i>	57,25	54,00	49,05
<i>SAN baja fluidez</i>	-	-	-
<i>ABS de injerto</i>	34,28	31,06	29,42
<i>Aditivos</i>	1,80	1,72	1,53
<i>Masterbatch de nanotubos de carbono (15%)</i>	6,67	13,34	20
<i>% relativo de carga conductiva</i>	1	2	3

Propiedades mecánicas			
<i>Fluidez ISO 1113 (220 °C;10 Kg) (cm³/10 min)</i>	17	11,7	6,55
<i>Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)</i>	14,5	12,8	7,6
<i>Temp. Reblandecimiento ISO 306 (50N, 120 °C/h) (°C)</i>	101,0	103,6	103,7
<i>Módulo de tensión ISO 527-1,2 (MPa)</i>	2195	2205	2299
<i>Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)</i>	102	105	108

Tabla 15. Condiciones de procesado en extrusora de los ensayos preliminares.

Ensayo	%CNT	Perfil de temperaturas (°C)	Velocidad (rpm)	Kg/h	Temperatura de fusión (°C)	Presión (Bar)
12	1	220/220/215/210/205/200	300	10	222	14
13	2	220/220/215/210/205/200	300	10	222	14
14	3	220/220/215/210/205/200	300	10	224	16

Los resultados con diferentes concentraciones mostraron que, a medida que la carga aumenta, se observa una pérdida de tenacidad, como era esperado, y un aumento del módulo de Young. En todos los ensayos se observaron unas buenas propiedades para tratarse de un ABS cargado con nanotubos de carbono.

Se realizó la medida a diferentes temperaturas de la conductividad de los materiales obtenidos con la finalidad de ver la influencia de ésta y observar qué valores se podían alcanzar. Se elaboraron las probetas por moldeo por compresión a distintas temperaturas, a fin de observar su implicación y reducir la influencia de la dispersión por el procesado.

Tabla 16. Conductividad de los materiales obtenidos con nanotubos de carbono según la temperatura de termoformado.

Ensayo	% CNT	180°C		210°C	
		Conductividad Volumétrica (S.cm)	Conductividad superficial (S/sq)	Conductividad Volumétrica (S.cm)	Conductividad superficial (S/sq)
12	1	-	-	4,0x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻⁴
13	2	4,0x10 ⁻⁴	7,6x10 ⁻⁶	3,2x10 ⁻²	9,7x10 ⁻³
14	3	6,0x10 ⁻³	2,5x10 ⁻⁴	6,9x10 ⁻²	2,7x10 ⁻²

Se observó que la temperatura de procesado tenía una gran importancia en la conductividad de los diversos materiales; a mayor temperatura mejor conductividad. Los resultados mostrados en la Tabla 16 muestran que la concentración mínima para obtener una conductividad significativa es a partir del 2% de nanotubos.

Una vez comprobado que se obtenían buenas conductividades con los compuestos con un 2 y 3% de nanotubos, se realizó un estudio de procesado por extrusión de los filamentos con diferentes rampas de temperatura y de la temperatura de fundido con el material del ensayo 13 (Tabla 17).

Tabla 17. Estudio de procesado del material obtenido en el ensayo 13.

CNT (%)	Temperatura (°C)			Baño 1 y 2	V (rpm)	Estirado (n/min)	Grosor (mm)	Conductividad
	Perfil	Cabezal	Fundido					
2	200-205-215-210-195	195	182	30	20	11,2	1,74-1,85	No
2	200-245-250-255-245	245	232	30	25	11,2	1,8-2	No
2	200-245-250-255-255	255	240	30	25	11,2	1,8-2	No

Los resultados muestran que, aunque el material obtenido en el ensayo 13 es conductor, los filamentos obtenidos durante la extrusión a diferentes rampas de temperatura y temperaturas de fundido, no muestran conductividad. En conclusión, el ensayo 13 es conductor, pero no muestra suficiente conductividad en los filamentos optimizados para la impresión 3D, es decir, no es apto para este tipo de impresión. Este hecho es provocado por el volumen de las muestras analizadas: las muestras utilizadas para el termoformado tienen mayor volumen que los filamentos; por esta razón, se observa la pérdida de conductividad en los filamentos, ya que es más complicado formar una red entre los nanotubos.

Por este motivo, se centró el estudio en la optimización de proceso con el producto obtenido en el ensayo 14, es decir, en el compuesto con un 3% de nanotubos. Se realizó un estudio similar al anterior, se extruyeron filamentos con distintos perfiles de temperatura y diferentes temperaturas de fundido a fin de observar su influencia en la calidad del filamento y en la conductividad final.

Tabla 18. Estudio del procesado según el perfil y la temperatura de fundido con el material obtenido en el ensayo 14.

Perfil temperaturas	Temp. cabezal	Temp. Fundido	V (rpm)	Estirado (n/min)	Espesor (mm)	Baño ½ (°C)	Conductividad
200-205-215-210-195	195	183	25	11,2	1,8-2	30/30	No
200-205-215-210-195	195	183	25	11,2	1,8-2	40/40	No
220-225-235-230-215	215	200	25	11,2	1,8-2	40/40	No
225-230-245-240-230	230	212	25	11,2	1,8-2	40/40	Parcial
230-245-250-255-245	245	232	25	11,2	1,8-2	40/40	Si
230-245-250-255-245	245	232	25	11,2	1,8-2	60/60	Si
230-245-250-255-245	245	232	25	11,2	1,8-2	30/30	Si
190-245-250-255-255	255	241	25	11,2	1,8-2	30/30	Si
200-245-250-255-245	245	230	25	11,2	1,8-2	30/30	Si

La Tabla 18 muestra que, independientemente de la temperatura de procesado, la calidad del filamento, es decir, la variabilidad del espesor, resulta estable. Se observó que el factor determinante para la conductividad del filamento es la temperatura de fundido. A partir de la temperatura de 212 °C, se percibió conductividad pero no era constante (homogénea) en todas las partes del filamento. A temperaturas de fundido superiores, se observó una conductividad constante en todos los filamentos extruidos, es decir, se alcanzó la percolación de los nanocarbonos, ^[21] que es el contenido crítico de nanotubos que se caracteriza por un aumento drástico en la conductividad, causado por la creación de una red tridimensional conectada entre las diferentes cargas.

Una vez determinada la temperatura de procesado, se llevó a cabo un estudio de la temperatura de los sucesivos baños de agua, en los que se introducen los filamentos obtenidos con la finalidad de que éstos se enfríen, observando así su influencia en la conductividad de los diferentes materiales (Tabla 19).

Tabla 19. Estudio de la influencia de la temperatura del baño con el material obtenido en el ensayo 13.

Perfil	Temperaturas (°C)			V (rpm)	Estirado (n/min)	Conductividad (S/cm)
	Cabezal	Fundido	Baño 1/2			
230-245-250-255-245	245	232	40/40	25	11,2	3,18·10 ⁻⁶
230-245-250-255-245	245	232	60/60	25	11,2	4,44·10 ⁻⁶
230-245-250-255-245	245	232	30/30	25	11,2	2,33·10 ⁻⁵

Los resultados obtenidos en la Tabla 19 muestran una influencia de la temperatura del baño; a mayor temperatura se reduce la conductividad de los filamentos. Por este motivo, la temperatura ideal para los baños se fijó en 30 °C.

5.2.1.5.2 Estudio de la influencia de la matriz del masterbatch y otros parámetros del procesado

Una vez optimizados los diversos parámetros de procesado del compuesto conductivo con nanotubos de carbono, se llevó a cabo un estudio sobre la matriz usada para elaborar el masterbatch. Se utilizaron dos matrices principalmente: la matriz de ABS de alta fluidez como se había realizado en el apartado anterior y una matriz de copolímero SAN de alta fluidez; ambas con un contenido de un 15 % en nanotubos. Es necesaria la alta fluidez de las matrices, debido a la baja fluidez de las fibras y también, a fin de mejorar su dispersión en el procesado posterior por “*compounding*”.

Tabla 20. Masterbatch con diferentes matrices poliméricas.

Masterbatch	Matriz	Perfil de temperatura (°C)	Temperatura de fundido (°C)	Velocidad (rpm)
1	SAN	240/240/235/235/230/230	218	800
2	ABS	240/240/235/235/230/230	214	800

Estos masterbatch se extruyeron posteriormente con las distintas materias primas del ABS para obtener un material final con un contenido de un 1% de nanotubos a diferentes velocidades de procesado (Tabla 21).

Tabla 21. Formulación base de los compuestos finales masterbatch.

Materias primas	% en peso
<i>SAN fluidez media</i>	63,77
<i>ABS de injerto</i>	27,33
<i>Aditivos</i>	2,23
<i>Masterbatch CNT SAN (15%)/</i>	
<i>Masterbatch CNT ABS (15%)</i>	6,67

Posteriormente, se realizaron varias pruebas para estudiar la influencia de los siguientes parámetros: matriz del masterbatch, velocidad del husillo y capacidad de producción (Tabla 22), en algunas de las características del material final, entre ellas la conductividad.

Tabla 22. Estudio de procesado de los masterbatch con diferentes matrices poliméricas.

Tipo	V (rpm)	Temp. Fundido (°C)	SME ($\frac{kWh}{Kg}$)	Densidad aglomerados (%)	Tamaño medio de partículas (μm)	Conductividad		
						Volumétrica (S.cm)	Superficial (S/cm ²)	
SAN	100	5	239	0,188	5,54	12,10	$5,3 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
SAN	300	5	250	0,433	5,51	11,55	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$
SAN	600	5	257	0,756	4,28	12,01	$4,7 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-5}$
SAN	800	5	236	0,950	6,48	11,47	$1,7 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$
SAN	100	10	248	0,122	3,58	10,14	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-6}$
SAN	300	10	253	0,282	5,41	11,36	$7,2 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-6}$
SAN	600	10	264	0,455	3,33	11,06	$9,6 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$
SAN	800	10	272	0,548	5,51	11,33	$2,2 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-6}$
ABS	100	5	242	0,177	3,54	9,06	No	No
ABS	300	5	250	0,417	5,43	10,08	No	No
ABS	600	5	256	0,734	4,80	10,26	No	No
ABS	800	5	260	0,921	2,20	9,42	No	No
ABS	100	10	250	0,121	3,98	9,65	No	No
ABS	300	10	255	0,307	2,95	9,53	$7,4 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-6}$
ABS	600	10	262	0,477	2,57	9,42	$1,1 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-6}$
ABS	800	10	264	0,599	2,42	9,01	$1,6 \times 10^{-6}$	$5,4 \times 10^{-6}$

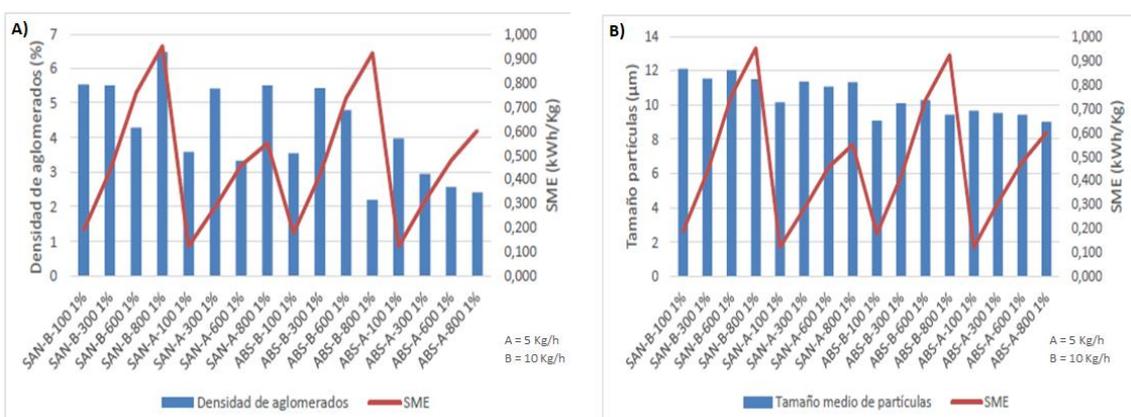


Figura 11. Influencia del procesado en la densidad de aglomerado y tamaño de partículas del material final obtenido.

El SME o energía mecánica específica ^{[22] [23]} es una medida para la determinación de la cantidad de energía aplicada durante el proceso de extrusión sobre un material.

De los resultados resumidos gráficamente en la Figura 11, pueden extraerse diversas conclusiones. En el caso de utilizar como masterbatch la matriz de ABS, puede observarse que cuanto mayor es la SME del proceso, menor es la densidad de aglomerados del material obtenido, al menos cuando la producción es de 10 Kg/h, siendo esta tendencia menos clara para producciones de 5 Kg/h. Por el contrario, el valor de SME del proceso no parece influir de una manera tan clara en el tamaño medio de las partículas obtenidas. Por otra parte, cuando la matriz utilizada en el masterbatch es el SAN, no puede apreciarse ninguna relación entre los valores de SME del proceso y los valores de densidad de aglomerados o de tamaño de partícula medio del material obtenido, para ninguna de las velocidades de producción utilizadas.

En cuanto a los valores de conductividad de los filamentos del material final (Tabla 22), puede verse como al utilizar SAN como matriz para el masterbatch se obtienen los mejores valores de conductividad de los materiales finales, pese a presentar peores valores de dispersión de la carga carbonada (valores más altos de densidad de aglomerados). Más concretamente, los valores más altos de conductividad se consiguen cuando la velocidad de producción es más baja (5 Kg/h).

5.2.1.5.3 Estudio de la matriz en el compuesto final de ABS

En este apartado, una vez estudiada la matriz a usar en el masterbatch y su influencia en la conductividad y dispersión de las cargas de carbono, se procedió a estudiar el contenido de copolímero de SAN con el fin de optimizar las características del compuesto final para la fabricación aditiva, con unas propiedades mecánicas óptimas.

En este caso, se realizaron ensayos con el propósito de obtener dos tipos de ABS; uno con mayor fluidez (ensayo 15) y otro con menor fluidez (ensayo 16), con el objetivo de producir un ABS con unas características óptimas para la impresión 3D.

Tabla 23. Diferentes formulaciones con el masterbatch de nanotubos de carbono.

Materias primas (% en peso)	Ensayo 15	Ensayo 16
SAN fluidez media	56,37	50,58
ABS de injerto	24,16	30,34
Aditivos	1,97	1,58
Masterbatch CNT SAN (15%)	17,5	17,5
Propiedades mecánicas		
Fluidez ISO 1113 (220 °C;10 Kg) (cm³/10 min)	13,54	8,48
Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)	2,3±0,4	4±0,1
Temp. Reblandecimiento ISO 306 (50N, 120 °C/h) (°C)	101	101
Módulo de tensión ISO 527-1,2 (MPa)	2924	2598
Elongación a la ruptura ISO 527-1,2 (%)	5,59	5,25
Fuerza de ruptura ISO 527-1,2 (MPa)	43,86	40,69
Fuerza límite de fluencia ISO 527-1,2(MPa)	50,20	47,67
Elongación límite de fluencia ISO 527-1,2 (%)	3,19	3,33
Dureza ISO 2039-1 ISO 527-1,2 (N/mm²)	142	140

Los resultados muestran valores de tenacidad muy bajos para el material obtenido en el ensayo 15, provocando una gran fragilidad durante el proceso de extrusión del filamento y, además, estos valores son similares a otros plásticos usados en impresión 3D. Por este motivo, se seleccionó el material obtenido en el ensayo 16 como la materia prima más apta para la impresión 3D, pese a tener una fluidez inferior a la determinada como óptima en dicho proceso.

5.2.1.6 Reducción de volátiles

En este apartado, el objetivo principal es reducir la cantidad de compuestos volátiles emitidos por el ABS en el momento de su procesado. Por este motivo, se llevó a cabo un estudio para sustituir en el material final parte del ABS por un biopolímero, en este caso el ácido poliláctico (PLA),^[14] el cual emite una cantidad de volátiles inferior y menos nocivos. Se utilizaron diferentes compuestos compatibilizadores para reducir la tensión interfacial de ambas muestras de la misma forma que en el apartado 4.2.2.2.1.

Este estudio está basado en unos ensayos previos desarrollados durante el Trabajo Final del máster^[24]. En ese trabajo se realizó un estudio con diversas materias primas de ABS, ácido poliláctico (PLA) y compatibilizadores con la finalidad de obtener un producto apto para inyección. Por lo tanto, aunque se valoró que la formulación probablemente diferiría de la del presente estudio, se consideró que podría ser útil como punto de partida.

La principal conclusión obtenida en ese estudio fue que el mejor compatibilizador para aplicaciones de inyección es un copolímero de estireno, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleimida, debido a que reducía la tensión interfacial entre las diferentes fases y mejoraba la temperatura de reblandecimiento. Todo este proyecto estaba englobado en un proyecto CDTI IDI-20140108.

Por este motivo, se realizó un primer estudio con la formulación desarrollada en ese proyecto. Los resultados no fueron positivos, obviamente, debido a la alta temperatura de reblandecimiento de la mezcla polimérica y, en consecuencia, un gran alabeo en la pieza final.

Tabla 24. Propiedades y fórmula óptima para inyección.

Materias primas (% en peso)	
<i>SAN de alta fluidez</i>	19,75
<i>ABS de injerto</i>	49,00
<i>Ácido poliláctico</i>	21,00
<i>Compatibilizador 3</i>	8,50
<i>Aditivos</i>	4,75
Propiedades mecánicas	
<i>Fluidez ISO 1113 (220 °C;10 Kg) (cm³/10 min)</i>	22,95
<i>Tenacidad ISO 180-1A 23 °C (KJ/m²)</i>	16,5
<i>Dureza ISO 2039-1 (N/mm²)</i>	81,25
<i>Temperatura Reblandecimiento ISO 306 (50N, 120 °C/h) (°C)</i>	92,5

Por esta razón, se realizaron ensayos con diversos compatibilizadores con la finalidad de optimizar su procesado (Tabla 25). El compatibilizador 3, el mismo utilizado en el capítulo 4, está formado por un copolímero de estireno, N-fenilmaleimida y un grupo maleico (SMI). En cambio, el compatibilizador 5 está compuesto por un copolímero de estireno y acrilato junto con metacrilato de glicidilo. Por otro lado, el compatibilizador 6 es un copolímero de estireno, acrilonitrilo y un éster glicidílico.

Tabla 25. Formulaciones y propiedades de mezclas ABS/PLA con diferentes compatibilizadores.

Materias primas (% en peso)	Ensayos					
	17	18	19	20	21	22
SAN						
Fluidez media	25,75	-	-	-	-	-
Alta fluidez	-	25,75	23,60	23,35	27,75	27,95
Ácido poliláctico	23,00	23,00	23,00	23,00	24,00	24,00
Compatibilizador 3	5,50	6,50	6,50	6,50	-	-
Compatibilizador 5	-	-	0,15	0,40	0,50	0,30
Compatibilizador 6	3,00	3,00	3,00	3,00	4,00	4,00
ABS de injerto	41,00	40,00	42,00	42,00	42,00	42,00
Aditivos	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Propiedades mecánicas						
Fluidez ISO 1113 (220 °C;10 Kg) (cm ³ /10 min)	34,05	36,29	29,91	17,87	2,66	5,40
Tenacidad (KJ/m ²) ISO 180-1A	12,3	5,9	6,9	10,5	35,2	27,0
Temp. Reblandecimiento ISO 306 (50N, 120 °C/h) (°C)	90,0	98,0	95,8	92,4	83,0	84,0
Módulo de tensión ISO 527-1,2 (MPa)	1986	2268	2069	2036	1728	1890
Dureza ISO 2039-1 (N/mm ²)	95,35	107,0	100,9	97,0	77,0	85,0

Los resultados mostraron que en general, la presencia del compatibilizador 3, en exclusiva o combinado con el 5, tiene una influencia sobre la temperatura de reblandecimiento, incrementándola y, en consecuencia, el alabeo final de los materiales obtenidos por impresión 3D. Por lo contrario, los ensayos 21 y 22 mostraron las mejores propiedades de impresión, ya que no usan dicho compatibilizador (3).

La introducción de un biopolímero sobre la matriz del ABS confiere distintas propiedades al plástico final; una es la mejora en la impresión debido a que el biopolímero consta de una temperatura de transición vítrea inferior (65 °C aprox.) a la del SAN (110 °C aprox.) del ABS, permitiendo una mejor adhesión entre capas, ya que se mantiene más tiempo en estado de semi-fusión, y también una diferencia menor con la temperatura de cama, evitando el alabeo y reduciendo las tensiones creadas en los filamentos.

Las propiedades del material obtenido en el ensayo 22 son más balanceadas, es decir, tiene una mayor fluidez y una tenacidad más baja que el ensayo 21, pero igualmente muy alta; las propiedades térmicas son similares en los dos ensayos. En consecuencia, el material obtenido en el ensayo 22 fue el más óptimo para impresión 3D, dado que su mejor fluidez facilitó su procesado.



Figura 12. Piezas impresas del ensayo 22.

Una vez obtenida una formulación exacta, se realizó un estudio del análisis de ciclo de vida, el cual es un análisis del efecto que tiene este producto en el medio ambiente durante su vida útil, en comparación con un ABS común usado para impresión 3D (3,4 Kg CO₂/ Kg ABS). Se observó que se obtenía una reducción del 12,50 % de la huella de carbono, obteniendo un consumo de 3 Kg de CO₂ por kilogramo de ABS producido. Este análisis es un estudio parcial del ciclo de vida del ABS en el que se tiene en cuenta la extracción de los diferentes recursos, su procesado hasta producir los monómeros y finalmente, su procesado en la fábrica con el fin de producir el ABS y su transporte hasta las diversas empresas que lo procesan para su aplicación final.

En conclusión, se ha producido un ABS modificado con un 24% del biopolímero ácido poliláctico, reduciendo el consumo de materias primas provenientes del petróleo. Por este motivo, se han disminuido las emisiones producidas durante la impresión, provenientes de las materias primas del ABS, y también se han reducido los kilogramos de CO₂ producidos por cada kilogramo de este nuevo polímero. La introducción de un biopolímero reduce las propiedades térmicas, que en este caso se pueden aprovechar para la impresión 3D debido a que mejora las propiedades de adhesión entre capas.

5.2.1.7 Procesado industrial

Los distintos materiales realizados durante este capítulo fueron producidos en una extrusora con capacidad de 15 Kg/h. Este proceso resulta más simple que en el apartado (4.2.4.5), donde se llevó a cabo el escalado a producciones de 500 Kg/h en todos los productos obtenidos (Tabla 26). Se reajustaron algunas cantidades de ABS de injerto y de copolímero SAN para obtener las mismas propiedades del material final debido a las diferentes características del husillo, tiempos de residencia, homogeneización, entre otros.

Tabla 26. Formulaciones optimizadas para el escalado industrial de los diferentes productos desarrollados para impresión 3D.

Materias primas	Conductor	Adhesión	Pandeo	Genérico	Médico
SAN Alta fluidez	42,17	-	-	-	-
SAN fluidez media	-	21,28	30,06	55-70	50-70
SAN baja fluidez	-	39,51	30,00	-	5-20
ABS de injerto	34,50	36,28	36,03	30-45	15-30
Aditivos	1,23	0,93	2,41	2	2
Masterbatch CNT SAN (20%)	23,33	17,50	-	-	-
Ionómero	-	2,00	-	-	-
Fibra de carbono molida	-	-	1,50	-	-

En este caso, la parte más importante del procesado industrial fue la realización de varias pruebas y test con materiales impresos, tanto a nivel interno como por empresas especializadas en el sector, debido a la novedad de los diferentes materiales y poca experiencia en este sector.

Los materiales fueron probados por diversas empresas de impresión FDM, con la finalidad de comprobar su aplicabilidad para realizar piezas con distintas geometrías y así, estudiar varias propiedades de impresión.



Figura 13. Piezas impresas mediante FDM para el estudio de las propiedades de adhesión y alabeo.

Estos ensayos (Figura 13) se llevaron a cabo a fin de observar las propiedades de adhesión y pandeo de los materiales imprimiendo piezas anguladas, sin ningún soporte y alargadas. También se realizaron diferentes piezas con varios clientes para que evaluaran la calidad de los materiales en sus procesos y aplicaciones finales.

Una vez confirmado el buen procesado y propiedades de los materiales impresos en los test previos, se procedió a realizar piezas finales para diversas aplicaciones. En la Figura 14, se pueden observar diferentes piezas, por ejemplo: moldes bucales tridimensionales, con el fin de substituir los antiguos moldes de pasta, o la impresión en varias direcciones, donde también se puede observar la adhesión entre capas del material.



Figura 14. Piezas de aplicación final mediante tecnología FDM.

5.2.2 Resumen y conclusiones

En este capítulo, se alcanzaron los diversos objetivos planteados tras el estudio de las diferentes técnicas hábiles para el ABS en la fabricación aditiva, eligiendo la tecnología FDM como la más óptima para este polímero:

- Se analizaron las distintas problemáticas para la tecnología de moldeo por deposición fundida como son el alabeo, la adhesión entre capas, la conductividad y la emisión de volátiles. Se sintetizaron varios materiales con matriz de ABS con el objetivo de resolver estas problemáticas y tener un amplio rango de productos para impresión 3D.
- Se caracterizaron las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos y posteriormente, se procedió a su filamentación por extrusión. Seguidamente, se extruyeron estos filamentos mediante moldeo por deposición fundida, obteniendo varias piezas que permitieron caracterizar las propiedades de alabeo, adhesión entre capas y calidad del filamento.

Concretamente se ha conseguido:

- Disminuir el grado de alabeo en las piezas finales mediante la introducción de un 1,5 % en peso de fibra de carbono en la composición de ABS.
- Conseguir un ABS con la conductividad adecuada para ciertas aplicaciones, mediante la utilización de un 3% en peso de nanotubos de carbono.
- Desarrollar un material compuesto basado en ABS junto a un 24% de ácido poliláctico que permite reducir la emisión de compuestos volátiles y la huella de carbono del material obtenido.
- Finalmente, se procedió al procesado industrial de los materiales desarrollados. Primero, se llevó a cabo el escalado industrial con producciones de 500 Kg/h. Posteriormente, varios clientes realizaron piezas para diversas aplicaciones obteniendo resultados positivos. En base a estos resultados, la empresa ha creado un nuevo portafolio con los diferentes grados ABS aptos para impresión 3D.

5.3 Parte experimental

5.3.1 Materiales

5.3.1.1 Copolímero SAN

Se usaron diversos copolímeros SAN propiedad de la empresa ELIX Polymers. Estos fueron fabricados en masa y se diferencian principalmente en su peso molecular, resultando en distinta viscosidad.

Tabla 27. Fluidez de los diferentes copolímeros SAN usados.

Material	Fluidez 220 °C/10 min	Peso molecular
<i>SAN alta fluidez</i>	90-110	120.000 g/mol
<i>SAN Fluidez media</i>	50-61	145.000 g/mol
<i>SAN baja fluidez</i>	30-35	190.000 g/mol
<i>SAN muy baja fluidez</i>	9-12	220.000 g/mol

5.3.1.2 ABS de injerto

Se utilizó un ABS de injerto obtenido por emulsión con una distribución de partícula trimodal y un contenido de polibutadieno entre el 52-54%. Éste fue suministrado por ELIX Polymers con un contenido de polibutadieno aproximado de 52-54%.

5.3.1.3 Compatibilizadores

Se emplearon diferentes tipos de compatibilizadores:

- El compatibilizador 3 estaba basado en un copolímero de estireno, anhídrido maleico y *N*-fenilmaleimida con el nombre comercial XIRAN IZ 1018M.
- El compatibilizador 5 está basado en un copolímero principal de estireno, acrilato y metacrilato de glicidilo bajo el nombre comercial JONCRYL ADR 4468 de BASF.
- El compatibilizador 6 está formado por una cadena principal de copolímero SAN y un éster glicídico de metilo acrílico con el nombre comercial Fine-blend SAG 001 de Nantog Sunny Polymers.

5.3.1.4 Ionómeros

Se utilizó una resina de ionómero basada en un copolímero de etileno y ácido metacrílico juntamente con una sal de sodio o zinc con el nombre comercial SURLYN 8940 de Dow Chemical.

5.3.1.5 Cargas

Se usaron diferentes tipos de cargas inorgánicas y orgánicas de varios suministradores (Tabla 28).

Tabla 28. Materias primas de las diferentes cargas usadas.

Materias primas	Nombre comercial
<i>Sílice (SiO₂)</i>	Ibersil A-150
<i>Halloisita (Al₂Si₂O₅(OH)₄)</i>	Dragonite HP KT
<i>Talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂)</i>	Luzenac HAR T84
<i>Fibra de carbono molido</i>	Sigrafil CM-80

5.3.2 Procedimiento en los ensayos

En los ensayos descritos en los diferentes apartados de esta sección se usó la misma metodología:

- Extrusión o “compounding”:

Primero, el copolímero SAN fue secado durante dos horas a una temperatura de 80°C (previamente a su uso).

Después, fueron pesadas y mezcladas las materias primas. En el caso de los aditivos y el ABS injertado se mezclaron mediante un turbo-mezclador 2 min a 1000 rpm.

Seguidamente, las materias primas fueron dosificadas mediante distintas tolvas a la extrusora de doble husillo. Se usaron dos tolvas para dosificar las materias primas al principio de la extrusora; una para las materias primas en forma de polvo y otra para las de grano. Los procesos de “compounding” se realizaron con una temperatura de masa entre 200 y 250°C.

Una vez obtenido el grano fue inyectado y caracterizado (5.3.3).

- Filamentación o extrusión:

Primero, el ABS fue secado durante dos horas a una temperatura de 80°C (previamente a su uso). Posteriormente, se procedió a su extrusión con una extrusora mono husillo COLLIN, seguidamente, se enfrió mediante dos baños. Finalmente, se realizó la bobina con un sistema de arrastre y bobinado.



Figura 15. Línea de filamentado mediante extrusión mono-husillo.

Una vez realizado el filamento se procedió a su extrusión mediante modelado por deposición fundida con una impresora ULTIMAKER 2 para poder caracterizar los materiales obtenidos.

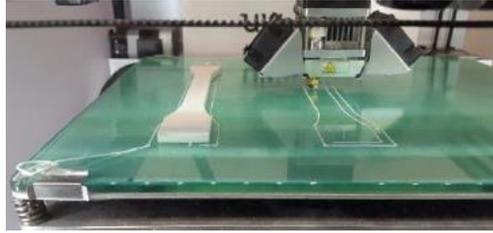


Figura 16. Impresión de probetas por FDM.

5.3.3 Caracterización

El grano obtenido en este proceso, se secó durante cuatro horas a 80°C en una estufa de vacío. Seguidamente, se inyectó para obtener distintos tipos de probetas con el objetivo de caracterizar los ensayos mecánicamente.

Los diferentes ensayos que se realizaron fueron los siguientes:

5.3.3.1 Propiedades mecánicas del grano de ABS

- VICAT o punto de reblandecimiento

Esta técnica se usó con la finalidad de obtener el punto de reblandecimiento de los diversos materiales. El punto de reblandecimiento es la temperatura a la que un material se vuelve más blando y es perforado a una profundidad arbitraria (1 mm). Esta propiedad es definida por la norma ISO 306. El instrumento empleado fue un Coesfeld Material Test. Los valores de resistencia alrededor de 100 °C son adecuados para el sector de la automoción.

- Viscosidad o MVR (“Melt Volume Rate”)

Esta técnica se utilizó con el fin de determinar el caudal volumétrico de fusión o MVR (220 °C y 10 Kg) de diferentes polímeros, es decir, se midió el flujo de un termoplástico fundido. Esta propiedad es definida por la Norma ISO 1133. El instrumento empleado fue Götfeat 011.5. Este valor es importante debido que a un mayor valor de MVR permite realizar el proceso de inyección en un periodo de tiempo más corto, por lo tanto, se pueden producir más piezas por unidad de tiempo.

- Tenacidad o resistencia al impacto

Esta técnica se empleó para obtener la tenacidad o resistencia al impacto de distintos materiales, se midió a 23 °C y -30 °C por los estándares: ISO 180 - 1A “Izod Notched Impact Strength”. Las probetas se realizaron con muescas en la zona intermedia. El instrumento usado fue Zwick Roell HIT 5-5P y Zwick Roell Notching Machine.

- Dureza

Se utilizó la técnica de dureza por hendidura de bola para determinar la dureza de las muestras inyectadas. La norma utilizada fue la ISO 2039-1. El instrumento para medirlo fue: Zwick Roell H04.3106 E.

- Ensayos de tracción

El ensayo de tracción se realizó con una probeta de tipo halterio. Dicho ensayo consiste en someter una probeta a una tensión controlada por ambos extremos, hasta que se produce la rotura de la misma. Las propiedades de tracción se ensayaron en un instrumento Zwick Roell Z010, la norma utilizada fue la ISO 527-1, -2. Se determinaron las propiedades de módulo de tensión ("*Tensile modulus*"), elongación ("*Tensile strain at break*") y fuerza ("*Tensile stress at break*") de rotura, esfuerzo ("*Tensile stress at yield*") y elongación ("*Tensile strain at yield*") de tracción en el límite elástico.

5.3.3.1.1 Inyección de probetas

Existen diversos tipos de probetas utilizados para obtener las diferentes propiedades físicas. Se utilizó el tamaño de probeta 80x40x10 mm para determinar los valores de tenacidad. También se usaron probetas de tipo halterio, donde las zonas anchas tienen las dimensiones de 32,5x20x4 mm y la zona estrecha con 105x10x4 mm, para realizar los ensayos de tracción. Estas probetas fueron moldeadas por inyección utilizando una inyectora ARBURG All Rounder 270 S.

5.3.3.2 Propiedades químicas del grano

- FT-IR

El espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier utilizado en este proyecto fue "IR Affinity Shimadzu". Este instrumento permite la observación del IR y del ATR de distintos compuestos para identificar los componentes principales en el espectro. En este caso, también se usó para determinar el ratio de acrilonitrilo, butadieno, estireno (ABS).^{[25] [26]}

- Cromatografía de gases

Resto de monómeros

El resto de monómeros se realizó con una disolución de dimetilsulfóxido como disolvente y un patrón interno de cumeno que se agitó junto la granza durante 5 horas. Posteriormente, se introdujo en una cromatografía de gases con un espacio de cabeza. Este análisis se realizó con un cromatógrafo 6890N de Hewlett Packard y un espacio en cabeza 7697A de Hewlett Packard. Se determinaron los monómeros ya que son volátiles, a diferencia de los oligómeros del ABS.

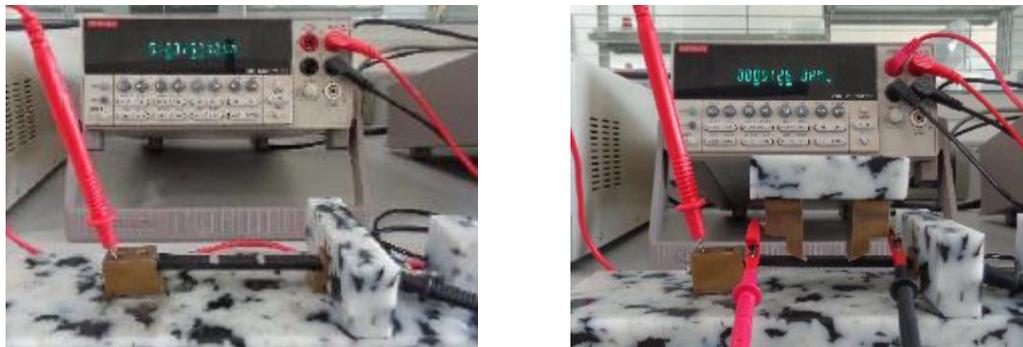
Contenido en oligómeros

Se llevó a cabo la disolución de la granza, en diclorometano y un patrón interno de hexacosano, durante 5 horas. Posteriormente, se realizó una cromatografía de gases con un cromatógrafo 6890N de Hewlett Packard y detector de ionización de llama FID.

5.3.3.3 Propiedades eléctricas

- *Resistividad eléctrica (ρ)*

Se midieron las propiedades de resistividad eléctrica según la norma UNE-EN ISO 3915 con un multímetro Keithley 2000. Se realizaron medidas tanto de valores volumétricos como valores superficiales (Figura 17). Estos valores fueron medidos tanto para muestras procesadas por termoformado como para los filamentos extruidos.



**Figura 17. Procedimiento para realizar las medidas de
A) Resistividad volumétrica; B) Resistividad superficial.**

Las probetas con las dimensiones 90x10x4 mm, procesadas por termoformado o compresión, fueron empleadas para realizar las diferentes medidas de conductividad.

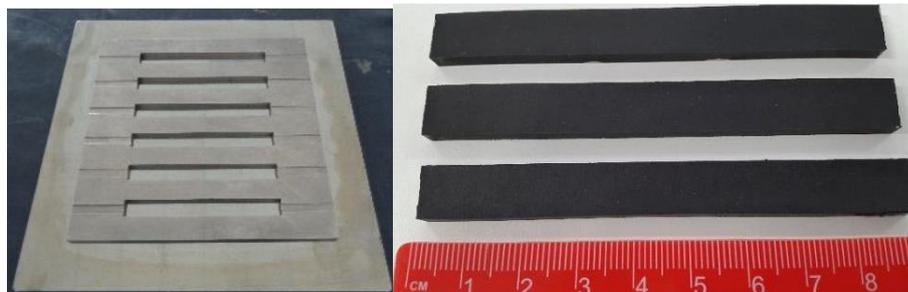


Figura 18. Probetas y molde para proceso de termoformado.

- *Conductividad eléctrica (σ)*

La conductividad eléctrica fue medida a partir de los valores obtenidos de la resistencia eléctrica, ya que es la inversa de éste.

$$1) \rho = [l/s] \cdot R \qquad 2) \sigma = \frac{1}{\rho}$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica, l es la longitud del conductor (la probeta), s es la sección del conductor en m^2 , R es la resistencia en ohmios y σ es la conductividad eléctrica.

- *Determinación de energía mecánica específica (SME)*

El SME o energía mecánica específica, es una medida para la determinación de la cantidad de energía aplicada durante el proceso de extrusión sobre un material. Este valor es calculado como el total de la energía entregada según las ecuaciones siguientes:

$$SME = \frac{n \cdot P \cdot \tau}{n_{max} \cdot Q_m \cdot 100} \text{ (kWH/kg)} \quad SME_2 = SME \cdot 3600 \text{ (kJ/Kg)}$$

Donde n es la velocidad del tornillo (rpm), P es la potencia (kW), τ es el torque (%), n_{max} la velocidad máxima del tornillo (rpm) y Q el flujo másico total (kg/h).

5.3.3.4 Caracterización de las piezas de impresión 3D

La caracterización de las piezas de impresión 3D no fue realizada mediante ninguna normativa debido a la falta de estandarización en el sector, provocada por la novedad de éste.

- *Adhesión entre capas*

Se realizaron diferentes test con el objetivo de medir la adhesión entre capas de los materiales, y así, observar la capacidad de los materiales para realizar piezas complejas con falta de soporte.

Se llevó a cabo la impresión de una esfera hueca para todos los materiales con la finalidad de observar: la adhesión entre capas sin soporte, la calidad del filamento, delaminación y su posible colapso.

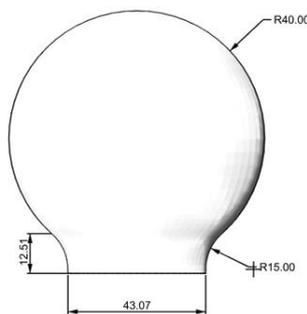


Figura 19. Esquema de la esfera realizada para medir la adhesión entre capas.

Para efectuar un estudio más exhaustivo de las propiedades de adhesión se llevaron a cabo algunos test complementarios como la realización de la ISO 527 (tracción) con probetas impresas por FDM.

Otro test desarrollado por empresas del sector fue la impresión de piezas anguladas con el objetivo de observar delaminación.

- *Alabeo o pandeo*

El ensayo de alabeo o pandeo se llevó a cabo para observar la posible deformación en las piezas de gran longitud, causada por la contracción térmica del material.

Esta propiedad se midió con unas probetas de dimensiones 200x20x20 mm.

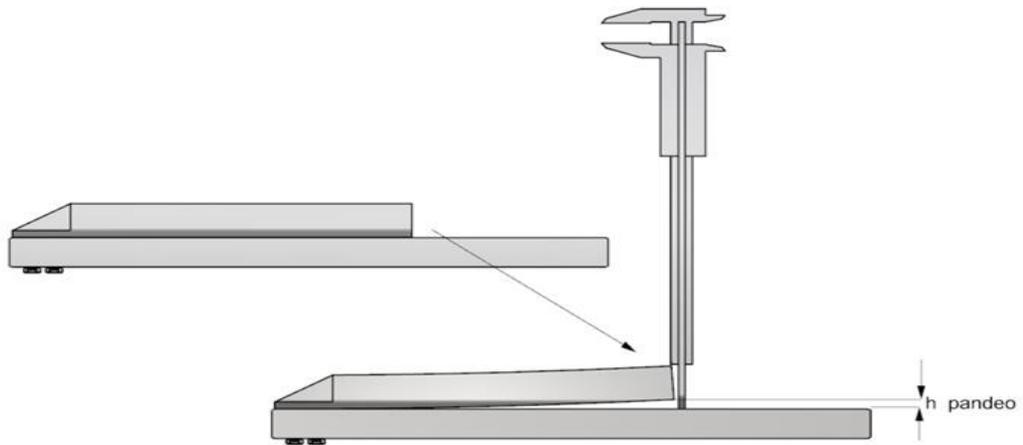


Figura 20. Mecanismo para medir el alabeo en las probetas.

- *Flexión*

Este ensayo se realizó con el objetivo de medir la flexibilidad de las piezas impresas, ya que es una de las principales ventajas del ABS, en comparación con otros materiales. Una mejor flexión permite elaborar piezas con mayores ángulos o sentidos de extrusión que resisten mejor las distintas fuerzas aplicadas.

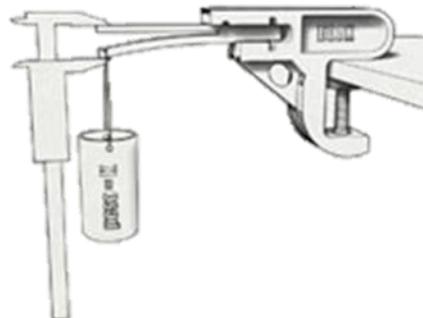


Figura 21. Ensayo de flexión en probetas impresas mediante FDM.

5.4 Bibliografía

- [1] Stratasys. **Apparatus and method for creating three-dimensional objects**. US5121329, 1989.
- [2] 3D Hubs. **3D Printing Trends Q3/2017**, Amsterdam, 2017.
- [3] AT Kearney. **3D printing: A manufacturing revolution**, 2015. [En línea]. Available: <https://www.atkearney.com/documents/10192/5992684/3D+Printing+A+Manufacturing+Revolution.pdf/bf8f5c00-69c4-4909-858a-423e3b94bba3> [Último acceso: 2018 1 17].
- [4] European plastics distributors association (EPDA). **3D Printing will Transform Plastics Industry**, [En línea]. Available: <https://www.epda.com/3d-printing-will-transform-plastics-industry/> [Último acceso: 18 1 2018].
- [5] G. I. Salentijn; P. E. Oomen; M. Grajewski; E. Verpoorte. **Fused Deposition Modeling 3D Printing for (Bio)analytical Device Fabrication: Procedures, Materials and Applications**, *Analytical Chemistry*, vol. 89, nº 13, pp. 7053-7061, 2017.
- [6] S. C. Ligon; R. Liska; J. Stampfl; M. Gurr; R. Mülhaupt. **Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing**, *Chemical Reviews*, vol. 117, pp. 10212-10290, 2017.
- [7] B. P. Gávay. **Investigation and optimization of 3D printers setting and surface treatment**, Universitat de Girona, Master Thesis, 2016.
- [8] W. Palm. **Rapid Prototyping Primer**, Penn state, Learning Factory, 1998.
- [9] O. A. Mohamed; S. H. Masood; J. L. Bhowmik. **Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects**, *Advances in Manufacturing*, vol. 3, pp. 42-53, 2015.
- [10] O. Ivanova; C. Williams; T. Campbell. **Additive manufacturing (AM) and nanotechnology: promises and challenges**, *Rapid Prototyping Journal*, vol. 19, nº 5, pp. 353-364, 2013.
- [11] S. Rohringer. **PLA vs ABS: Filaments for 3D Printing Explained & Compared**, [En línea]. Available: <https://all3dp.com/pla-abs-3d-printer-filaments-compared/> [Último acceso: 2018 1 17].
- [12] HXX. **Glosario de términos comunes de impresión 3D**, [En línea]. Available: <http://hxx.es/2016/02/24/glosario-de-terminos-comunes-de-impresion-3d/> [Último acceso: 2018 1 18].
- [13] P. Anhua. **Research on the Interlayer Stress and Warpage Deformation in FDM**, *Advanced Materials Research*, Vol. 538-541, pp. 1564-1567, 2012.
- [14] B. Stephens; P. Azimi; Z. El Orch; T. Ramos. **Ultrafine particle emissions from desktop 3D**

- printers, *Atmospheric Environment*, vol. 79, pp. 334-339, 2013.
- [15] M. Swan. **Chapter 10: Shrinkage and Warpage**, [En línea]. Available: http://marciaswan.weebly.com/uploads/1/3/5/8/13585698/mfdg_low-res_proof_part2.pdf [Último acceso: 18 1 2018].
- [16] Santa Clara University Engineering Design Center. **Shrinkage and warpage**, [En línea]. Available: http://www.dc.engr.scu.edu/cmdoc/dg_doc/develop/process/physics/b3500001.htm [Último acceso: 18 1 2018].
- [17] I. Capek. **Nature and properties of ionomer assemblies. II**, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 118, pp. 73-112, 2005.
- [18] AENOR. **UNE-EN ISO 527-1:2012. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales**, [En línea]. Available: <http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0050307#.WmBKAKjibcs> [Último acceso: 18 1 2018].
- [19] S. Bordere; J. Corpart; N. El Bounia; P. Gaillard; N. Passade-Boupat; P. Piccione; D. Plée. **Industrial production and applications of carbon nanotubes**, Nanopolymers International Conference, 2007.
- [20] AIMPLAS. **Producción de Masterbatch**, [En línea]. Available: <https://www.aimplas.es/soluciones-a-medida/procesos-transformacion/compounding/masterbatches-produccion> [Último acceso: 18 1 2018].
- [21] X. Zeng; X. Xu; P. M. Shenai; E. Kovalev; C. Baudot; N. Mathews; Y. Zhao. **Characteristics of the Electrical Percolation in Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites**, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, nº 44, p. 21685–21690, 2011.
- [22] L. Hu; F. Hsieh; H. E. Huff. **Corn meal extrusion with emulsifier and soybean fibre**, *Food Science and Technology*, vol. 26, pp. 544-551, 1993.
- [23] T. A. Haley; S. J. Mulvaney. **On-line system identification and control design of an extrusion cooking process: Part I. System identification**, *Food Control*, vol. 11, pp. 103-120, 2000.
- [24] M. Pérez ; R. Sebastian. **Bio-plastics based on blends of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and bio-based polymers**, Master Thesis, Barcelona, 2014.
- [25] M. Adams. **Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers**, United Kingdom, Rapra Reports, pp. 3-5, 1993.
- [26] R. Kuhn; H. G. Müller; G. Bayer; H. Krämer-Lucas; W. Kaiser; P. Orth; H. Eichenauer; K. H. Ott. **Characterization of bimodal bigraft ABS**, *Colloid & Polymer Science*, vol. 271, nº 142, p. 133, 1993.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

6.1 Conclusiones

En este apartado se resumirán las diversas conclusiones a las que se han llegado a lo largo de los tres capítulos de la presente Tesis.

En el capítulo 3 se pretendía realizar la síntesis de un ABS de injerto modificado con un acrilato con el fin de mejorar la aplicabilidad de este material en aplicaciones exteriores. Con este propósito:

- Se logró la síntesis de dicho copolímero de injerto con un contenido de acrilato de *n*-butilo observándose un material con mayor rigidez, comportamiento elástico y resistencia a la intemperie (menor amarilleamiento).
- Se determinó que para obtener este ABS modificado se requiere el uso de partículas de polibutadieno pequeñas debido a su mayor facilidad para ser injertadas.
- Se caracterizaron química y mecánicamente, tanto los látex obtenidos como el ABS final obtenido por el proceso de extrusión o “*compounding*”.

En el capítulo 4 se quería lograr la síntesis de un biocomposite basado en ABS. Con este objetivo:

- Se realizó la fabricación de un material con matriz de ABS añadiendo un 19% de fibras de madera y consiguiendo una buena dispersión de las mismas durante su producción, mediante la elección de un compatibilizador adecuado (3,5 % en peso del copolímero de estireno y anhídrido maleico).
- Se logró un material compuesto con un balance de propiedades adecuadas para sustituir los materiales de ABS reforzados con fibra de vidrio y, a la vez, ser un material procesable por inyección.
- Se llevó a cabo la inyección de un material con un buen acabado superficial en comparación con otros compuestos similares, ofreciéndole un rango de aplicaciones más amplias.
- Se realizó proceso de industrialización llevando a cabo el escalado de la producción desde niveles de laboratorio (15 Kg/h) hasta de producción industrial (500 Kg/h) con unas ligeras pérdidas de propiedades que no llegan a comprometer las posibles aplicaciones del material. Se aseguró la disponibilidad de materias primas y suministradores durante su producción con un estudio completo de dichas materias.
- Se analizaron las diversas aplicaciones junto con algunas empresas del sector, las cuales han testeado los productos ofreciendo buenas referencias.

Por todos estos logros, este trabajo acabó resumido en una solicitud de patente europea (EP3170862) y una PCT (WO2017089222). También cabe destacar algunos premios recibidos como, por ejemplo, “*Frost & Sullivan New Product Innovation Award*” por parte de Frost & Sullivan.

Por último, en el capítulo 5 se pretendía mejorar las prestaciones técnicas del ABS para la tecnología de fabricación aditivo. Con este fin:

- Se analizaron las distintas problemáticas para la tecnología de moldeo por deposición fundida como son el alabeo, la adhesión entre capas, conductividad y la emisión de volátiles. Se sintetizaron varios materiales con matriz de ABS con el objetivo de resolver estas problemáticas y tener un amplio rango de productos para impresión 3D.
- Se caracterizaron las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos y posteriormente, se procedió a su filamentación por extrusión. Seguidamente, se extruyeron estos filamentos mediante moldeo por deposición fundida, obteniendo varias piezas que permitieron caracterizar las propiedades de alabeo, adhesión entre capas y calidad del filamento.

Concretamente se ha conseguido:

- Disminuir el grado de alabeo en las piezas finales mediante la introducción de un 1,5 % en peso de fibra de carbono en la composición de ABS.
- Conseguir un ABS con la conductividad adecuada para ciertas aplicaciones, mediante la utilización de un 3% en peso de nanotubos de carbono.
- Desarrollar un material compuesto basado en ABS junto a un 24% de ácido poliláctico que permite reducir la emisión de compuestos volátiles y la huella de carbono del material obtenido.
- Finalmente, se procedió al procesado industrial de los materiales desarrollados. Primero, se llevó a cabo el escalado industrial con producciones de 500 Kg/h. Posteriormente, varios clientes realizaron piezas para diversas aplicaciones obteniendo resultados positivos.

En base a estos resultados, la empresa ha creado un nuevo porfolio con los diferentes grados ABS aptos para impresión 3D.

En conclusión, se puede determinar que los objetivos marcados en cada capítulo han sido alcanzados llegando a obtener los productos deseados mejorando las prestaciones técnicas o su sostenibilidad.