



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE CALIDAD Y PRODUCTIVIDAD

Empleo de agentes para compatibilizar polímeros, en la formulación de purgas utilizadas en la limpieza de equipos procesadores de termoplásticos.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Presenta:


Genaro Spíndola Barrón

Dirigido por:

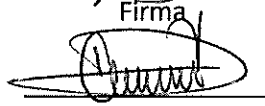
Mtro. Guillermo Hiyane Nashiro

SINODALES

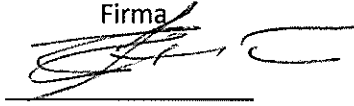
Mtro. Guillermo Hiyane Nashiro
Presidente


Firma

Dra. Aurora Femat Díaz
Secretaría


Firma

MI Eric Huerta Manzanilla
Vocal

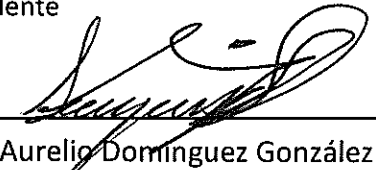

Firma

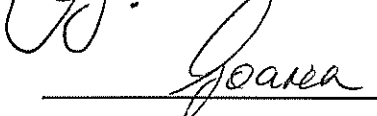
MAP Agustín Martínez Rodríguez
Suplente


Firma

Mtro Javier García Pérez
Suplente


Firma


Dr. Aurelio Domínguez González
Director de la Facultad


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado

RESUMEN

Este estudio corresponde al campo de los materiales “Termoplásticos”. Se presentan los resultados obtenidos para definir una fórmula de un compuesto de purga que pueda utilizarse eficientemente para limpiar una máquina de inyección de termoplásticos, cuando va a ser sometida a un cambio de material por un cambio requerido en la producción. El alcance del estudio está limitado a obtener un compuesto de purga que aplique para purgar equipos cuya producción posterior después de la operación de purga no implica materiales transparentes. Se propone una fórmula general cuyos componentes es sabido que juegan un papel importante en este tipo de productos pero, adicionalmente se incorpora un componente que se considera puede tener un efecto significativo en el desempeño de la formulación y para el cual hasta ahora no hay referencia bibliográfica alguna respecto a su uso en esta aplicación. Se trata de los “Agentes Compatibilizantes”. Estos son productos termoplásticos que utilizados individualmente no producen artículos finales de uso práctico industrial o comercial. El valor de estos agentes poliméricos radica en que son utilizados en la preparación de mezclas de materiales termoplásticos que por sí solos no son compatibles pero al ser combinados con la incorporación del agente compatibilizante, pueden formar una unión más estrecha entre ellos y conseguir un efecto sinérgico de modo que la mezcla obtenida presente propiedades mejores que las de los productos de los que parte. Para el desarrollo experimental se hace uso de una técnica de “Diseño Óptimo de Experimentos” basada en el algoritmo de Fedorov y los resultados se procesan estadísticamente a través de ajustes a un modelo lineal y a través del empleo de Análisis de Varianza (ANOVA). Se emplean en este trabajo dos diferentes agentes compatibilizantes y las fórmulas elaboradas con ellos son utilizadas para purgar una máquina de inyección que ha estado moldeando material en color negro, tanto en resina de Polipropileno como en resina ABS. Se busca que el consumo de materiales sea el mínimo posible y para calificar tal desempeño se comparan frente a productos de referencia. Como resultado final, solamente uno de los agentes compatibilizantes presentó el efecto esperado.

(Palabras Clave: Termoplásticos, Compatibilizantes, Purgas, Extrusión, Inyección)

SUMMARY

This study is in the field of materials known as "Thermoplastics". It presents the results obtained to define a formula for a purging compound which can be used efficiently to clean an injection machine, when it will be subject to a material change required by a change in the production. The scope of the study is limited to obtain a purging compound applied to purge equipment whose following production, after the purging operation, involves no transparent materials. It is proposed a general formula whose components are known to play an important role in this type of product but it is included an additional component which is expected to show a significant effect in the performance of the formula and up to now there is no bibliographic reference about its use in this application. It is the incorporation of "Compatibilizing Agents". These are thermoplastic products which when used individually do not produce final articles of industrial or commercial practical use. The value of these polymeric agents is that they are used in the preparation of blends of thermoplastics materials which are not compatible but when combined with the addition of the compatibilizing agent, can form a closer union between them and get a synergistic effect so that the mixture obtained presents better properties than the products individually. For the experimental development was used a technique of "Optimal Design of Experiments" based on the algorithm of Fedorov and the results are statistically processed through adjustments to a linear model and through the use of analysis of variance (ANOVA). Two different compatibilizing agents are used and the formulas prepared with them are used to purge an injection molding machine which had been molding pieces in black color, both polypropylene resin and ABS resin are used in this work. It is intended that material consumption is minimized and to qualify such performance the results are compared against reference products. As a final result, only one of the compatibilizing agents showed the expected effect.

(Key words: Thermoplastics, Compatibilizers, Purge, Extrusion, Injection)

DEDICATORIAS

A mi Padre, recuerdo entrañable, nobleza y honor.
A él, ejemplo de un hombre de gran corazón.

A mi Madre, principio de vida, entrega y valor.
A ella, la flor que renace, la flor del amor.

A mi esposa, mi sueño anhelado, mi gran ilusión.
A ella, mi gran alegría, mi noble pasión.

A mis hijas, mis tiernos luceros, regalos de Dios.
A ellas, la luz que embellece mi mundo y mí hoy.

A mis hermanos, respaldo invaluable, lealtad y fervor.
A ellos, paciencia invaluable, un fresco calor.

A la Gloria del Gran Arquitecto del Universo.

AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros de generación, que también resultaron mis maestros en muchos sentidos y quienes acompañaron noblemente mi esfuerzo en este trabajo.

A todos mis profesores quienes sin excepción, me brindaron muchas enseñanzas y fuerte respaldo.

A todos aquellos que mantienen la lealtad a la enseñanza académica.

A todos aquellos que brindan y proporcionan oportunidades de aprendizaje y crecimiento.

A las autoridades de la Universidad Autónoma de Querétaro y de la Facultad de Ingeniería.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por sus valiosos programas y apoyos.

Al personal administrativo de la UAQ que siempre facilitaron nuestros trámites.

A mi hermano Jorge por el enorme soporte que me ha brindado.

A mi hermano Roberto por su valioso apoyo en el trabajo experimental.

Para todos ellos todo mi afecto y mi eterno agradecimiento.

CONTENIDO

| | Pag. |
|----------------------------------|------|
| RESUMEN | I |
| SUMMARY | II |
| DEDICATORIAS | III |
| AGRADECIMIENTOS..... | IV |
| ÍNDICE DE FIGURAS | VI |
| ÍNDICE DE TABLAS | VIII |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO | 14 |
| CAPÍTULO III. METODOLOGÍA | 50 |
| CAPÍTULO IV. RESULTADOS | 67 |
| CAPÍTULO V. CONCLUSIONES | 77 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 79 |
| ANEXOS | |

INDICE DE FIGURAS

| | Pag. |
|--|-------------|
| FIGURA 1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS | 4 |
| FIGURA 1.2 ESQUEMA DE LA POLIMERIZACIÓN | 5 |
| FIGURA 1.3 COMPONENTES SIMILARES ENTRE LAS MÁQUINAS DE INYECCIÓN Y DE EXTRUSIÓN | 8 |
| FIGURA 2.1 CADENAS POLIMÉRICAS EN LOS TERMOPLÁSTICOS | 16 |
| FIGURA 2.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS | 18 |
| FIGURA 2.3 VARIACIÓN DEL VOLUMEN ESPECÍFICO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA | 21 |
| FIGURA 2.4 CURVA DE FLUJO TÍPICA DE POLÍMEROS EN ESTADO FUNDIDO | 23 |
| FIGURA 2.5 COMPORTAMIENTO PSEUDOPLÁSTICO DE POLIMEROS EN ESTADO FUNDIDO | 25 |
| FIGURA 2.6 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA LÍNEA DE EXTRUSIÓN | 30 |
| FIGURA 2.7 PARTES DE UNA EXTRUSORA | 30 |
| FIGURA 2.8 ZONAS Y SECCIONES EN EL TORNILLO Y EL BARRIL DE UN EXTRUSOR | 31 |
| FIGURA 2.9 EVOLUCIÓN DE LA PRESIÓN A LO LARGO DE LAS ZONAS EN EL EXTRUSOR | 32 |
| FIGURA 2.10 ESQUEMA DEL MOLDEO POR INYECCIÓN | 33 |
| FIGURA 2.11 EJEMPLO DEL DESPERDICIO GENERADO EN UNA ETAPA DE TRANSICIÓN DE MATERIAL EN UN PROCESO DE MOLDEO | 35 |
| FIGURA 2.12 COMPATIBILIZACIÓN POR CO-POLÍMEROS DE BLOQUE | 45 |
| FIGURA 2.13 COMPATIBILIZACIÓN POR POLÍMEROS NO-REACTIVOS CONTENIENDO GRUPOS POLARES | 46 |
| FIGURA 2.14 COMPATIBILIZACIÓN REACTIVA | 46 |
| FIGURA 2.15 COMPATIBILIZACIÓN DE PP CON PET A TRAVÉS DE DIFERENTES AGENTES COMPATIBILIZANTES | 48 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 3.1 DIAGRAMA DEL PROCESO DE PURGA | 52 |
| FIGURA 3.2 ETAPAS DE LA EXPERIMENTACIÓN | 53 |
| FIGURA 3.3 MÁQUINA DE INYECCIÓN EMPLEADA EN LA EXPERIMENTACIÓN | 54 |
| FIGURA 3.4 MOLDE UTILIZADO EN LA EXPERIMENTACIÓN | 54 |
| FIGURA 3.5 PIEZA MOLDEADA | 55 |
| FIGURA 3.6 BALANZA GRANATARIA | 55 |
| FIGURA 3.7 DIAGRAMA DE PARAMETROS | 57 |
| FIGURA 4.1 CONSUMO DE PEBD AL EMPLEARSE COMO PURGA PARA EL MATERIAL NEGRO PP-A | 69 |
| FIGURA 4.2 CONSUMO DE PEBD AL EMPLEARSE COMO PURGA PARA EL MATERIAL NEGRO ABS | 69 |

INDICE DE TABLAS

| | Pag. |
|---|-------------|
| TABLA 2.1 PRINCIPALES ADITIVOS EMPLEADOS EN EL PROCESAMIENTO DE TERMOPLÁSTICOS | 28 |
| TABLA 3.1 COMPONENTES DE LA FÓRMULA BASE DEL COMPUESTO DE PURGA | 51 |
| TABLA 3.2 CINCO FACTORES DE CONTROL A DOS NIVELES | 58 |
| TABLA 3.3 MATRIZ DE INFORMACIÓN NIVEL ALTO-NIVEL BAJO | 59 |
| TABLA 3.4 MATRIZ DE INFORMACIÓN % DE ADICIÓN DE CADA COMPONENTE | 60 |
| TABLA 3.5 RESUMEN DE RESULTADOS EN R-STUDIO EN LA EJECUCIÓN DEL ALGORITMO DE FEDEROV/D-OPTIMAL | 62 |
| TABLA 3.6 CORRIDAS A TOMAR DE LA MATRIZ ORIGINAL | 63 |
| TABLA 3.7 MATRIZ DE DISEÑO NIVEL ALTO – NIVEL BAJO | 63 |
| TABLA 3.8 MATRIZ DE DISEÑO % DE ADICIÓN | 64 |
| TABLA 4.1 CONSUMOS DE PEBD AL EMPLEARSE COMO PURGA PARA LOS MATERIALES EN COLOR NEGRO “PP-A” Y “ABS” | 68 |
| TABLA 4.2 CONSUMOS DE PURGA PARA CADA UNA DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES DE ACUERDO CON EL DISEÑO ÓPTIMO DE EXPERIMENTOS | 71 |
| TABLA 4.3 ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE COSTOS | 76 |

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Sin duda alguna la actividad industrial de la actualidad presenta abundantes innovaciones y grandes avances tecnológicos que siguen transformando continuamente el estilo de vida de las personas. Uno de los sectores industriales en donde puede apreciarse con claridad estos rápidos y constantes cambios, es el que corresponde a la industria de los plásticos.

Los materiales plásticos actualmente encuentran uso en una gran diversidad de aplicaciones, los podemos encontrar en artículos de uso doméstico, los podemos encontrar en artículos médicos o del campo científico y los podemos encontrar en infinidad de aplicaciones industriales.

Solo por mencionar algunos ejemplos, los materiales plásticos actualmente participan en algunas industrias como la aeronáutica, la automotriz, la electrónica, la eléctrica, la de construcción, la de empaque, la de juguetes, etc. etc.

Cada vez es más frecuente observar aplicaciones y usos de los materiales plásticos en artículos y productos de alta sofisticación y características técnicas especiales.

Por otro lado, a la par de los avances tecnológicos entran en escena otros fenómenos como la globalización y la alta competitividad en los mercados internacionales en donde para sobrevivir, las empresas tienen que desarrollar sistemas y estrategias que les permitan mantener la preferencia de sus clientes.

El sector industrial de los plásticos no es ajeno a estas condiciones y por lo mismo cualquier esfuerzo que permita optimizar los recursos será de gran aporte para los fines empresariales.

El tema de estudio que se desarrolla en este documento pertenece a este vasto y dinámico campo industrial de los plásticos, particularmente, está

inmerso en el sector del procesamiento de los materiales llamados “termoplásticos” los cuales, constituyen el mayor volumen del sector en términos de toneladas procesadas.

A fin de contextualizar adecuadamente este trabajo, resulta conveniente presentar un panorama general que permita ubicar con precisión el campo de aplicación. Tal es el propósito de este primer capítulo.

Se aborda en primer término el sector tecnológico principal al que pertenece el trabajo, los polímeros; después, se define el campo de aplicación particular, los termoplásticos; se presenta entonces el foco de interés dentro de ese campo de aplicación, la reducción de desperdicio en la limpieza de las máquinas procesadoras de termoplásticos; a continuación, se menciona de manera general el tema fundamental alrededor del cual se desarrolla este trabajo, los agentes para compatibilizar polímeros; se formulan entonces las preguntas de investigación y se plantean la hipótesis y los objetivos; se describen los beneficios esperados o la justificación para este estudio y finalmente se señalan los alcances y limitaciones del mismo.

1.1 Los Polímeros – Sector Tecnológico

Los polímeros son materiales cuya estructura molecular, a diferencia del resto de las sustancias, está compuesta por cientos de miles de átomos unidos entre sí a través de enlaces que forman un arreglo geométrico más o menos regular a lo largo de una larga cadena que alterna en su composición principalmente átomos de carbono e hidrogeno.

Reciben el nombre de polímeros, del griego “poli” que significa muchos y “mero” que significa partes, porque las largas y complejas cadenas que los constituyen están formadas por muchísimas unidades más simples idénticas entre sí, o al menos muy similares. Precisamente el gran tamaño de las moléculas poliméricas es lo que les confiere características especiales y distintas a las de las unidades más simples que los componen.

Los polímeros pueden clasificarse desde diferentes criterios, la figura No. 1.1 muestra una clasificación generalmente aceptada. Como puede apreciarse, un primer nivel de esta clasificación distingue a estos materiales en función de la fuente que les dio origen, es decir, son naturales o sintéticos.

El segundo nivel los subdivide en atención al uso o aplicación que tienen los polímeros, que como se verá más adelante, depende de la composición y estructura específica de cada polímero. En el caso de los naturales, la figura muestra la subdivisión en Polisacáridos, Proteínas, Elastómeros y otros. Los polímeros sintéticos se subdividen en Elastómeros, Plásticos y Fibras.

Nótese que tanto en los polímeros naturales como en los polímeros sintéticos se pueden encontrar los polímeros del tipo “Elastómero” que son aquellos que presentan una alta elasticidad y a temperatura ambiente son blandos y deformables, este tipo de polímero puede tener origen natural o sintético. Finalmente, un tercer nivel de subdivisión se aplica a los polímeros “plásticos”, se basa en la respuesta del material ante la aplicación de calor, es decir, los plásticos pueden ser Termoestables (comúnmente llamados Termofijos) o Termoplásticos. En la figura se destaca en color rojo la posición que ocupan los materiales termoplásticos a cuyo campo pertenece este trabajo.

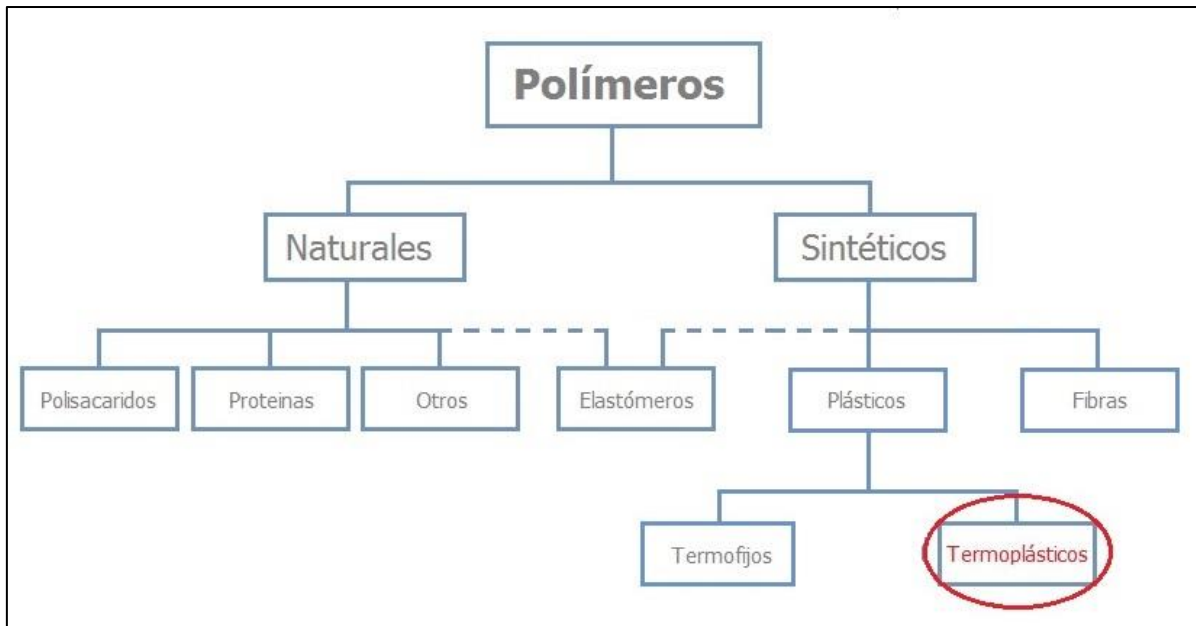


Figura 1.1 Clasificación de los Polímeros

Los polímeros sintéticos, los creados por el hombre, se obtienen a partir de un proceso químico que es denominado “Polimerización”. En la figura 1.2 se esquematiza el proceso de polimerización, en ella se representan con una letra “M” los monómeros (mono = una) que son las sustancias simples que al ser unidas entre sí, conforman las cadenas de gran tamaño que constituyen el polímero.

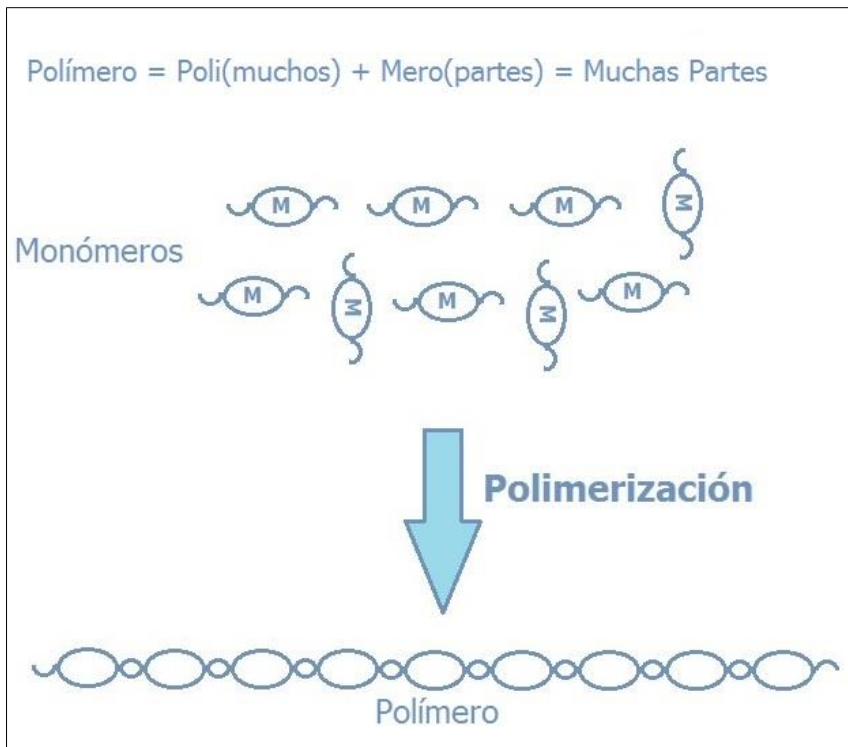


Figura 1.2 Esquema de la Polimerización.

Dependiendo del monómero del que se parta se obtendrán materiales poliméricos de diferentes propiedades y características que serán utilizados de acuerdo con los requerimientos de cada aplicación en particular.

Existen diferentes mecanismos de reacción y diferentes procesos para llevar a cabo la polimerización, los detalles quedan fuera del alcance de este documento y el lector interesado podrá encontrar una vasta literatura especializada respecto al tema.

1.2 Termoplásticos – Campo específico de aplicación

Los termoplásticos son aquellos polímeros que cuando son sometidos al calor (generalmente temperaturas por arriba de los 100°C y que pueden llegar hasta los 300°C) son susceptibles de ser deformados y moldeados. Cuando se les aplica el calor, tienden a ablandarse y fluir, lo que permite modificar su forma geométrica a través de un esfuerzo mecánico como sería la presión ejercida sobre el material fundido para hacerlo pasar a través de un orificio o cavidad. Al retirar la fuente de calor o someterlos a rápido

enfriamiento, se detiene la tendencia al flujo y se endurecen nuevamente fijando así la forma que se les dio mientras estaban bajo el efecto del calor.

La característica principal de los termoplásticos y a la cual obedece el nombre que se les da, es que pueden ser moldeados en repetidas ocasiones, gracias a esta propiedad, es posible reprocesar material rechazado dentro de una línea de producción y reciclar artículos que ya han cumplido con su tiempo de vida útil.

En el Anexo C, se presenta una relación de los termoplásticos más comunes en la actualidad. Se incluye su nombre común, la abreviación con la que se identifica (misma que se utiliza en este documento) y una figura que muestra su categorización de acuerdo con sus propiedades.

Son varios los métodos empleados para moldear los termoplásticos, sin embargo, los principales y por mucho, son solamente dos, el proceso de “Inyección” y el proceso de “Extrusión”. Estos dos tipos de proceso constituyen la inmensa mayoría del total de termoplásticos procesados en el sector industrial actual.

Los procesos de inyección y extrusión de termoplásticos serán explicados en detalle en el próximo capítulo, por el momento se presenta a continuación una breve descripción de cada uno de ellos:

- Inyección: Se trata de un proceso intermitente en el que el material en estado fundido se hace fluir hasta un molde cerrado que le dará la forma final que se desea. Cuando se ha ocupado todo el volumen de la parte hueca del molde (cavidad), se detiene el flujo del material, se enfría el molde y cuando el material termoplástico dentro del molde ha endurecido nuevamente, el molde se abre para liberar la pieza obtenida y dar inicio a un nuevo ciclo de inyección. Ejemplos de los artículos obtenidos por este proceso son: Una cubeta, la cubierta de un electrodoméstico como una aspiradora, el tablero de un automóvil, etc.

- Extrusión: Es un proceso continuo, no se interrumpe para completar un ciclo como en el caso de la inyección, el material fundido se hace fluir a través de un dado que define la sección transversal del producto que se está fabricando. Al salir del dado, se aplica enfriamiento para solidificar el material pero se mantiene un avance continuo hacia adelante. Ejemplos de artículos obtenidos por este proceso son: Una manguera, un tubo, la moldura de un automóvil o el perfil de plástico que forma parte de una persiana, etc.

Los equipos empleados para los procesos de inyección y de extrusión, son las máquinas inyectoras y las máquinas extrusoras; aunque difieren en su funcionamiento particular, comparten los principios físicos básicos para moldear los termoplásticos, por lo mismo, algunos de los componentes de las máquinas de inyección son muy similares a algunos de los componentes en las máquinas de extrusión. La figura 1.3 presenta un esquema de los principales componentes involucrados tanto en el proceso de inyección como en el proceso de extrusión, se describen a continuación:

1. Tolva de Alimentación. Es el recipiente que contiene el material termoplástico que será moldeado, tiene en el fondo una apertura a través de la cual fluye el material hacia la máquina moldeadora.
2. El material generalmente se presenta en forma de gránulos cilíndricos cuyo tamaño va de 2 a 6 mm. También puede tratarse de material en forma de hojuelas.
3. Barril o Cañón. Se llama así al cuerpo principal de la máquina que propiamente es un cilindro de acero y en el cual se lleva a cabo la fundición del polímero y su transportación hacia el molde o dado que le dará forma como producto terminado.
4. Husillo o Tornillo. Es el dispositivo que mueve y transporta el material dentro del barril, además, su movimiento giratorio favorece la fundición del polímero por la fricción generada.
5. Calefactores. Generalmente son resistencias eléctricas que rodean el cuerpo externo del barril y le transfieren el calor necesario para mantener el perfil de temperaturas deseado a lo largo del mismo.

6. Boquilla. Es el orificio por el que sale la masa fundida de polímero y que conecta al barril con el molde o dado que dará la forma final al artículo o perfil que se está fabricando.

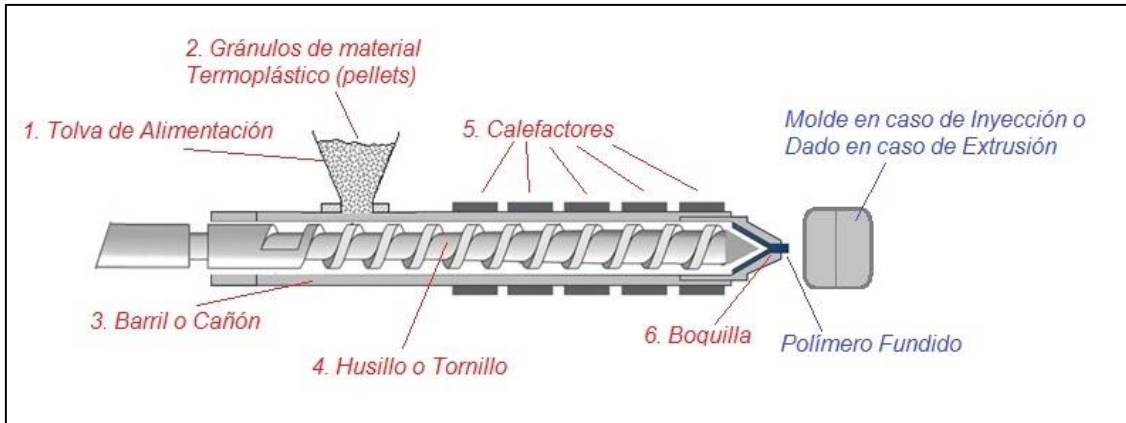


Figura 1.3 Componentes similares entre las máquinas de inyección y de extrusión.

Aunque dentro de ciertos límites, una máquina de inyección o una máquina de extrusión, puede emplearse para procesar diferentes materiales termoplásticos; de la misma manera, una misma máquina puede emplearse para obtener diferentes productos terminados, es decir, mediante un simple cambio de herramental (moldes o dados), la máquina puede ser utilizada para fabricar diferentes artículos.

Actualmente el mercado industrial de los termoplásticos es muy amplio, cada año se consumen a nivel mundial millones de toneladas de una variedad igualmente amplia de polímeros de esta clase, sus aplicaciones son muy diversas y pueden ir desde un artículo tan simple como una cuchara desechable, hasta artículos tan complejos y sofisticados como una válvula cardiaca artificial o un componente electrónico de una nave espacial.

1.3 Disminución del desperdicio y los compuestos de purga – El foco de interés

Las máquinas moldeadoras como las inyectoras o extrusoras, pueden estar expuestas a cambios respecto a los materiales que están procesando y

estos cambios pueden ser muy frecuentes debido a la alta dinámica en las líneas de producción.

Son dos los principales casos en donde se requiere de hacer cambio de material en la máquina moldeadora, el primero de ellos se presenta cuando una máquina pasará a producir el mismo artículo de la producción anterior pero en color diferente; el segundo caso se presenta cuando una máquina cambia de resina, es decir el tipo de polímero que se estará procesando es diferente, este segundo caso normalmente coincidirá también con un cambio del molde o del dado utilizado para fabricar una pieza distinta.

Sin embargo, estos cambios en una línea de procesamiento de termoplásticos, puede que no resulten una operación fácil y rápida. Normalmente la nueva producción presentará contaminación por residuos del material anterior y si no se lleva a cabo una limpieza adecuada y eficiente de la máquina, tomará mucho tiempo eliminar esta contaminación y consumirá mucho material que será rechazado por no cumplir con los requerimientos de calidad. En el mejor de los casos, el material rechazado se enviará a una operación de reciclado que no deja de representar un costo adicional.

Esta problemática de la limpieza de las máquinas y cambios lentos con alto nivel de desperdicio ha sido abordada de diferentes maneras, sin embargo, la más eficiente ha resultado la que hace uso de "Compuestos de Purga".

Los compuestos de purga, que en lo sucesivo en este documento se utilizará también de manera indistinta el término "purgas" para referirse a ellos; son mezclas de diferentes ingredientes que en su conjunto proporcionarán un efecto limpiador de la máquina procesadora de termoplásticos. Esta acción limpiadora de la purga, es análoga a la que hace un detergente de ropa al emplearse para lavar las prendas de vestir que ya están sucias y contaminadas por tierra, polvo, manchas, etc. Si se lava la prenda solo con agua el nivel de limpieza alcanzado no es como aquel que se obtiene al utilizar detergente.

La purga busca evacuar de la máquina procesadora todos aquellos residuos de material termoplástico no deseado que interferirán con la calidad de la producción nueva.

Desde el punto de vista de un enfoque de empresa de alta productividad como en los programas de “manufactura esbelta”, una operación de limpieza de la máquina no agrega valor al producto, sin embargo, es necesaria y no puede eliminarse, favorece la disminución del desperdicio, esto es, la disminución de lo que no agrega valor.

Por otro lado, las purgas disponibles actualmente, en su gran mayoría son productos importados y de alto precio, la mayor parte de los proveedores son distribuidores que tienen que importar dichos materiales. Los clientes usuarios muestran alta sensibilidad al precio que aunado a la dificultad para contar con estos productos de manera inmediata, se desalienta el consumo de los mismos.

1.4 Agentes para compatibilizar polímeros – La Solución

Dentro del amplio campo de los polímeros termoplásticos, existe una familia de productos cuyo valor tecnológico no corresponde a un material de moldeo, sus características y propiedades como materiales independientes no presentan ventajas mecánicas para alguna aplicación de un artículo final particular.

Sin embargo, estos materiales se emplean en la preparación de mezclas funcionales y eficientes de polímeros distintos que originalmente no forman mezclas compatibles. Se trata de los “agentes para compatibilizar polímeros” y normalmente se les conoce como “agentes compatibilizantes”, término que se utilizará en este documento para hacer referencia a ellos.

Cuando en la mezcla de polímeros inmiscibles se incorporan estos materiales compatibilizantes, se consigue una buena integración entre las fases

de los distintos polímeros y se obtienen materiales cuyas propiedades superan aquellas de los polímeros de los que se parte.

Los agentes compatibilizantes son el principal elemento innovador en la formulación de compuestos de purga que se desarrolla en este trabajo. Aunque en la revisión de la literatura no se encontraron suficientes referencias en una conexión directa con el tema de estudio de los compuestos de purga, en este trabajo esa vinculación es elemento de gran importancia.

1.5 Las preguntas de investigación

¿Es posible contar con una línea de purgas de fabricación local?

¿Es posible contar con una formulación original cuyos componentes se encuentren fácilmente en el mercado?

¿Puede conseguirse que su uso sea simple y amigable para el usuario?

¿Podrían atenderse tanto los segmentos de termoplásticos comunes de alto volumen y bajo precio, así como los segmentos de los termoplásticos de especialidad y alto precio?

¿Puede lograrse igualar o superar el desempeño “costo-beneficio” de las purgas actualmente disponibles en el mercado?

¿Sería posible que después de ser utilizadas, pudieran reciclarse?

1.6 Hipótesis

La incorporación de un agente para compatibilizar polímeros, a una formulación base de un compuesto de purga, incrementa su poder de limpieza y reduce el desperdicio de tiempo y materiales empleados en la evacuación de residuos contaminantes de una máquina procesadora de termoplásticos.

1.7 Objetivos

1. Obtención de un compuesto de purga para aplicación específica en moldeo por inyección de materiales termoplásticos no transparentes y cuya formulación incluya un agente para compatibilizar polímeros.
2. El compuesto de purga obtenido debe funcionar tanto para polímeros comunes de alto consumo como el Polipropileno (PP), como para los polímeros especiales normalmente llamados técnicos o de ingeniería, como el copolímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).

1.8 Justificación

El mercado mexicano del procesamiento de termoplásticos, presenta un alto potencial para el consumo de purgas. Se estima que no más del 25 % de los procesadores de termoplásticos utilizan los compuestos de purga.

Es más probable encontrar un procesador de termoplásticos de tamaño grande utilizando los compuestos de purga de manera recurrente en sus operaciones mientras que es muy raro encontrar procesadores de tamaño mediano o pequeño con estas prácticas. Sin embargo, el dinamismo y tendencia del mercado actual parecen estar forzando a que se implementen cada vez más este tipo de soluciones a fin de conseguir la disminución de desperdicio, una mayor productividad y mejor calidad.

Contar con una estrategia efectiva para la formulación y preparación de purgas puede representar la oportunidad de desarrollar un mercado local que puede ser satisfecho con productos muy eficientes.

1.9 Alcances y limitaciones

El enfoque para el desarrollo de este trabajo es altamente práctico y la experimentación y ensayos respectivos se llevan a cabo de una manera muy similar a lo que se realiza en una planta productiva que utiliza y evalúa purgas como agentes de limpieza de las máquinas de proceso.

Las formulaciones que se utilizan en las pruebas correspondientes son mezclas físicas de diferentes aditivos, no se considera en este trabajo, llevar a cabo alguna reacción química en busca de algún componente particular.

Para la medición de resultados no se utilizan instrumentos sofisticados ni de gran definición como los utilizados para escudriñar respecto a una estructura molecular. Simplemente se miden consumos de materiales y a partir de esos datos se infieren conclusiones a través de cierto procesamiento estadístico.

II. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los principales conceptos y bases técnicas que sustentan el desarrollo del campo tecnológico al que corresponde el presente trabajo. Se compone de 5 secciones en donde las primeras tres corresponden con tópicos comunes a todo el sector de los termoplásticos y cuyos principios teórico-técnicos se mantienen prácticamente sin cambio en las últimas 3 décadas.

La primera sección habla de las principales propiedades implicadas en el procesamiento de los termoplásticos; la segunda sección aborda el tema de los aditivos que pueden modificar tales propiedades y la tercera sección describe los principales procesos a los que se someten los materiales termoplásticos para obtener artículos terminados.

Las dos últimas secciones del capítulo corresponden con lo particular del tema que se desarrolla en este trabajo y se tratan con un poco más de detalle. La cuarta sección presenta y describe los diferentes tipos de compuestos de purga que actualmente se emplean para limpiar las máquinas que procesan los termoplásticos. La quinta sección se enfoca en los agentes compatibilizantes que de acuerdo con la hipótesis de este estudio, pueden constituir el componente principal en los compuestos de purga.

2.1 Propiedades de los termoplásticos

Dependiendo de los monómeros de los que se parta y de las condiciones de proceso empleadas en la polimerización, quedará definida la estructura y composición molecular del polímero obtenido. Esta estructura molecular del polímero da origen a sus características Físico-Químicas y estas a su vez definen las propiedades con las que se comportará durante su procesamiento al momento de ser moldeado y definen también las propiedades con las que se desempeñará en su uso final (Kumar y Gupta, 2003).

Para los fines de este trabajo, en esta sección solo se aborda lo relacionado con las principales dos propiedades que tienen la mayor relevancia en el procesamiento de los termoplásticos. Estas propiedades son las “temperaturas de transición” y el “comportamiento reológico”, antes de explicar y definir estas propiedades, se describen los factores estructurales de la cadena polimérica que las afectan directamente.

La Universidad de Alicante en su publicación titulada “Tecnología de Polímeros” (Beltrán y Marcilla, 2012) resume de manera clara los conceptos relativos a las propiedades de los termoplásticos que son de interés a este trabajo. Se exponen a continuación en las secciones 2.1.1 y 2.1.2

2.1.1 Factores estructurales que definen las propiedades de los termoplásticos.

- Linealidad y ramificación

La característica fundamental de los materiales termoplásticos es que presentan la habilidad de fundir o reblandecer cuando se les aplica calor y endurecen cuando se retira la fuente de calor o se someten a enfriamiento forzado. Este efecto de reblandecer y endurecer puede repetirse casi indefinidamente sin alterar sustancialmente las propiedades del polímero.

Esta característica de los termoplásticos, es posible solo gracias a que las cadenas de polímero no están entrecruzadas, es decir, existe cierto grado de libertad entre las macromoléculas para que se puedan desplazar unas respecto a otras.

Cuando durante las reacciones de polimerización no existen reacciones secundarias, se obtienen polímeros lineales, no ramificados, como el que se muestra en la figura 2.1(a); bajo ciertas condiciones de polimerización se obtienen ramificaciones que pueden ser cortas o largas, figura 2.1 (b) y 2.1 (c). Las propiedades de los polímeros variarán considerablemente dependiendo de si existen o no ramificaciones y de la longitud de las mismas.

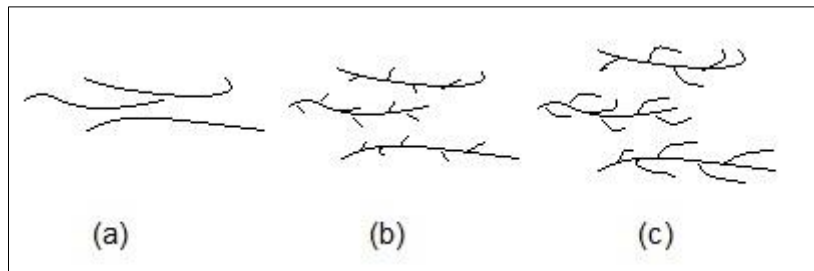


Fig. 2.1 Cadenas poliméricas en los termoplásticos. a) Lineal no ramificado; b) Lineal con ramificaciones cortas; c) Lineal con ramificaciones largas

Las ramificaciones proporcionan volumen libre y aumentan la separación entre las cadenas, de ahí su relación con la densidad del polímero y, como se verá más adelante, con la capacidad de cristalizar del mismo. Los polímeros lineales y ramificados funden y son, en general, solubles en ciertos disolventes.

Si las cadenas del polímero están entrecruzadas, se trata de los materiales que constituyen la clasificación mencionada anteriormente en el capítulo I, los termoestables, materiales ajenos al campo de aplicación de este trabajo.

- Tipos de átomos en la cadena principal y sustituyentes de la misma

Las fuerzas de cohesión entre las cadenas del polímero están fuertemente condicionadas por las características de los átomos y de los sustituyentes de la cadena principal, por ejemplo, su polaridad y su volumen. El efecto en las fuerzas de cohesión determinará la flexibilidad del material, la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión y la capacidad de cristalización, entre otras propiedades.

- Tipo de unión entre monómeros

Dependiendo del polímero del que se trate, este puede tener en su estructura, debido a ciertas variaciones en el proceso de polimerización, cierto

grado de enlaces que son menos estables que los del resto de la cadena, este tipo de enlaces puede ser la causa de cierta degradación en el polímero.

- Peso molecular

Para un volumen dado, polímeros de bajo peso molecular tienen un mayor número de extremos de cadena en comparación con los de alto peso molecular. Debido a que los extremos de la cadena están menos restringidos, tienen una mayor movilidad a una temperatura dada. Esto resulta en un valor menor de la Temperatura de Transición Vítrea (Tg). Además, mayores longitudes en las cadenas del polímero ofrecen mayor resistencia a desplazarse y fluir en el estado fundido. Mayores pesos moleculares normalmente corresponden también con mayores viscosidades.

- Co-polímeros

Cuando en un proceso de polimerización se utilizan dos o más monómeros químicamente diferentes, el polímero resultante se denomina co-polímero. Comúnmente se emplean sólo dos, o como máximo tres monómeros diferentes.

La estructura química de los co-polímeros es más compleja que la de los polímeros, al estar formados por más de un monómero, pueden variar en su composición y en la longitud de secuencia, lo que condicionará las propiedades finales.

- Configuración de los sustituyentes

La configuración es la ordenación en el espacio de los sustituyentes alrededor de un átomo particular. Si los grupos sustituyentes quedan alternativamente por encima y por debajo del plano principal, la configuración se denomina sindiotáctica, mientras que la secuencia al azar corresponde a la configuración atáctica. El tipo de configuración también condiciona el comportamiento del material.

- Grado de cristalinidad

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La figura 2.2 muestra las diferentes estructuras cristalinas, un sistema amorfo, uno semicristalino y otro cristalino. En estado sólido, algunos polímeros son completamente amorfos, otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semicristalino. Con frecuencia se utiliza el término cristalino en lugar de semicristalino, aunque ningún polímero es completamente cristalino.

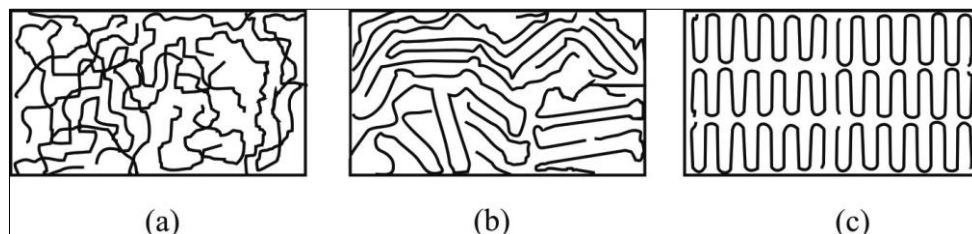


Figura 2.2 Estructuras cristalinas. a) Sistema amorfo, b) semicristalino y c) cristalino

Fuente: Beltrán, M., & Marcilla, A. (2012). Tecnología de Polímeros. San Vicente de Raspeig: Publicaciones UA

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geométricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero, limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura: polímeros ramificados, polímeros atácticos y copolímeros con cantidades significativas de dos o más constituyentes monoméricos bastante diferentes.

Los polímeros se comportan de manera diferente durante el procesado dependiendo de si tienen capacidad para cristalizar o no.

2.1.2 Principales propiedades involucradas en el procesamiento de termoplásticos.

- Temperaturas de Transición

Los materiales termoplásticos pueden presentar dos niveles o rangos de temperatura en donde se presentan algunos cambios físicos en su constitución, de ahí que se llamen temperaturas de transición.

Cuando el polímero está en estado fundido, por efecto de la temperatura a la que está siendo sometido, normalmente sus moléculas se encontrarán en un arreglo desordenado sin una orientación específica. En este estado fundido, cada macromolécula del polímero cuenta con cierta energía que le permite tener movimientos de rotación en sus estructuras componentes o de deslizamiento entre las cadenas o sectores de las mismas. El volumen libre no ocupado por cada molécula es amplio.

Sin embargo, cuando el polímero se somete a enfriamiento, sus cadenas empiezan a perder la energía con la que contaban y sus movimientos empiezan a dificultarse. Dependiendo de la estructura molecular del polímero, este puede tender a que sus cadenas se acomoden de manera más o menos simétrica y formar arreglos o patrones de empaquetamiento que dan origen a los fenómenos de cristalinidad que se han discutido en el segmento anterior.

Si el polímero logra acomodar todas sus cadenas en una forma ordenada y simétrica, se consigue que el movimiento entre las cadenas prácticamente se detenga por completo y se dice que se alcanzó el estado cristalino. La temperatura a la que se presenta este fenómeno se le llama la temperatura de cristalización (T_c) o temperatura de fusión (T_m) si la transición se hizo a la inversa, es decir, desde el estado sólido hacia el estado fundido.

Por otro lado, si cuando el material se está enfriando sus moléculas no consiguen ordenarse y formar segmentos simétricos, estas han detenido sus movimientos aunque no del todo y algunos de sus sectores siguen rotando y

deslizándose, se dice entonces que el material es amorfo, para llegar a detener estos movimientos aún presentes en las cadenas poliméricas es necesario disminuir aún más la temperatura para quitar por completo energía a los segmentos que mantenían el movimiento. Cuando este polímero amorfo ya no presenta movimientos entre segmentos de sus cadenas, se dice que se ha alcanzado la temperatura de transición vítrea (T_g).

En la figura 2.3, se representa la variación del volumen específico de dos polímeros con la temperatura, (a) cristalino y (b) amorfo. A temperaturas elevadas, los polímeros termoplásticos se encuentran en un estado líquido o fundido en el que pueden pasar rápidamente de una conformación a otra. En esta situación el volumen libre asociado a las moléculas es grande y, por tanto, el volumen específico también lo es. Para que un segmento de una cadena de polímero se mueva con respecto a otro se requiere energía térmica, y, en las condiciones descritas, hay suficiente energía para que estos movimientos sean posibles.

Las moléculas de polímero con una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc.) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, a la temperatura a la que cabría esperar que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad de las moléculas es demasiado alta, y/o su geometría demasiado compleja para adquirir una conformación cristalina. De modo que, en estos casos, en el estado sólido, persiste la conformación desordenada típica de los líquidos. Este es el caso del polímero amorfo (b) representado en la figura 2.3 en el que, como se puede ver, la disminución del volumen específico se produce de forma gradual con la temperatura.

Por debajo de la temperatura de transición vítrea (estado vítreo) los polímeros amorfos tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la rigidez, fragilidad y transparencia, por encima de su T_g , los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros.

El término «temperatura de fusión» debe emplearse sólo para los polímeros cristalinos o semicristalinos. En el caso de los polímeros amorfos, a temperaturas por encima de la T_g , las cadenas adquieren mayor movilidad, llegando a hacerse fluidas, si bien realmente no hay fusión, por lo que se habla de intervalo de reblandecimiento, y, estrictamente hablando, no se podría decir que el polímero se encuentra fundido. Los polímeros cristalinos pueden presentar además temperatura de transición vítrea, pues la cristalización sólo ocurre hasta una cierta extensión y siempre habrá regiones amorfas en un polímero sólido. Hasta cierto punto, las propiedades de los polímeros cristalinos dependerán de si las regiones amorfas residuales están en el estado vítreo (por debajo de la T_g) o en el estado caucho (por encima de la T_g).

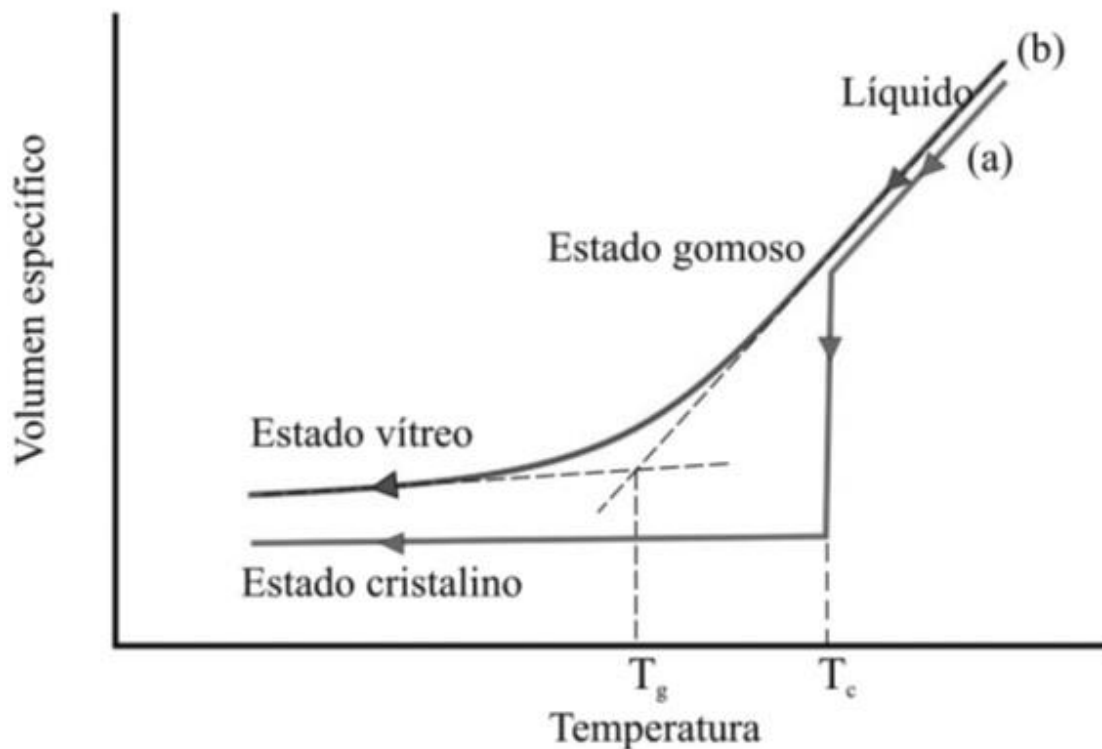


Figura 2.3 Variación del volumen específico en función de la temperatura para a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo.

Fuente: Beltrán, M., & Marcilla, A. (2012). Tecnología de Polímeros. San Vicente de Raspeig: Publicaciones UA

Como se ha comentado, los polímeros cristalinos contienen regiones amorfas además de las cristalinas. Cuando estos materiales se calientan se consigue, en principio, un reblandecimiento debido a la movilidad adquirida gradualmente por las regiones amorfas, si bien las regiones cristalinas siguen en estado sólido. Cuando se alcanza el punto de fusión de los cristales, la

estructura colapsa y todas las cadenas adquieren gran movilidad. El procesamiento de los materiales cristalinos debe, por tanto, realizarse por encima del punto de fusión. Por el contrario, en el caso de los polímeros amorfos, el procesamiento se realiza por encima de la temperatura de transición vítrea, y el reblandecimiento es gradual. Los grandes grupos de moléculas adquieren movilidad y el polímero se convierte en gomoso y, a mayores temperaturas, fluye con más facilidad relativa.

- Comportamiento reológico (Viscosidad)

Reología es la ciencia de la deformación y flujo de los materiales. Existe una cantidad importante de estudios reológicos respecto al comportamiento de los polímeros en estado fundido, que es el estado que guardan cuando están siendo procesados, tales estudios son amplios y complejos. En este apartado solamente se mencionan los conceptos más relevantes que conviene tener en cuenta para entender mejor los principios implicados en el procesamiento de los termoplásticos.

Prácticamente todos los factores estructurales que afectan las temperaturas de transición de los polímeros termoplásticos también afectan su comportamiento reológico.

En los termoplásticos, la viscosidad es fuertemente dependiente de la temperatura. A mayor temperatura menor viscosidad.

Con la presión el efecto es al contrario, a mayor presión mayor viscosidad.

Los polímeros termoplásticos en estado fundido presentan un comportamiento de flujo "No Newtoniano". Por fluido Newtoniano se entiende aquel fluido cuyo valor de viscosidad, a una presión y temperatura dadas, es único, independientemente de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación de la misma. Los termoplásticos presentan un comportamiento Newtoniano sólo en un intervalo relativamente estrecho de velocidades de cizalla ($\dot{\gamma}$), y, en

general, si el tiempo de aplicación de la cizalla es elevado, también sufren desviaciones del comportamiento Newtoniano. Ambos son factores importantes a tener en cuenta durante el procesado de polímeros. En el caso de fluidos no Newtonianos, la viscosidad no es constante y suele denominarse coeficiente de viscosidad y se representa por la letra griega η en lugar de μ .

En la mayoría de las técnicas de transformación, el movimiento del plástico en el interior de la máquina o del molde se debe a una diferencia de presión establecida entre dos puntos, o en ocasiones al movimiento de una parte de la máquina que arrastra al material consigo. En cualquier caso, se produce el deslizamiento de unas capas de material sobre otras. La viscosidad de cizalla es, por tanto, representativa del comportamiento del material en la mayoría de los procesos de transformación.

La figura 2.4 muestra una curva de flujo típica de polímeros en estado fundido. En general, se suele observar una zona Newtoniana a bajas velocidades de cizalla (con una viscosidad η_0), hasta una velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}'_c$, a partir de la cual se produce un descenso paulatino. En ocasiones, a velocidades de cizalla muy elevadas, se aprecia una nueva zona Newtoniana, con una viscosidad η_∞ .

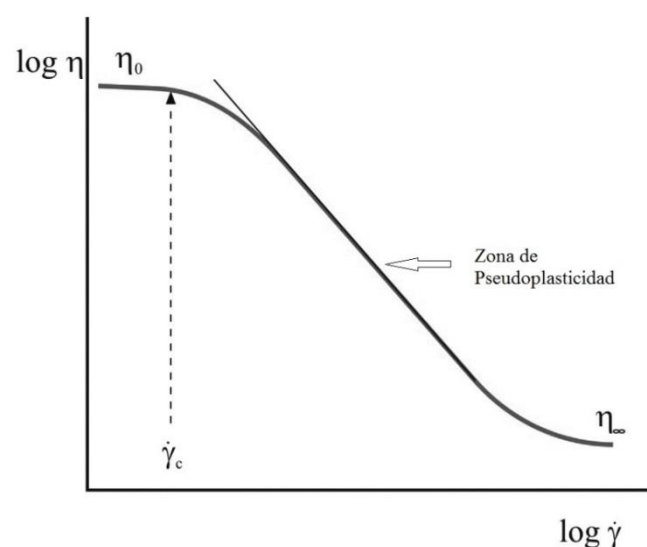


Fig. 2.4 Curva de flujo típica de polímeros en estado fundido

Fuente: Beltrán, M., & Marcilla, A. (2012). Tecnología de Polímeros. San Vicente de Raspeig: Publicaciones UA

En ausencia de cizalla, un polímero fundido se encuentra en un estado aleatorio de «equilibrio», en el cual la movilidad de las cadenas del polímero, propiciada por la temperatura, produce simultáneamente la desaparición y formación de interacciones entre las distintas cadenas, siendo el resultado neto nulo. La presencia de dichas interacciones y los posibles enmarañamientos entre las cadenas poliméricas son los responsables de la viscosidad del fluido en ausencia de cizalla o a valores de ésta suficientemente bajos.

Cuando comienza a actuar un esfuerzo de cizalla sobre el fluido, se produce una mayor destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas, pero la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas por otra parte, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del fluido.

Sin embargo, si se continúa aumentando el esfuerzo de cizalla, se puede alcanzar un momento a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente; por otra parte, se puede producir también un desenmarañamiento y un alineamiento de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas, siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido (pseudoplasticidad). Las cadenas de polímero tienden a desenmarañarse y a alinearse en la dirección del esfuerzo aplicado, y, en consecuencia, la resistencia que el polímero opone al flujo disminuye, lo que se corresponde con la zona pseudoplástica que se aprecia en la figura 2.4.

En algunas ocasiones, puede ocurrir que, si la cizalla es muy elevada, todas las cadenas queden alineadas en la dirección del esfuerzo aplicado, en cuyo caso se vuelve a observar una nueva zona Newtoniana.

Los materiales pseudoplásticos son aquellos que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación o cizalla ($\dot{\gamma}$). Muchos polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento durante un amplio rango de velocidades de cizalla.

La figura 2.5 muestra el comportamiento Pseudoplástico respecto al comportamiento Newtoniano

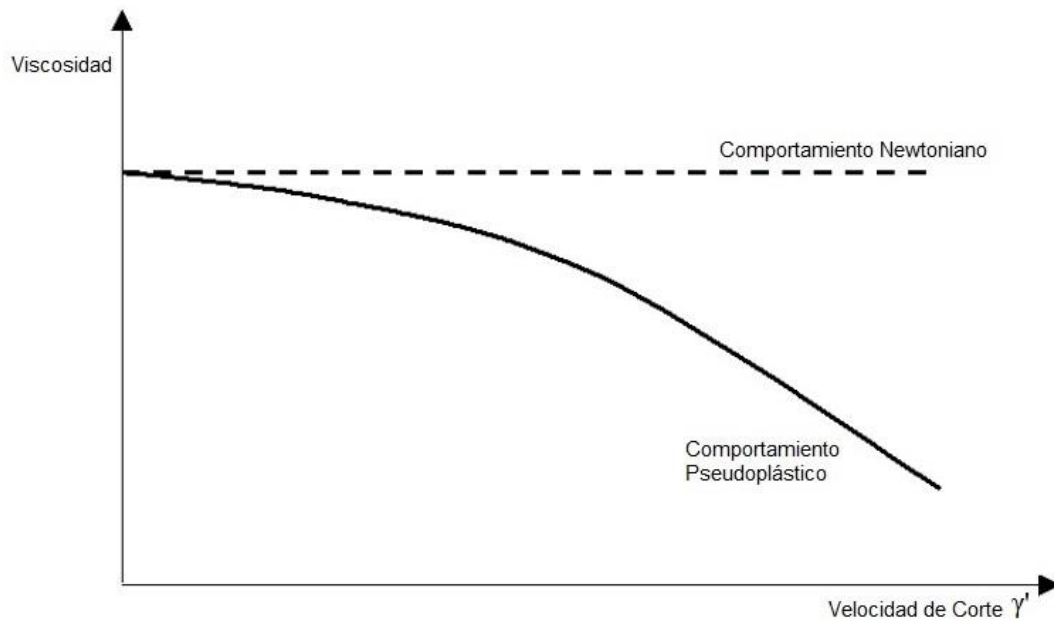


Figura 2.5 Comportamiento Pseudoplástico de polímeros en estado fundido

Fuente: Vlachopoulos, J., & Strutt, D. (2003, November). The role of rheology in polymer extrusion. In New Technology for Extrusion Conference. Milan, Italy. Nov (pp. 20-21).

2.2 Aditivos

Las propiedades de un polímero se pueden modificar a través de la modificación de su estructura durante o posterior a la reacción de polimerización. Sin embargo, a pesar de que la modificación estructural de los polímeros a menudo conduce a la modificación de una propiedad de manera significativa, muy pocos polímeros se utilizan tecnológicamente en su forma químicamente pura; generalmente es necesario modificar su comportamiento por medio de la incorporación de aditivos (Kumar y Gupta, 2003).

Los aditivos suelen ser necesarios para impartir estabilidad frente a los efectos degradantes de diferentes procesos de envejecimiento y mejorar la calidad y rendimiento del producto. Así, muchos polímeros comerciales deben incorporar estabilizadores térmicos, antioxidantes, absorbentes de luz ultravioleta, retardantes de flama, etc. Además de estos aditivos que influyen esencialmente en la interacción química de los polímeros con el medio

ambiente, otros aditivos se emplean generalmente para reducir costos, mejorar la calidad estética, o modificar el comportamiento mecánico y físico de un polímero. Tales aditivos incluyen plastificantes, lubricantes, dispersantes, modificadores de impacto, agentes antiestáticos, cargas, agentes de espumado, pigmentos y colorantes.

Los aditivos a los que se ha hecho referencia, se utilizan normalmente en cantidades relativamente pequeñas; sin embargo, los rellenos no reforzantes (cargas) se emplean en grandes cantidades para reducir el costo global de la formulación siempre que ello no resulte en una reducción significativa o indeseable en la calidad o el rendimiento del producto. En algunos casos, un polímero dado puede todavía no cumplir los requisitos de una aplicación específica, incluso con la incorporación de aditivos. En tales casos, el objetivo deseado puede lograrse, como lo veremos en una sección posterior de este capítulo, a través de la formación de aleación o mezcla de dos o más polímeros.

Respecto al momento en que los aditivos se incorporan al polímero que auxilian, se pueden tener varias alternativas:

- El aditivo se incorpora al polímero en estado fundido durante o después de la reacción de polimerización. En este caso el aditivo no forma parte de la estructura molecular del polímero pero si está disuelto o disperso totalmente en la matriz polimérica.

- Mientras que normalmente el material termoplástico se presenta en forma de pellets de geometría más o menos cilíndrica y en dimensiones de 2 a 6 mm, la gran mayoría de los aditivos empleados se encuentran originalmente en forma líquida o sólida como polvo fino o gránulos de diferentes dimensiones. Para favorecer la integración de estos productos en la mezcla con el material termoplástico al que se integrarán, se preparan concentrados de aditivo que van disueltos o dispersos en un material termoplástico que funciona como vehículo transportador del aditivo, este concentrado se obtendrá también en forma de pellets similar al de los materiales termoplásticos. A menudo a este concentrado de aditivo se le da el

nombre de “Master-Batch”. Existen empresas comerciales dedicadas a la fabricación de este tipo de preparados y los aditivos que ofrecen y las resinas vehículo que utilizan pueden ser diversas y de acuerdo con los requerimientos particulares del procesador.

- Otra alternativa para la incorporación del aditivo al material termoplástico, es directamente en la planta procesadora, ya sea como mezcla física preparada antes de alimentarse al equipo de proceso o a través de un dispositivo de dosificación que alimenta el aditivo a la máquina procesadora a una velocidad acorde al flujo del material termoplástico que se está procesando.

La tabla 2.1 que a continuación se presenta, ofrece una breve descripción de varios de los principales aditivos empleados en el procesamiento de los termoplásticos, vale la pena señalar aquí, que algunos de los aditivos empleados para mejorar el desempeño de un material en particular, pueden también ser empleados en la formulación de compuestos de purga.

TABLA 2.1

Principales aditivos empleados en el procesamiento de termoplásticos

| Aditivo | Función Principal |
|------------------------|---|
| Antioxidante | Proteger los polímeros del daño oxidativo, evitan la decoloración, degradación por escisión de la cadena y / o reticulación de los polímeros durante el procesamiento. Garantizar las propiedades a largo plazo de los artículos acabados |
| Absorbedor de luz UV | Proteger los polímeros contra la degradación inducida por la luz UV. Prevenir el deterioro de propiedades mecánicas y estéticas de los artículos y ampliar significativamente su vida útil. |
| Anti-Estático | Para mejorar la apariencia estética, así como el manejo práctico y seguro de los artículos de plástico. Su modo de funcionamiento se basa en la migración hacia la superficie del artículo y para construir una micro capa de humedad que permite que las cargas eléctricas se disipen. Por lo tanto los agentes antiestáticos se utilizan para resolver los problemas de electricidad estática, evitando descarga eléctrica, la atracción del polvo y el pegado de películas. |
| Anti-Ozono | Son materiales añadidos a los plásticos para retardar el deterioro del producto terminado que se produce a partir de la exposición al ozono. Trabajan típicamente por la migración hacia la superficie del producto y luego crean una barrera impermeable a la capa de ozono. |
| Ayudas de Proceso | Los “ayudas de proceso” son materiales que mejoran el procesamiento de los polímeros a través de una mejor dispersión de los materiales sólidos, aumento de las velocidades de extrusión (lo que reduce el consumo de energía durante la mezcla), promover la fusión y aumentar la lubricación. |
| Espumantes | Se usan para reducir el peso, mejorar la suavidad, proporcionar aislamiento, añadir propiedades de absorción de impacto o aumentar la capacidad de elongación en el producto final. |
| Lubricante | Se utilizan para disminuir las fuerzas de fricción entre 2 cuerpos, esto puede ser entre el material polimérico y el equipo que lo procesa o entre capas separadas del mismo material. Con ello se consigue menor consumo de energía y menor degradación mecánica. |
| Plastificante | Un plastificante es un compuesto añadido a un material plástico, para hacer que sea flexible, resistente y fácil de manejar. |
| Retardantes de Flama | Se añaden para inhibir la ignición o la inflamabilidad del producto final. Los retardadores de llama generalmente funcionan por la inhibición de los mecanismos de quemado. Elementos químicos típicos que se encuentran en los compuestos utilizados como retardantes de llama son: aluminio, bromo, cloro, flúor y azufre. |
| Cargas | Materiales sólidos que generalmente no interfieren con las propiedades del polímero y se añaden para abatir costos. |
| Pigmentos y Colorantes | Son una de las mayores categorías de aditivos plásticos. Se utilizan tanto para fines estéticos como para alterar las propiedades físicas del producto, como para repeler la luz. |

2.3 Generalidades sobre el procesamiento de los termoplásticos

El tema de los compuestos de purga encuentra aplicación solamente en los dos métodos predominantes a través de los cuales se convierten los materiales termoplásticos en artículos finales; esto es, el proceso de Inyección y el proceso de Extrusión. De acuerdo con ello, esta sección se enfoca fundamentalmente a las características de las etapas de estos dos tipos de proceso en donde se moldea el polímero.

2.3.1 Proceso de Extrusión

La extrusión es una técnica de procesamiento de materiales termoplásticos en la que se forman de manera continua, no intermitente, elementos de área de sección transversal uniforme, y ello se realiza haciendo pasar la masa de polímero fundido a través de un dado que le da la forma deseada (Ebewele, 2000).

Algunos artículos obtenidos mediante este proceso son los siguientes: tuberías para agua, gas o desagües; rejillas de ventilación; mangueras de jardín; perfiles para la construcción, automotrices o electrodomésticos; películas para embalaje; material de aislamiento de cables; filamentos de cerdas del cepillo, cables y cuerdas, hilo de pescar, raquetas de tenis, etc. etc. La extrusión es quizás en términos de volumen de material procesado, el método de procesamiento de termoplásticos más importantes en la actualidad.

Un esquema simplificado de una línea de extrusión se muestra en la figura 2.6. Se compone del equipo fundamental en donde se moldea el polímero, extrusor o extrusora. En él se alimenta el material termoplástico en forma de gránulos o pellets y se funde y bombea el polímero fundido a través del dado que le da la forma deseada. El perfil así formado, aún en estado fundido, entra entonces en una tina de calibración y enfriamiento en donde solidifica el material manteniendo la forma que se le proporcionó en el dado. Al salir de la tina de enfriamiento, el producto entra a un dispositivo de tracción accionado por motor, y que normalmente se le da el nombre de jaladora, en

ella un sistema de rodillos recubiertos de goma tira del perfil que está siendo fabricado y lo hace llegar a una etapa posterior en donde es sometido a una operación de corte o embobinado.

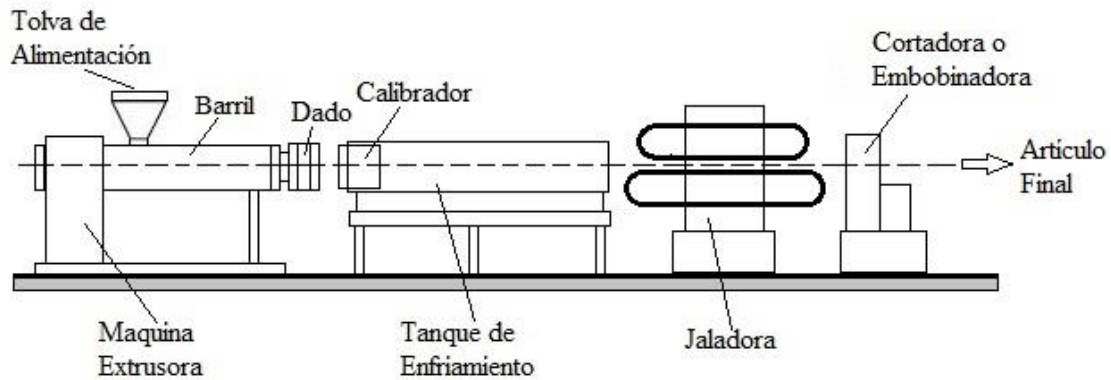


Fig. 2.6. Esquema simplificado de una línea de extrusión

La figura 2.7 es una representación esquemática de las diversas partes de un extrusor. Se compone esencialmente del barril, que se extiende desde la tolva de alimentación a la matriz o dado en el extremo frontal de la extrusora. El tornillo, ubicado al interior del barril, es la parte móvil de la máquina de extrusión, está diseñado para recoger, mezclar, comprimir y mover el polímero a medida que cambia de forma física a partir de gránulos sólidos hasta una masa fundida viscosa.

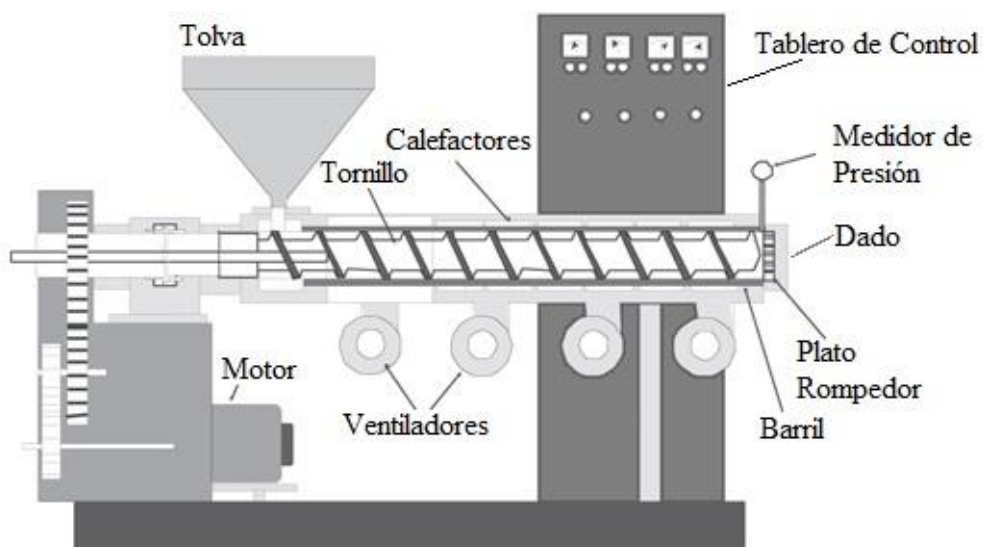


Fig. 2.7 Partes de una extrusora

Fuente: Giles Jr, H. F., Mount III, E. M., & Wagner Jr, J. R. (2004). Extrusion: the definitive processing guide and handbook. William Andrew.

Aunque el barril se calienta a una temperatura superior al punto de fusión del polímero, la región muy cerca de la base de la tolva es a menudo enfriada por agua para evitar fusión de polímero dentro de la tolva y que se forme un tapón que bloquee la entrada de más material a la extrusora.

El corazón del extrusor es el tornillo rotatorio, aunque puede haber diferentes arreglos, el extrusor más común y versátil es el de un solo tornillo. El tornillo gira en el barril con la potencia suministrada por un motor que opera a través de un reductor de engranajes. La rotación del tornillo obliga al polímero para moverse a lo largo del canal, inicialmente como cuerpo sólido, a continuación, como un semisólido, y, por último, como una masa fundida. La profundidad del canal es generalmente bastante grande en la zona de transporte de sólidos y disminuye progresivamente a medida que el polímero funde; finalmente, se hace constante en la zona de fusión.

La figura 2.8 presenta un esquema de las zonas y secciones en el tornillo y el barril de un extrusor. Se puede observar las diferencias geométricas del tornillo en cada zona y las cuales cumplen con diferentes funciones.

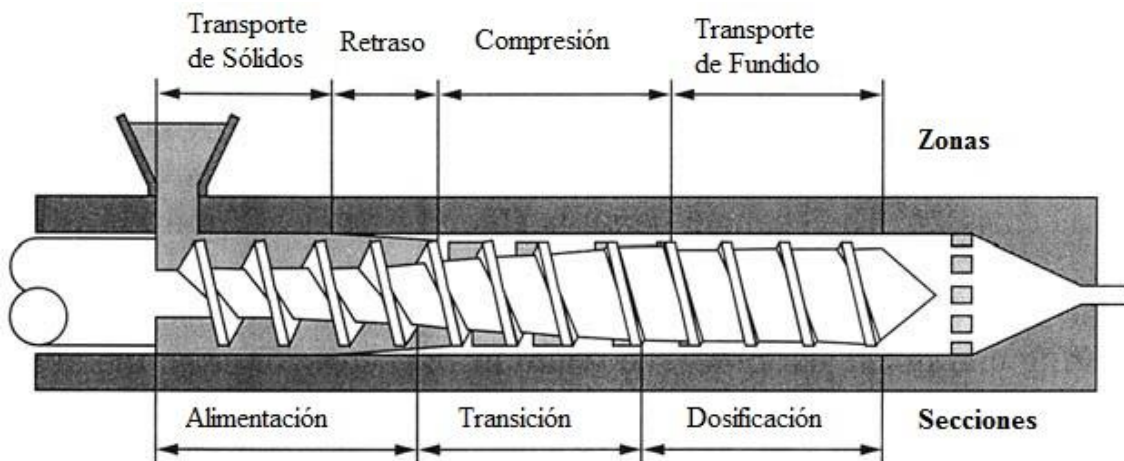


Fig. 2.8. Zonas y secciones en el tornillo y el barril de un extrusor.

La figura 2.9 ilustra cómo evoluciona la presión a lo largo de estas zonas.

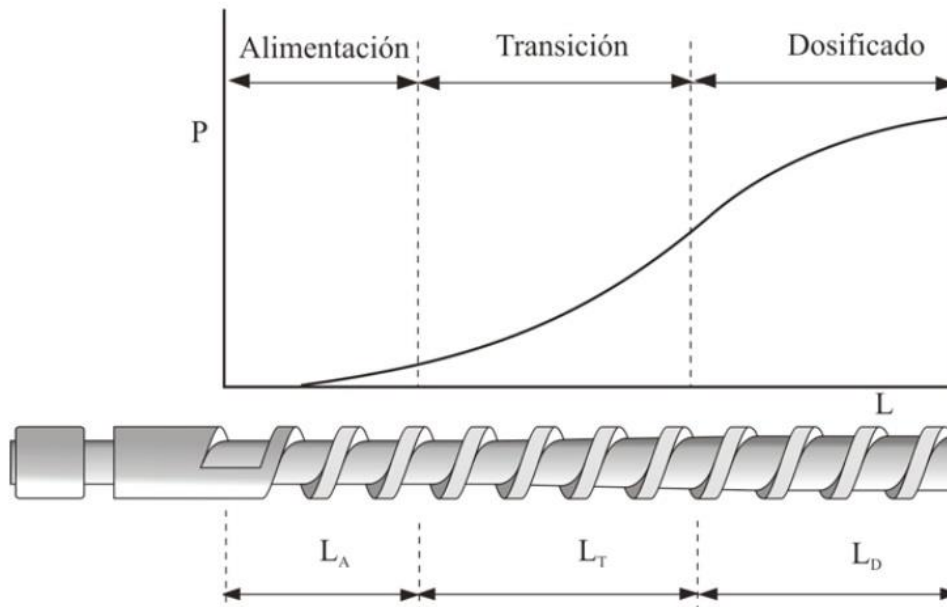


Fig. 2.9 Evolución de la presión a lo largo de las zonas en el extrusor.

Aunque es conveniente pensar en términos de estas tres zonas separadas y la geometría del husillo a menudo refleja este pensamiento, es probablemente cierto que los procesos de transporte de sólidos, fusión y presurización ocurran simultáneamente.

2.3.2 Proceso de Inyección

El moldeo por inyección implica dos sub-procesos distintos. El primero comprende las etapas elementales de transporte de sólidos, fusión del material, su mezcla, su presurización y su flujo. Estas etapas se llevan a cabo en la unidad de inyección de la máquina de moldeo; el segundo sub-proceso es la conformación y "estructuración" del producto que tiene lugar en la cavidad del molde (Tadmor y Gogos).

La mayoría de las máquinas de moldeo por inyección son del tipo que se ilustra en el esquema de la Fig. 2.10 "máquina de inyección de tornillo recíprocante"

Se trata esencialmente de un tornillo de extrusor unido a un molde. La acción de la extrusora resulta en una alberca de polímero fundido directamente en frente de la punta del tornillo, y esta provoca una acumulación de presión que obliga a que el tornillo se retraiga hacia atrás. Una vez que una cantidad predeterminada de polímero (el tamaño del disparo de inyección) se ha acumulado, el tornillo detiene su rotación y todo el tornillo se mueve hacia adelante a manera de un pistón empujando el material hacia el molde.

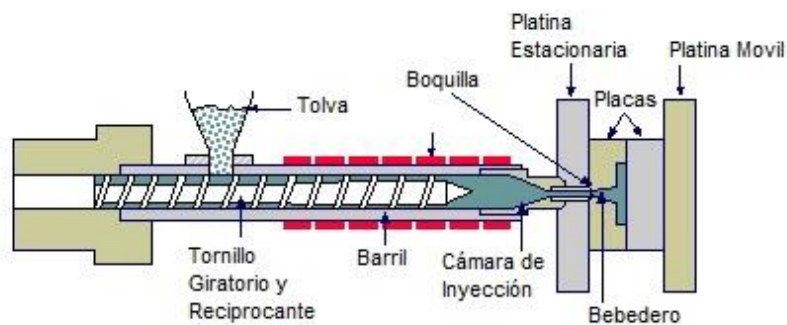


Fig. 2.10. Esquema del Moldeo por Inyección

Fuente: http://www.dc.engr.scu.edu/cmdoc/dg_doc/develop/process/control/b1000002

Una vez que el polímero contenido en el molde se ha solidificado, se abre el molde, la pieza se retira, y el ciclo se repite.

Tiempos de ciclo típicos varían desde unos pocos segundos a un minuto. Las máquinas de moldeo por inyección se describen normalmente en términos de el diámetro del tornillo, el tamaño máximo de un disparo en peso, y la fuerza en toneladas con la que el molde se fija a la unidad de inyección de la máquina.

Los principales parámetros para el control del proceso de Inyección son las temperaturas, distancias, tiempos y presiones.

2.4 Limpieza de los equipos de procesamiento

Esta sección aborda con detalle la problemática que en el campo de procesamiento de los termoplásticos requiere de una solución como la que se propone con este desarrollo de los compuestos de purga.

2.4.1 La necesidad de la limpieza y las alternativas.

El moldeo de los termoplásticos involucra altas temperaturas y grandes presiones para hacer fluir estos materiales en estado fundido. Estas condiciones de proceso y las características mismas de los materiales traen consigo algunas consecuencias que a menudo se convierten en problemas serios para el procesador de termoplásticos. Una de estas problemáticas tiene que ver con la limpieza de la máquina procesadora y se presentan a continuación las situaciones más frecuentes:

- Debido a que el material en estado fundido fluye con dificultad, a menudo en algunas partes del equipo se van acumulando pequeñas cantidades de polímero. Si esta acumulación de material no se desaloja con oportunidad, puede suceder que tales residuos se degraden por el efecto de altas temperaturas en tiempos prolongados, la degradación lleva a carbonizaciones que eventualmente se irán desprendiendo y contaminando la producción normal con puntos negros o marcas no deseadas que afectan la calidad del producto.

- Una máquina de procesamiento de termoplásticos, inyectora o extrusora, con cierta frecuencia tendrá que someterse a una etapa de transición debido a un cambio de color en la producción. Antes de obtenerse producción totalmente aceptable del nuevo color, generalmente se obtendrá producción con algo de contaminación del color anterior, desperdicio. Si el color anterior es difícil de evacuar, la cantidad de desperdicio de material generada será considerable además de consumirse tiempo de máquina que no será productivo afectando la eficiencia del proceso.

- Otro caso de transición que se presenta en el procesamiento de los termoplásticos, es la que se tiene que realizar debido a un cambio en el artículo a producir y ello implica el reemplazo de molde o herramental de la máquina, esto es entendible e inevitable, sin embargo, la problemática mayor se presenta cuando en la nueva producción se obtiene contaminación debido a que se siguen arrastrando residuos del material anterior que quedaron en la máquina de proceso y que no fueron evacuados totalmente. Nuevamente se genera desperdicio en materiales y tiempo que de no atenderse adecuadamente llega a dimensiones considerables.

La Figura No. 2.4 muestra un ejemplo del desperdicio generado en piezas moldeadas (material) al realizar un cambio de color en una corrida de producción de tapas de polietileno.



Figura 2.11. Ejemplo de desperdicio generado en una etapa de transición de material (cambio de color) en un proceso de moldeo.

Fuente: http://www.izaro.com/files/contenidos/1381318277_1g.jpg

Para resolver esta necesidad de evitar contaminación y en las piezas moldeadas, el equipo de proceso tiene que someterse con oportunidad a una operación de limpieza en la que se evacuen por completo los residuos no deseados que generan el desperdicio.

Existen diferentes maneras de realizar la operación de limpieza de las máquinas de proceso. Dentro de ellas, se encuentra la práctica más costosa que consiste en abrir la máquina y realizar una limpieza mecánica manual a las partes internas del equipo en donde se alojan los residuos de material que

ocasionan los defectos y contaminaciones. Es evidente que esta forma de atender el problema, aunque efectiva, resulta de muy alto costo, ya que eso implica tiempos muertos de la máquina y mano de obra de operadores trabajando en ello.

Otra forma de limpieza menos costosa pero también menos efectiva, es el recurrir a ciclos de procesamiento con material nuevo (de la nueva producción), esperando que este material nuevo arrastre todos los residuos que puedan encontrarse en el interior del equipo procesador. Esta alternativa puede ser efectiva, pero no con todos los materiales y además lleva a un alto consumo y desperdicio de material. Por otro lado, puede creerse que el material ya está libre de contaminaciones y sin embargo, después de cierto tiempo de iniciada la producción nueva, aparecen nuevamente contaminaciones y defectos, ello se debe a que los contaminantes no fueron evacuados por completo y salen por si solos en momentos impredecibles.

Una tercera alternativa para llevar a cabo la limpieza de los equipos de procesamiento, es la del empleo de “purgas”. Las purgas son mezclas y preparaciones especiales de diferentes químicos y/o resinas, cuyo propósito fundamental es retirar y eliminar de los equipos de procesamiento, todos aquellos residuos o materiales que pudieran contaminar y perjudicar la calidad de los productos moldeados. Conforme la industria del procesamiento del plástico se ha desarrollado, igualmente han evolucionado en cierto grado estos compuestos de limpieza y aún hoy en día sigue siendo una materia pendiente por resolver ya que todavía nadie puede decir que se ha resuelto esta problemática por completo.

2.4.2 Los compuestos de purga

Las purgas también son utilizadas como una herramienta de mantenimiento preventivo, por ejemplo, purgando las máquinas al cierre de un ciclo productivo o en la etapa inicial de un cambio de molde, se puede prevenir y evitar la degradación paulatina del molde.

Una limpieza que omita el empleo de las “Purgas” incrementa drásticamente la cantidad de tiempo requerido para limpiar la maquinaria y frecuentemente se sigue dejando residuos indeseables de color o resina, que en la nueva producción se convertirán en contaminantes. Esto traerá la consecuencia inevitable de mayores costos y menores eficiencias (Purpose of Purging Compounds, 2012).

Aunque el desarrollo de las purgas se ha mantenido dinámico desde sus inicios, al igual que las resinas termoplásticas, aún a la fecha se mantienen los principios y fundamentos técnicos que definen su aplicación en este campo.

Durante muchos años en el mercado se disponía de dos principales compuestos de purga que caían en la categoría del tipo físico, reciclado molido de lámina acrílica y compuestos a base de polietileno. El reciclado acrílico es un material parcialmente reticulado con una alta viscosidad en el estado fundido. Mientras que se ha reportado que provee una mejor acción de desbaste (pulidora) que cualquier otro compuesto de purga, algunos críticos sostienen que con el tiempo ese efecto puede dañar el equipo de procesamiento. Conforme el tema se ha abordado y estudiado, han surgido algunos otros inconvenientes respecto al uso del reciclado acrílico, no obstante ello, todavía sigue siendo una opción de purga con muchos procesadores (Today’s purging agents work ‘just in time’, 2012).

Por su parte, las purgas del tipo químico, se presentaron en la escena de los plásticos desde hace unas 3 décadas y generalmente se trata de productos en forma de polvo o pellets (aunque también las hay en forma líquida) que se mezclarán con una resina que acompaña la acción limpiadora. La mayoría de estos compuestos utilizan resina de polietileno o poliestireno como medio o vehículo de transporte. Típicamente son usadas en menores cantidades que las utilizadas con las purgas de tipo físico. Después de ser cargada dentro del barril (o cañón) de la máquina, se permite un tiempo de residencia de 10-15 minutos durante el cual se lleva a cabo la reacción activada por calor que se encarga de la despolimerización del residuo.

Normalmente esta despolimerización es parcial, de modo que no se generan gases nocivos durante esta operación.

Las formas físicas en las que actualmente se presentan al mercado los Compuestos de Purga son tres, mezcla de sólidos en forma de polvos o gránulos, mezcla líquida o mezcla contenida en una resina vehículo (pellets). Esta última parece ser la de mayor aceptación ya que su manejo y utilización es totalmente compatible con el manejo de las resinas termoplásticas.

Debido a que existe una gran variedad de materiales termoplásticos con sus particulares propiedades físico-químicas, también se pueden encontrar en el mercado purgas que se recomiendan de manera específica para materiales particulares.

Tanto en el mercado de los Estados Unidos de Norteamérica como en el continente Europeo se pueden encontrar diferentes fabricantes y proveedores de compuestos de purga cuyos productos son recomendados para usos y aplicaciones específicos, lo cual deriva también en líneas de productos de alta variedad.

Al revisar las fuentes bibliográficas disponibles en la actualidad, encontramos una amplia cantidad de información que confirma lo que se ha establecido en los últimos párrafos; por ejemplo, encontramos diferentes patentes de actualidad que conservan los principios básicos de operación que ya hemos explicado pero incluyen aspectos particulares y distintivos que pretenden marcar una ventaja competitiva, mencionamos a continuación algunas de ellas:

i. Compuesto de purga del tipo químico. Se describe la formulación de un compuesto principalmente a base de una resina vehículo y un agente catalizador que lleva a cabo la reacción de la escisión de cadena del polímero que desea eliminarse (Shida y Wen-Li, 2011).

ii. Compuesto de purga del tipo físico. Se describe la preparación de una purga conteniendo resina termoplástica y al menos una sal metálica de uno

de los elementos incluidos en los Grupos I y II de la tabla periódica (Kato y Onishi, 2011).

iii. Compuesto de purga para una limpieza muy específica. Se describe la formulación de un compuesto específicamente diseñado para limpiar un extrusor y hacer la transición de un polímero Polar a un polímero No Polar, por ejemplo de un Nylon a un Polietileno (Roy et al. 2013).

iv. Compuesto de purga del tipo físico. Se refiere a un método y un compuesto de purga que comprende la adición de un material termoplástico y partículas inorgánicas en capas en la masa fundida de polímero (Blanton et al. 2003).

v. Compuesto de purga del tipo físico. Composición que además de una resina termoplástica emplea una sal de alquil aryl sulfonato y ácidos carboxílicos (Gallucci et al. 2013).

2.5 Mezclas de polímeros

Durante las últimas décadas, las mezclas de polímeros han atraído el interés científico e industrial de una manera considerable, ya que juegan un papel importante en la industria de los polímeros modernos no sólo para el desarrollo de nuevos materiales, sino también para un reciclado práctico y provechoso.

Una mezcla de polímeros es una combinación de dos o más polímeros que se han mezclado juntos para crear un nuevo material con diferentes propiedades físicas (Parameswaranpillai et al. 2015).

La mezcla puede ser utilizada para combinar las propiedades atractivas de dos polímeros o para mejorar las propiedades deficientes de un polímero dado.

Impartir resistencia a los disolventes de un polímero amorfo mediante la adición de una fase cristalina y la mejora de la resistencia al impacto de un polímero frágil a través de la incorporación de una dispersión de partículas de

caucho son ejemplos de mejoras que se pueden realizar a través de la mezcla de polímeros.

Mediante la variación de la composición y de los tipos de polímeros que son mezclados, se pueden obtener propiedades específicas de acuerdo con los objetivos que se persigan en cada proyecto particular. La posibilidad de combinar polímeros ya existentes para obtener composiciones nuevas con propiedades mejoradas, ofrece la ventaja de menores costos de investigación y desarrollo que los requeridos al buscar nuevos monómeros y nuevos polímeros (Cao et al, 2011).

2.5.1 Tipos de mezclas de polímeros

Los tipos de mezclas de polímeros es muy variado y su principal diferenciación se vincula con su estructura de fase, así, se pueden obtener tres principales tipos: mezclas completamente miscibles, mezclas parcialmente miscibles y mezclas totalmente inmiscibles (Li, 2009).

En mezclas completamente miscibles, la homogeneidad se observa por lo menos a escala de nanómetros, si acaso no en el nivel molecular. Este tipo de mezcla exhibe solo una temperatura de transición vítrea (T_g), la cual está entre las temperaturas de transición vítrea de los dos componentes de la mezcla en una estrecha relación con la composición de la mezcla. Un ejemplo bien conocido de una mezcla, que es totalmente miscible en un intervalo de temperaturas muy amplio y en todas las composiciones es PS / PPO

En mezclas parcialmente miscibles una (pequeña) parte de un componente de la mezcla se disuelve en el otro. Ambas fases de la mezcla son homogéneas y tienen sus propias temperaturas de transición vítrea. Sin embargo, las temperaturas de transición vítrea se desplazan a partir de los valores de los componentes de la mezcla puros, hacia la temperatura de transición vítrea del otro componente de la mezcla. Un ejemplo de este tipo, son las mezclas de PC / ABS. En estas mezclas, el PC y la fase SAN del ABS

se disuelven parcialmente una en la otra. En este caso la interfaz es ancha y la adhesión inter-facial es buena.

Las mezclas totalmente inmiscibles, corresponden con la mayoría de las combinaciones de los polímeros actuales, tienen una morfología burda, interfaz pronunciada y una mala adherencia entre las fases de la mezcla. Estas mezclas exhibirán diferentes temperaturas de transición vítrea, correspondientes a la T_g de cada componente polimérico de la mezcla. Ejemplos de mezclas totalmente inmiscibles son PA / ABS, PA / PPO, PA / EPDM y PA / PP. No obstante las destacadas propiedades de sus componentes individuales, estas mezclas resultan de nula utilidad si no son adecuadamente formuladas para obtener propiedades mejoradas. Por lo tanto, controlar el comportamiento de fase y la morfología se convierte en un factor clave en la conversión de mezclas inmiscibles a productos poliméricos útiles.

2.5.2 Termodinámica de la miscibilidad

En general, la compatibilidad entre las fases decide las propiedades de una mezcla de polímeros heterogéneos. La interfaz entre las fases poliméricas en una mezcla se caracteriza por la tensión inter-facial que, cuando se acerca a cero, hace que la mezcla se convierta en miscible. En otras palabras, si hay interacciones fuertes entre las fases contiguas, la mezcla de polímeros será miscible por naturaleza. Grandes tensiones inter-faciales conducen a la separación de fases.

Mientras que algunos pares de polímeros presentan miscibilidad total en amplios rangos de temperatura y composición de la mezcla, la mayoría de pares de polímeros no lo hacen, éstos son termodinámicamente incompatibles debido a la pequeña entropía de la combinación de moléculas de cadena larga.

La miscibilidad relativa de polímeros controla su comportamiento de fase, que es de crucial importancia para las propiedades finales. Las reglas que rigen el comportamiento de mezclas de polímeros miscibles se explica en el sentido termodinámico a través del concepto de la energía libre de Gibbs.

La energía libre de mezcla puede ser descrita en términos de las contribuciones de entalpía y entropía como

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde, ΔG_m es la energía libre de la mezcla por unidad de volumen y ΔH_m y $T\Delta S_m$ son la entalpía y entropía de mezcla respectivamente. ΔH_m es independiente del peso molecular y es una medida de cambio de la energía asociada con las interacciones intermoleculares. $T\Delta S_m$

Para que se dé la condición de miscibilidad, deben cumplirse las siguientes dos condiciones:

$$\Delta G_m < 0, \quad \text{Ec. 2.2} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,p} > 0$$

Ec 2.3

ϕ_i = composición (fracción volumen)

ΔS_m es el factor de entropía y es una medida del desorden o aleatoriedad, es siempre positiva y, por lo tanto, es favorable para la mezcla o miscibilidad, especialmente para soluciones de bajo peso molecular.

En contraste, las soluciones de polímero tienen un alto peso molecular y por lo tanto la entalpía de mezcla ΔH_m también es un factor decisivo para la miscibilidad. ΔH_m es el calor que se consume ya sea (endotérmica) o generado (exotérmica) durante la mezcla. Si la mezcla es exotérmica, entonces el sistema es impulsado hacia la miscibilidad. La mezcla es exotérmica sólo cuando fuertes interacciones específicas se producen entre los componentes de la mezcla.

En las mezclas de polímeros miscibles, se obtiene una combinación a nivel molecular de los componentes y se caracteriza por una morfología de fase única. Las mezclas inmiscibles no satisfacen las condiciones propuestas en las ecuaciones (2.2) y (2.3), y muestran una morfología de dos fases. En el caso de mezclas parcialmente miscibles, el segundo criterio no se satisface y mostrará ya sea morfología de dos fases o morfología de una sola fase.

El término inmiscibles significa que la energía libre de Gibbs de la mezcla, ΔG_m es positivo, mientras que el término "incompatibles" se define con respecto a las propiedades y significa que las propiedades de la mezcla son inferiores a las de los polímeros puros. La mayoría de pares de polímeros de alto peso molecular son inmiscibles o incompatibles.

La miscibilidad polímero-polímero depende de una variedad de variables independientes, a saber, composición, peso molecular, temperatura, presión etc.

Componentes, que resisten la segregación de fases y que muestran propiedades de mezcla deseables, se considera que tienen una buena "compatibilidad", a pesar de que son inmiscibles en un sentido termodinámico.

2.5.3 Compatibilización de mezclas de polímeros

Aunque ha habido interés considerable en las mezclas de polímeros miscibles, la gran mayoría de las mezclas de polímeros comerciales incluyen combinaciones inmiscibles. Muchas de estas combinaciones implican componentes incompatibles que ofrecen propiedades mecánicas pobres a menos que se empleen técnicas de compatibilización.

En la actualidad hay muchos métodos de compatibilización. Muchas de estas técnicas implican la modificación de la interfaz entre los componentes inmiscibles o incompatibles. Si la energía inter-facial se puede reducir, la capacidad de transferir la tensión a través de la interfaz se puede mejorar de forma espectacular (Robeson, 2014).

Dos métodos generales se utilizan para compatibilizar polímeros inmiscibles:

- Compatibilización No-Reactiva (co-polímeros de bloque o de injerto y polímeros con grupos polares)
- Compatibilización reactiva.

Estos dos métodos de compatibilización implican la adición de un tercer componente a la mezcla en cuestión y el cual es el responsable de generar los cambios necesarios en la inter-fase para conseguir la mayor integridad y estabilidad entre las fases del sistema.

Estos “Agentes para Compatibilizar Polímeros” normalmente reciben el nombre de “Agentes Compatibilizantes” (Paul y Bucknall 2000).

2.5.3.1 Compatibilización por co-polímeros de bloque o de injerto.

Co-polímeros en bloque o de injerto se utilizan comúnmente como agentes de compatibilización. El co-polímero utilizado está formado por dos fracciones diferentes estructuralmente hablando y en donde cada una de ellas es compatible y tiene afinidad con uno de los componentes de la mezcla inmiscible. Las respectivas porciones del co-polímero son capaces de interactuar con las dos fases de la mezcla para hacer que la morfología de fase sea más estable. El aumento de la estabilidad es causada por la reducción del tamaño de las partículas de fases separadas en la mezcla.

La reducción de tamaño proviene de la tensión inter-facial más baja, debido a la acumulación de co-polímeros en bloque en las muchas interfaces entre los dos co-polímeros. Esto ayuda a que las mezclas inmiscibles se dispersen en partículas más pequeñas en la fase de fusión. A su vez, estas partículas de fase separadas no serán tan propensas a consolidar y crecer porque la tensión inter-facial es ahora mucho menor. Esto estabiliza la mezcla de polímeros para obtener un producto utilizable. Un ejemplo de esto son los co-polímeros de etileno / propileno. Ellos son capaces de actuar como buenos agentes de compatibilización para mezclas de polipropileno y polietileno de

baja densidad. En esta aplicación específica, las secuencias de etileno más largas se prefieren en el co-polímero. Esto se debe a que la co-cristalización también es un factor y las secuencias de etileno más largas conservará cierta cristalinidad residual (Radonjič y Gubelj, 2002).

La figura 2.5 ilustra la compatibilización de dos polímeros inmiscibles (A y B) cuya inter-fase en la mezcla aún sin compatibilizar es burda y no homogénea. Al adicionar el agente compatibilizante, la mezcla heterogénea se convierte en un sistema homogéneo que podría asimilarse a una aleación polimérica.

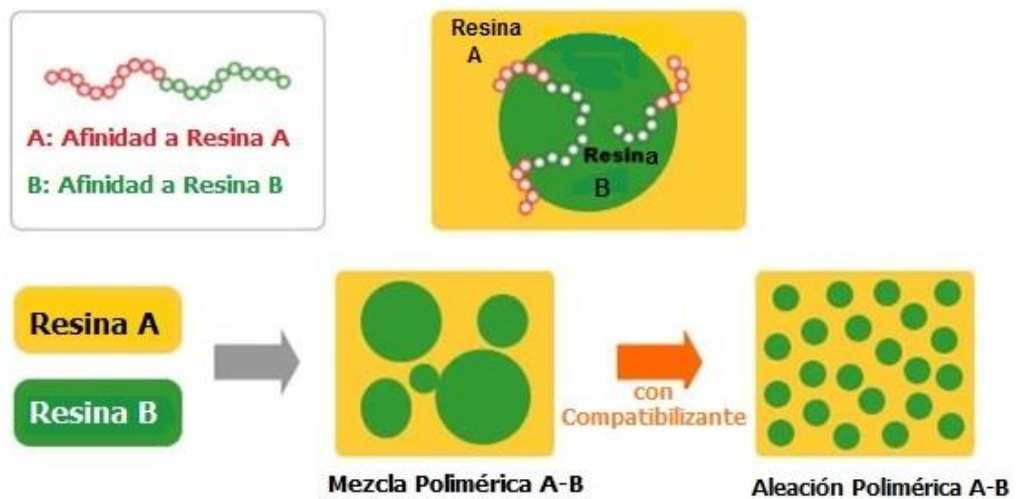


Fig 2.12. Compatibilización por Co-polímeros de bloque

Fuente: <https://www.otsukac.co.jp/en/advanced/living/use02/images/figure01.gif>

Una variante muy efectiva en este tipo de compatibilización No-Reactiva, es el uso de un polímero no reactivo que contiene grupos polares que producen la creación de interacciones no covalentes que aumentan la fuerza cohesiva entre las fases, por ejemplo, un enlace por "puente de hidrógeno". Si todo lo demás se mantiene igual, cuanto más fuerte y más "específica" las interacciones no covalentes, mayor es la eficacia en la compatibilización. En general, el agente compatibilizante debe ser compatible con una fase (generalmente con la fase no polar) y debe crear interacciones específicas con la otra fase (Bicerano, 2002). La figura 2.6 ilustra este mecanismo de compatibilización.

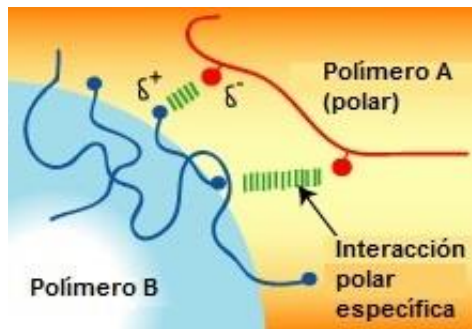


Fig 2.13. Compatibilización por polímeros No-Reactivos conteniendo grupos polares
 Fuente: J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, revised and expanded third edition, Marcel Dekker, New York (2002).

2.5.3.2. Compatibilización reactiva

Compatibilización reactiva es un procedimiento en el que las mezclas de polímeros inmiscibles es compatibilizada mediante la creación de co-polímeros en el estado fundido. Los co-polímeros se forman cuando los grupos funcionales adecuados en cada componente de la mezcla inmiscible interactúan en el proceso de compatibilización. Estas interacciones incluyen enlaces de puente de hidrógeno, iónico o enlace covalente. Los grupos funcionales que causan estas interacciones pueden ser los grupos terminales que ya están presentes en los polímeros de la mezcla (por ejemplo, ácidos carboxílicos o alcoholes de poliésteres, o grupos amina en medias de nylon). Otro enfoque es añadir grupos funcionales a las cadenas de componentes por injerto. La figura 2.7 ilustra el mecanismo de compatibilización reactiva.

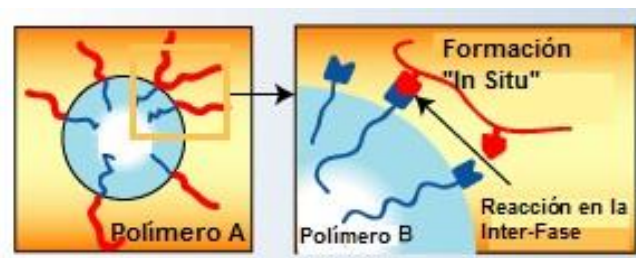


Fig 2.14. Compatibilización Reactiva
 Fuente: J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, revised and expanded third edition, Marcel Dekker, New York (2002)

Se pueden encontrar muchos grupos funcionales posibles y ello favorece la realización de la compatibilización reactiva para muchos tipos de mezclas de polímeros comerciales.

Por otro lado, existen varias ventajas de la compatibilización reactiva sobre aquella utilizando el bloque tradicional o co-polímero de injerto como agente compatibilizante. A diferencia de este último enfoque, la compatibilización reactiva no se basa en la difusión de co-polímeros preformados. Los co-polímeros se forman en las interfaces de la mezcla inmiscible y no necesita que sean dispersados. En el enfoque tradicional, el sistema debe ser bien mezclado al añadir los co-polímeros. La compatibilización reactiva es también mucho más eficiente que compatibilización tradicional. Esto es porque en la compatibilización reactiva, los grupos funcionales ya están presentes, o fácilmente se injertan en los componentes de la mezcla. En la compatibilización tradicional, los co-polímeros deben ser sintetizados de acuerdo con los componentes que se deseen mezclar.

Solo a manera de referencia y como ejemplo real de este tipo de compatibilización, la figura 2.8 presenta imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM), de un estudio realizado para compatibilizar Polipropileno (PP) con Poli-Etilen-Tereftalato (PET), en estas imágenes puede apreciarse la morfología de la mezcla sin compatibilizante, inciso “a” y la morfología obtenida al utilizarse en la mezcla cuatro diferentes agentes compatibilizantes, incisos “b,c,d y e” (Pang et al. 2000).

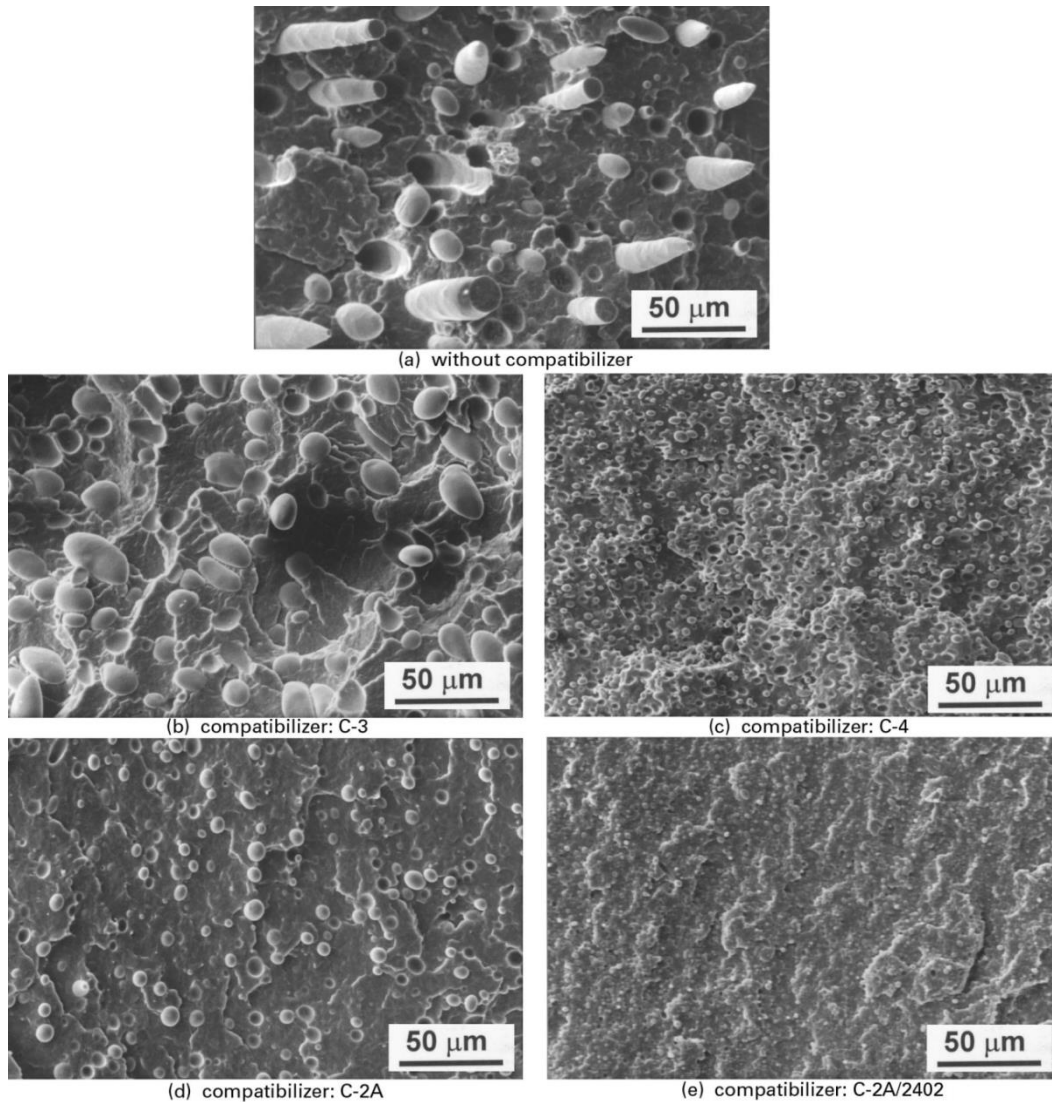


Fig. 2.15 Compatibilización de PP con PET a través de diferentes agentes compatibilizantes.

Fuente: PANG, Y. X., et al. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends. *Polymer*, 2000

2.6 Agentes compatibilizantes en la formulación de compuestos de purga

En los 2 últimos apartados de este capítulo, se han revisado los principios y fundamentos técnicos para dos campos independientes y de gran valor en la industria de los termoplásticos. Por un lado los compuestos de purga que son utilizados para limpiar las máquinas procesadoras y para lo cual requieren de una buena capacidad para acarrear y evacuar el material que se desea eliminar de la máquina. Por otro lado, los agentes compatibilizantes que favorecen la mezcla de polímeros inmiscibles y cuyo desempeño favorece la

interacción y fuerza cohesiva entre diferentes materiales. La combinación de estos campos de aplicación es lo que da origen a este desarrollo y a partir de tal idea se pretende dar respuesta a las preguntas de investigación formuladas en el capítulo I.

III. METODOLOGÍA

El objetivo fundamental en el desarrollo de este trabajo es llegar a la definición de una formulación de un compuesto de purga que pueda desempeñarse adecuadamente en la función de limpiar una máquina procesadora de termoplásticos, específicamente, una máquina de inyección. Para ello, se requiere de la realización de pruebas con ejemplares o prototipos de diferentes formulaciones, que al ser comparados frente a productos de referencia se consiga tener una valoración confiable respecto a la capacidad de limpieza de tales prototipos.

Se trata entonces, de un estudio del tipo “Investigación Experimental” y en este capítulo se explica la ruta completa que conforma la experimentación realizada para llegar a la fórmula seleccionada como la óptima para desempeñarse como el compuesto de purga esperado.

Se inicia con la formulación base que se propone y se da entonces una explicación puntual de los propósitos y finalidad de la experimentación, se detallan los sujetos con los que se experimenta y el proceso al que se someten para evaluar su desempeño. Se continúa con una presentación general de la secuencia de experimentación y se detallan los equipos, instalaciones y materiales utilizados. Posteriormente, se presenta el diseño de experimentos que definió el número de corridas a realizar y se describen los procedimientos específicos empleados.

3.1 Formulación Base

De acuerdo con lo revisado en las referencias bibliográficas y comerciales disponibles, se propone que la formulación básica del compuesto a obtener esté constituida por los componentes que se indican a continuación en la tabla No. 3.1.

Tabla 3.1.

Componentes de la formula base del Compuesto de Purga

| Componente | Código | Rango de Adición (%) | Descripción y Función Principal |
|------------------|---------|-------------------------|---|
| Tenso-Activo | Tenso | 0.1 a 0.5 | Surfactante, agente de actividad superficial. Normalmente una sal órgano-metálica cuya función es interponerse entre las paredes metálicas del equipo y los residuos orgánicos indeseables. |
| Dispersante | Disp | 0.0 a 2.0 | Compuesto orgánico que favorece la dispersión de algunos ingredientes como las partículas de color, dentro de las resinas termoplásticas. |
| Lubricante | Lubr | 0.0 a 1.0 | Compuesto orgánico que favorece el deslizamiento de los materiales poliméricos respecto al equipo que los contiene y favorece también el deslizamiento entre las cadenas de un mismo polímero. Favorece el flujo. |
| Abrasivo | Abra | 0.0 a 10.0 | Sal mineral empleada como agente de fricción para desbastar materiales adheridos a las paredes del equipo y favorecer su desplazamiento. |
| Compatibilizante | Comp | 0.0 a 10.0 | Agente polimérico encargado de compatibilizar las diferentes resinas implicadas en el proceso de purga, la que se pretende evacuar y la utilizada como vehículo. |
| Vehículo | Carrier | Para completar el 100 % | Resina transportadora del resto de los componentes durante el proceso de purga. Normalmente de alta viscosidad para ofrecer un efecto de arrastre. |

3.2 Propósito y finalidad de la experimentación

- El propósito: Obtener mediciones respecto a la capacidad de purga de diferentes formulaciones al evacuar residuos de color que quedan alojados en el barril de una máquina de inyección que previamente ha estado moldeando un material termoplástico en color negro.

- La finalidad: Contar con elementos de juicio, confiables y certeros, para determinar el efecto que ofrece la incorporación de un agente compatibilizante en la formulación de un compuesto de purga.

3.3 Sujetos de estudio

Los sujetos de estudio en este trabajo son las diferentes formulaciones de purga que han sido preparadas para cumplir con la función de purgar una máquina de inyección. La figura 3.1 muestra las entradas para el proceso de purga que constituye el mecanismo de experimentación, se resalta en color rojo los sujetos de estudio, las diferentes formulaciones. Se indica entonces la salida de proceso que es la máquina libre de contaminaciones.

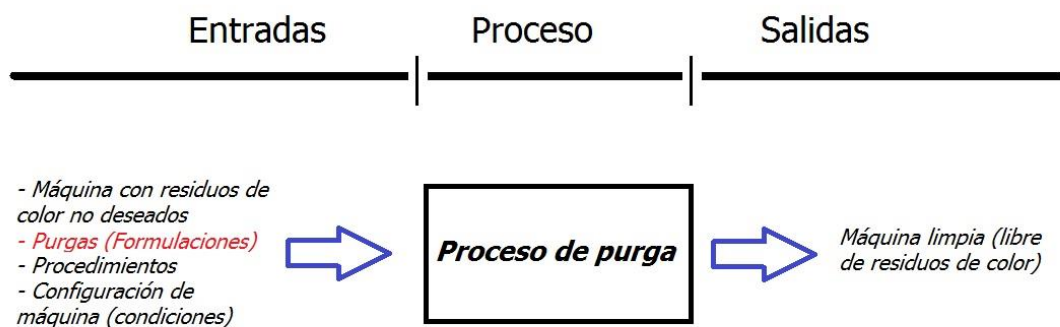


Figura 3.1 Diagrama del proceso de purga. En las entradas se destacan en color rojo los sujetos de estudio, las diferentes formulaciones de purga.

3.4 Secuencia experimental

La figura 3.2 esquematiza las etapas y la secuencia de la experimentación propuesta

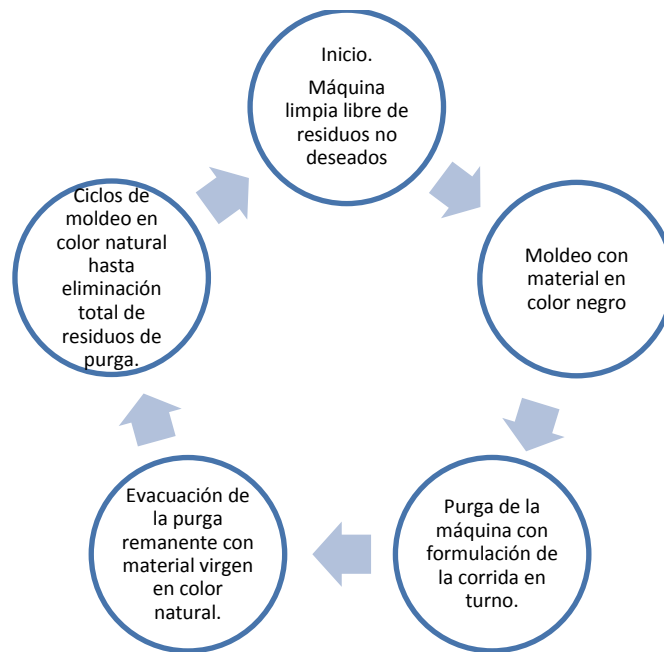


Figura 3.2 Etapas de la experimentación

3.5 Instalaciones

Centro de Desarrollo e Innovación Tecnológica (CEDIT) de la Facultad de Ingeniería de la UAQ.

3.6 Equipos

- Máquina de Inyección Pluto PL1200/370j de Haitian, se muestra en la figura 3.2



Fig. 3.3. Máquina de Inyección empleada en la experimentación

- Molde para un botón regulador de una estufa de gas. La figura 3.3 muestra imágenes del molde y la figura 3.4 imágenes de la pieza obtenida

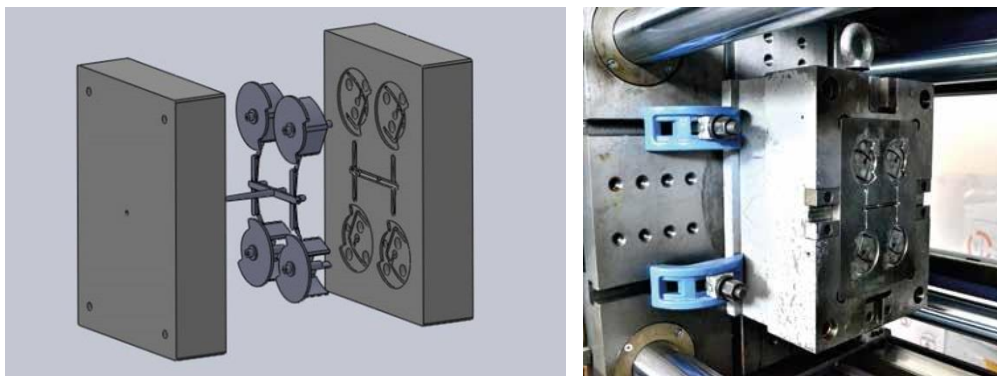


Fig. 3.4 Molde utilizado en la experimentación a) Imagen de Auto-CAD b) Montado en máquina

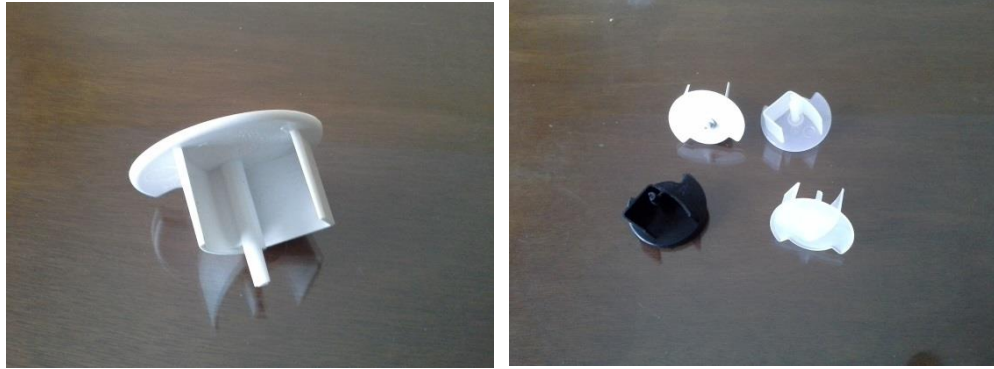


Fig. 3.5 Pieza Moldeada

- Balanza Granataria marca Ohaus, cap. 2600 gr. para pesaje de materiales (fig. 3.5)



Fig. 3.6 Balanza Granataria

3.7 Materiales:

- Resinas termoplásticas utilizadas para el moldeo; Polipropileno (PP) y AcriloNitrilo-Butadieno-Estireno (ABS). Para el material Polipropileno se utilizaron dos grados distintos y marcados como PP-A y PP-B.
- Resina termoplástica empleada como vehículo portador de los componentes de la purga; Polietileno de Baja Densidad (PEBD).
- Master-Batch de color negro
- Aditivos componentes de las fórmulas experimentales, tabla No. 3.1.
- Purga de uso comercial que se empleó como referencia para la evaluación comparativa.

Para la información detallada de los materiales, véase el Anexo “A”

3.8 Experimentación

3.8.1 Diagrama de parámetros

La figura 3.7 muestra el diagrama de parámetros para el proceso de purgar la máquina de inyección. Se indican los factores involucrados y los resultados que han de medirse para valorar el proceso. Los factores de control “fijos” se refiere básicamente a las condiciones de operación que han de ser las mismas para todas las corridas experimentales correspondientes a un mismo material.

Los factores de control “variables” son propiamente los niveles de adición de cada componente en las diferentes mezclas (formulaciones) que se utilizarán para cada corrida experimental. Los factores “no controlables” se refiere a condiciones o eventos fortuitos que pudieran afectar en cierto grado la experimentación, podía tratarse por ejemplo, de un mal funcionamiento en la máquina cuyo mantenimiento no está al alcance de este estudio.

Finalmente, se indican los resultados que pueden medirse después de la realización de cada corrida experimental, se indican en color rojo las dos principales en las que se centra este trabajo.



Figura 3.7 Diagrama de Parámetros

3.8.2 Diseño de experimentos

3.8.2.1 Conjunto de posibles corridas experimentales

Tal como puede apreciarse en el diagrama de parámetros de la fig. 3.7, en esta experimentación se ha definido como factores de control variable el nivel de adición de cada uno de los componentes de la fórmula. De los seis componentes involucrados en cada fórmula, el porcentaje de adición del primero de ellos, la resina vehículo, queda definido automáticamente de acuerdo con la suma del porcentaje de adición de los otros cinco componentes. De esta manera, en realidad se trata de cinco factores de control, el tensoactivo (Tenso), el dispersante (Disp), el lubricante (Lubr), el abrasivo (Abra) y el compatibilizante (Comp).

Se ha definido también que cada uno de estos factores tendrá 2 niveles de variación (alto y bajo) véase la tabla 3.2.

Además, se considera que dentro de los 5 factores se pueden presentar dos interacciones, entre el lubricante y el compatibilizante y entre el abrasivo y el compatibilizante.

De acuerdo con lo anterior, la expresión matemática para modelar el fenómeno en estudio, es el que corresponde a una ecuación de una variable de respuesta (y) con múltiples variables explicativas o predictivas (X):

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_{35} X_3 X_5 + \beta_{45} X_4 X_5 + \varepsilon$$

En donde:

β_0 es la ordenada al origen y cada β_i el coeficiente de cada uno de los factores o variables explicativas.

$X_1 =$ Tensoactivo; $X_2 =$ Dispersante; $X_3 =$ Lubricante; $X_4 =$ Abrasivo;

$X_5 =$ Compatibilizante

Interacciones posibles:

Lubricante – Compatibilizante (X_3X_5) y Abrasivo – Compatibilizante (X_4X_5)

Tabla 3.2.
Cinco factores de control a dos niveles

| Factor | Nivel Bajo (-1) | Nivel Alto (1) |
|--------|-----------------|----------------|
| Resina | 99,90% | 76,50% |
| Tenso | 0,10% | 0,50% |
| Disp | 0,00% | 2,00% |
| Lubr | 0,00% | 1,00% |
| Abra | 0,00% | 10,00% |
| Comp | 0,00% | 10,00% |
| | 100,00% | 100,00% |

A partir de la información de la Tabla 3.2, se obtiene entonces, una matriz completa que incluye todas las posibles corridas experimentales, son treinta y dos y se indican en las tablas 3.3 y 3.4

Tabla 3.3
Matriz de Información: 1 = Nivel Alto; -1 = Nivel Bajo

| Corrida | Tenso | Disp | Lubr | Abra | Comp |
|---------|-------|------|------|------|------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 3 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 10 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 13 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 14 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 16 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 17 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 19 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 20 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 21 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 23 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 24 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 25 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 26 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 27 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 29 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 30 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 31 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 32 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabla 3.4

Matriz de información: % de Adición de cada componente

| Corrida | Tenso | Disp | Lubr | Abra | Comp |
|----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0,10% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 2 | 0,10% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 10,00% |
| 3 | 0,10% | 0,00% | 0,00% | 10,00% | 0,00% |
| 4 | 0,10% | 0,00% | 0,00% | 10,00% | 10,00% |
| 5 | 0,10% | 0,00% | 1,00% | 0,00% | 0,00% |
| 6 | 0,10% | 0,00% | 1,00% | 0,00% | 10,00% |
| 7 | 0,10% | 0,00% | 1,00% | 10,00% | 0,00% |
| 8 | 0,10% | 0,00% | 1,00% | 10,00% | 10,00% |
| 9 | 0,10% | 2,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 10 | 0,10% | 2,00% | 0,00% | 0,00% | 10,00% |
| 11 | 0,10% | 2,00% | 0,00% | 10,00% | 0,00% |
| 12 | 0,10% | 2,00% | 0,00% | 10,00% | 10,00% |
| 13 | 0,10% | 2,00% | 1,00% | 0,00% | 0,00% |
| 14 | 0,10% | 2,00% | 1,00% | 0,00% | 10,00% |
| 15 | 0,10% | 2,00% | 1,00% | 10,00% | 0,00% |
| 16 | 0,10% | 2,00% | 1,00% | 10,00% | 10,00% |
| 17 | 0,50% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 18 | 0,50% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 10,00% |
| 19 | 0,50% | 0,00% | 0,00% | 10,00% | 0,00% |
| 20 | 0,50% | 0,00% | 0,00% | 10,00% | 10,00% |
| 21 | 0,50% | 0,00% | 1,00% | 0,00% | 0,00% |
| 22 | 0,50% | 0,00% | 1,00% | 0,00% | 10,00% |
| 23 | 0,50% | 0,00% | 1,00% | 10,00% | 0,00% |
| 24 | 0,50% | 0,00% | 1,00% | 10,00% | 10,00% |
| 25 | 0,50% | 2,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 26 | 0,50% | 2,00% | 0,00% | 0,00% | 10,00% |
| 27 | 0,50% | 2,00% | 0,00% | 10,00% | 0,00% |
| 28 | 0,50% | 2,00% | 0,00% | 10,00% | 10,00% |
| 29 | 0,50% | 2,00% | 1,00% | 0,00% | 0,00% |
| 30 | 0,50% | 2,00% | 1,00% | 0,00% | 10,00% |
| 31 | 0,50% | 2,00% | 1,00% | 10,00% | 0,00% |
| 32 | 0,50% | 2,00% | 1,00% | 10,00% | 10,00% |

3.8.2.2 Matriz de diseño – Optimización de Federov

Se recurre al software R-Studio para definir un subconjunto óptimo de corridas que nos permita reducir sustancialmente los recursos empleados sin sacrificar considerablemente la calidad y eficiencia de las predicciones.

Tomando la Matriz Original que incluye todas las corridas posibles para todos los factores en todos sus niveles y asumiendo que existen las dos posibles interacciones señaladas con anterioridad (lubricante–compatibilizante y abrasivo–compatibilizante), se decidió hacer una optimización de las corridas experimentales utilizando el algoritmo de “Federov” con el criterio D-optimal. A continuación se indica la instrucción ejecutada y los resultados arrojados por el software.

```
> optFederov(~Lubr*Comp+Abra*Comp,data=Matriz.de.Diseno...A,nTrials=9,
criterion="D")
```

```
$D
[1] 0.1936201
```

```
$A
[1] 11.46429
```

```
$Ge
[1] 0.889
```

```
$Dea
[1] 0.882
```

```
$design
  Tenso Disp Lubr Abra Comp
3     -1  -1  -1    1   -1
4     -1  -1  -1    1    1
5     -1  -1   1   -1   -1
7     -1  -1   1    1   -1
9     -1   1  -1   -1   -1
12    -1   1  -1    1    1
24     1  -1   1    1    1
26     1   1  -1   -1    1
30     1   1   1   -1    1
```

```
$rows
[1] 3 4 5 7 9 12 24 26 30
```

En busca del nivel óptimo de corridas se llevó a cabo varias veces la instrucción correspondiente en R-Studio, especificando en cada una de ellas un número propuesto de corridas experimentales, es decir, 25, 21, 17, 13 y 9.

La tabla 3.5 presenta el resumen de los diferentes resultados que arrojó R-Studio, se señala en fondo gris los resultados obtenidos para 9 corridas experimentales.

Tabla 3.5
Resumen de resultados en R-Studio en la ejecución del Algoritmo de Federov / D-Optimal

| nTrials | \$D | \$A | \$Ge | \$Dea | Observaciones |
|---------|-----------|----------|-------|-------|--|
| 25 | 0.1977059 | 11.25 | 0.96 | 0.959 | Muy buena eficiencia pero casi la totalidad de corridas |
| 21 | 0.1959838 | 10.79 | 0.816 | 0.799 | |
| 17 | 0.1969329 | 11.10795 | 0.941 | 0.939 | Alta eficiencia pero más del 50% de corridas |
| 13 | 0.1917602 | 11.84444 | 0.692 | 0.641 | |
| 9 | 0.1936201 | 11.46429 | 0.889 | 0.882 | <i>O.K. Buena eficiencia y cantidad mínima de corridas</i> |

Las tablas 3.6, 3.7 y 3.8 que a continuación se presentan, indican las corridas que deben tomarse de la Matriz Original y que R-Studio propone sean las que constituyen la Matriz de Diseño “Optimizada”.

Tabla 3.6.

Corridas a tomar de Matriz Original: Nivel Alto = 1; Nivel Bajo = -1

| Corrida | Tenso | Disp | Lubr | Abra | Comp |
|---------|-------|------|------|------|------|
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | | | | | |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | | | | | |
| 9 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 10 | | | | | |
| 11 | | | | | |
| 12 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 13 | | | | | |
| 14 | | | | | |
| 15 | | | | | |
| 16 | | | | | |
| 17 | | | | | |
| 18 | | | | | |
| 19 | | | | | |
| 20 | | | | | |
| 21 | | | | | |
| 22 | | | | | |
| 23 | | | | | |
| 24 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 25 | | | | | |
| 26 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 27 | | | | | |
| 28 | | | | | |
| 29 | | | | | |
| 30 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 31 | | | | | |
| 32 | | | | | |

Tabla 3.7

Matriz de Diseño: Nivel Alto = 1; Nivel Bajo = -1

| Corrida | Tenso | Disp | Lubr | Abra | Comp |
|---------|-------|------|------|------|------|
| 3 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 7 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 9 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 24 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 26 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 30 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |

Tabla 3.8
Matriz de Diseño: % de Adición

| Corrida | Tenso | Disp | Lubr | Abra | Comp |
|----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 3 | 0,10% | 0,00% | 0,00% | 10,00% | 0,00% |
| 4 | 0,10% | 0,00% | 0,00% | 10,00% | 10,00% |
| 5 | 0,10% | 0,00% | 1,00% | 0,00% | 0,00% |
| 7 | 0,10% | 0,00% | 1,00% | 10,00% | 0,00% |
| 9 | 0,10% | 2,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 12 | 0,10% | 2,00% | 0,00% | 10,00% | 10,00% |
| 24 | 0,50% | 0,00% | 1,00% | 10,00% | 10,00% |
| 26 | 0,50% | 2,00% | 0,00% | 0,00% | 10,00% |
| 30 | 0,50% | 2,00% | 1,00% | 0,00% | 10,00% |

3.8.3 Procedimientos

3.8.3.1 Procedimiento general de la experimentación

1. Definir el material termoplástico que se empleará para el moldeo. Este material será el utilizado en todas las corridas experimentales que correspondan a dicho material.
2. Definir condiciones de operación de la máquina de acuerdo con el material termoplástico seleccionado en el paso anterior. Estas condiciones de operación se utilizarán en cada una de las corridas experimentales.
3. Preparar las cantidades correspondientes del material de moldeo en color negro.
4. Preparar las mezclas de los componentes de la purga de acuerdo con la formulación correspondiente a cada una de las corridas que se llevarán a cabo.
5. Moldear en color negro hasta completar los ciclos de moldeo que consuman un kilogramo de material.
6. Purgar con la mezcla en turno de acuerdo con la corrida correspondiente.
7. Registrar consumo de purga.
8. Evacuar los residuos de purga con resina virgen en color natural.
9. Moldear con resina virgen en color natural hasta conseguir que las piezas moldeadas ya no presenten residuos de purga.

10. Registrar consumo total de resina virgen. Cada ciclo de moldeo equivale en promedio a 40.7 gramos de material que corresponden a las 4 cavidades del molde y su colada.

11. Repetir procedimiento a partir del paso 5 y hasta haber completado todas las corridas del diseño experimental.

3.8.3.2 Procedimiento específico de purga

1. Configure la máquina para que el recorrido del husillo en la fase de carga se realice al 100% (carga total).

2. Retraiga la Unidad de Inyección.

3. Desaloje todo el material que se encuentre en la Tolva de Alimentación

4. Limpie la Tolva y asegúrese de que no existen residuos de Resina o de concentrado de color.

5. Accione el Husillo y evacúe todo el material que se encuentre dentro del barril a través de varios disparos. Deje el husillo recorrido hasta adelante.

6. Alimente la Tolva con la cantidad de purga equivalente al 50% del total utilizado con la purga de referencia. Adiciones subsecuentes de purga se realizan conforme se vaya requiriendo y en pasos de máximo 200 gramos a la vez.

7. Accione el husillo y hágalo cargar.

8. Cuando se complete la carga del husillo al 100% (carga completa), permita un reposo de 2 minutos.

9. Transcurrido el lapso de los 2 minutos, desaloje del barril toda la purga depositada al frente del husillo. Hágalo por medio de disparos cortos e intermitentes.

10. Separe el material de purga desalojado en el paso anterior e identifíquelo adecuadamente para registro posterior.

11. Repita los pasos del 6 al 10, hasta conseguir que el material que sale del barril se aprecie ya libre de contaminación, en ese momento ya no alimente más purga.

12. Regrese a la configuración del recorrido del husillo para condiciones normales de moldeo.

13. Alimente 600 gr. de resina virgen.

14. Con la unidad separada del molde, haga cargar el husillo y evacue material con disparos intermitentes hasta que se aprecie que lo evacuado ya no presenta residuos de purga.

15. Realice ciclos de moldeo hasta conseguir que ninguna de las piezas presenta residuos de purga. Registre el No. de ciclos empleados.

IV. RESULTADOS

4.1. Pruebas preliminares

Antes de llevar a cabo los experimentos específicos de acuerdo con el diseño de experimentos propuesto en la sección 3.8.2, fue necesario llevar a cabo varias pruebas preliminares cuya información permitiría establecer un marco de referencia respecto a parámetros, condiciones y consumo de materiales.

Así por ejemplo, los niveles alto y bajo de los factores se definieron con precisión en esta etapa ya que originalmente los niveles altos de algunos de ellos como el Tenso-Activo y el Lubricante, llevaban a un exceso combinado que dificultaba una operación de purga eficiente, el husillo se resbalaba y no cargaba adecuadamente.

También en esta etapa se definieron con precisión los parámetros de la máquina para moldear con dos materiales distintos que requieren de condiciones diferentes al procesarse.

Finalmente, después de haber definido los parámetros de la máquina y a fin de tener una idea aproximada respecto a los niveles de consumo que podría tenerse para cada formulación, se llevaron a cabo 10 operaciones de purga para cada uno de los materiales de moldeo con los que se iniciaría la experimentación, esto es, para Polipropileno en color negro y para resina ABS también en color negro.

El material de purga para estos experimentos fue el PEBD (Polietileno de Baja Densidad) que se utiliza como vehículo en cada formulación del diseño de experimentos, debe deducirse de ello, que sería más o menos razonable esperar que lo que se consume de este material al purgar la máquina, estaría dando una idea aproximada del máximo consumo esperado para cada una de las formulaciones del diseño.

En la tabla 4.1 se indican los consumos obtenidos en estas pruebas preliminares. A fin de tener una referencia visual respecto a lo realizado, en el anexo “B” se presentan imágenes de diferentes momentos de la experimentación.

Tabla 4.1
Consumos de PEBD al emplearse como purga para los materiales en color negro “PP-A” y “ABS”

| # Muestra | Purga en PP-A con PEBD (γ=Kg) | Purga en ABS con PEBD (γ=Kg) |
|-----------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1,016 | 3,158 |
| 2 | 1,058 | 3,312 |
| 3 | 1,321 | 3,284 |
| 4 | 1,124 | 3,213 |
| 5 | 1,417 | 3,169 |
| 6 | 1,215 | 3,315 |
| 7 | 1,105 | 3,395 |
| 8 | 1,262 | 3,262 |
| 9 | 1,199 | 3,191 |
| 10 | 1,058 | 3,435 |

| | | |
|----------|-------|-------|
| Promedio | 1,178 | 3,273 |
|----------|-------|-------|

PP-A = Material de moldeo "Polipropileno A"
 ABS = Material de moldeo "Resina ABS"
 PEBD = Polietileno Baja Densidad

La figura 4.1 es un resumen gráfico de los consumos de PEBD al purgar la máquina después de haber moldeado el material PP-A (en color negro).

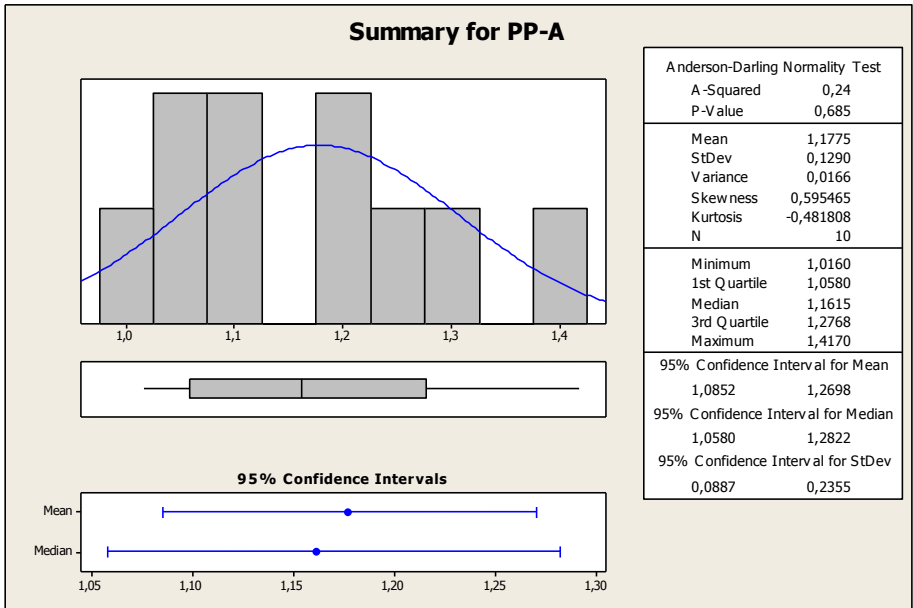
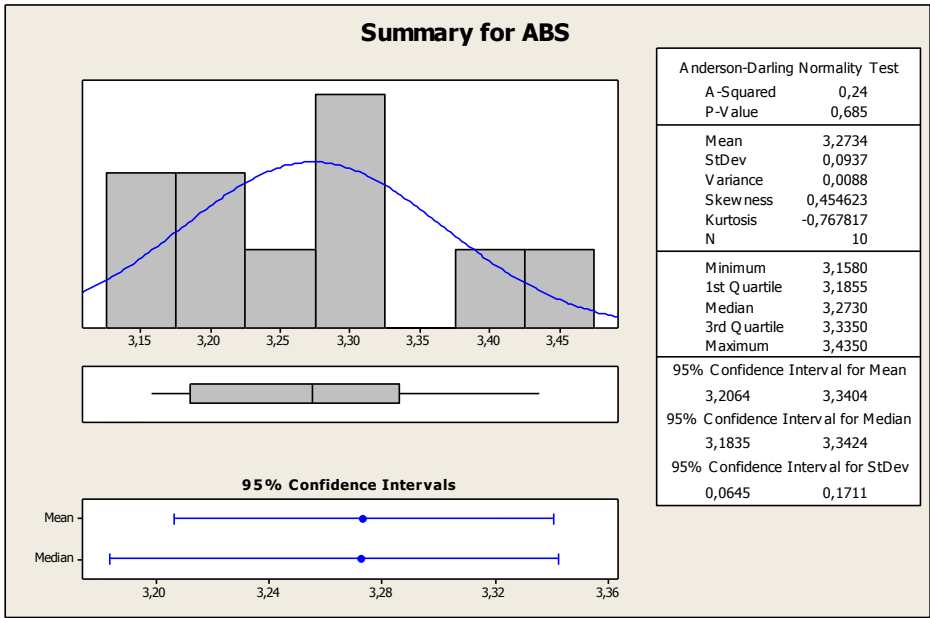


Fig. 4.1 Consumo de PEBD al emplearse como purga para el material negro PP-A (Minitab)

De manera similar, la figura 4.2 resume gráficamente los consumos de PEBD al purgar la máquina después de haber moldeado el material ABS (en color negro).

Fig. 4.2 Consumo de PEBD al emplearse como purga para el material negro ABS (Minitab)



Como puede observarse, las dos series de datos no encajan del todo con una distribución normal aunque muy probablemente así sería si el número de experimentos (muestras) realizadas hubiera sido mayor.

Sin embargo, estos datos sí permiten estimar que a menos que algunos de los componentes (factores) de las formulaciones de cada corrida tenga un efecto adverso a lo que se persigue, el consumo de purga para el material PP-A debe tener un rango máximo de entre 1,085 y 1,269 Kg.

En cuanto al consumo de purga para el material ABS, se esperaría un consumo máximo de entre 3,206 y 3,340 Kg.

Las medias de estas dos series de datos, se utilizan más adelante como referencia de comparación frente a las corridas del diseño óptimo de experimentos.

4.2. Resultados Experimentales

De acuerdo con el diseño óptimo de experimentos obtenido con el algoritmo de Federov, el número de corridas experimentales a realizar es de nueve (9) y estas corridas son las que se han presentado en las tablas 3.7 y 3.8 del capítulo anterior.

La tabla 4.2 indica los resultados obtenidos al experimentar con cada una de esas corridas, nótese que esta experimentación se llevó a cabo para purgar tres materiales distintos, los dos primeros corresponden a diferentes grados de Polipropileno en donde uno de ellos, el marcado como "PP-A", es de alta fluidez y formulado con aditivo desmoldante. El tercer material corresponde a resina ABS, detalles de los materiales en el Anexo A.

El inciso (a) de la tabla 4.2 muestra los consumos de purga (y) en kilogramos que se utilizaron para limpiar la máquina y los consumos de resina virgen (w) también en kilogramos, que se emplearon para evacuar los residuos de purga.

En el inciso (b), la tabla indica los valores de consumo para algunos materiales de referencia,

Tabla 4.2

Consumos de purga y resina virgen para cada una de las corridas experimentales de acuerdo con el diseño óptimo de experimentos

a) Corridas del Diseño Optimizado

| Corrida | Exp. PP-A | | Exp. PP-B | | Exp. ABS | |
|---------------|-----------|--------|-----------|--------|----------|--------|
| | y (Kg) | w (Kg) | y (Kg) | w (Kg) | y (Kg) | w (Kg) |
| 3 | 0,564 | 0,752 | 1,724 | 0,833 | 2,456 | 0,593 |
| 4 | 0,592 | 0,720 | 1,646 | 0,810 | 2,501 | 0,542 |
| 5 | 1,024 | 0,684 | 1,938 | 0,726 | 3,193 | 0,457 |
| 7 | 0,576 | 0,698 | 1,625 | 0,829 | 2,525 | 0,501 |
| 9 | 0,991 | 0,695 | 2,017 | 0,715 | 3,255 | 0,486 |
| 12 | 0,552 | 0,719 | 1,611 | 0,765 | 2,308 | 0,523 |
| 24 | 0,588 | 0,745 | 1,594 | 0,839 | 2,389 | 0,538 |
| 26 | 1,007 | 0,656 | 2,105 | 0,748 | 2,786 | 0,491 |
| 30 | 0,943 | 0,706 | 1,921 | 0,830 | 2,846 | 0,519 |
| Promedios >>> | 0,760 | 0,708 | 1,798 | 0,788 | 2,695 | 0,517 |

b) Materiales de Referencia

| | | | | | | |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PEBD | 1,178 | 0,366 | 2,736 | 0,894 | 3,273 | 0,529 |
| S-300 | 0,542 | 0,773 | 2,255 | 0,915 | 2,820 | 1,191 |
| 4100-N | 1,675 | -- | 3,247 | -- | -- | -- |
| ABS | -- | -- | -- | -- | 3,838 | -- |
| # 12 ABS | -- | -- | 1,675 | 0,723 | -- | -- |

y (Kg) = Consumo de material purgante

Exp. = Experimento para

PP-A = Material para moldeo "Polipropileno A"

PP-B = Material para moldeo "Polipropileno B"

ABS = Material para moldeo "Resina Virgen ABS"

12 ABS = Formulación de corrida 12 para Moldeo en ABS

w (Kg) = Consumo de Resina Virgen para evacuar la purga.

S - 300 = Purga Comercial

PEBD = Polietileno Baja Densidad

4100-N = Polipropileno Comercial

4.3. Análisis de la información

Para el análisis de los resultados obtenidos, se recurre a las herramientas estadísticas de “Regresión Lineal Múltiple por Mínimos Cuadrados” y el Análisis de varianza o ANOVA, aplicados al modelo matemático propuesto en el diseño de experimentos y que es el siguiente:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_{35} X_3 X_5 + \beta_{45} X_4 X_5 + \varepsilon$$

$X_1 = \text{Tensoactivo}; X_2 = \text{Dispersante}; X_3 = \text{Lubricante}; X_4 = \text{Abrasivo};$
 $X_5 = \text{Compatibilizante}$

Interacciones posibles:

Lubricante – Compatibilizante (X_3X_5) y Abrasivo – Compatibilizante (X_4X_5)

Contando ya con el dato de consumo de purga (y) para cada corrida experimental, nuevamente se recurrió al software R-Studio y se procesó estadísticamente la información para verificar que los resultados efectivamente cumplieran con un modelo lineal múltiple en donde había dos interacciones.

A continuación se indica la secuencia de cálculos que se realizaron en R-Studio para ir ajustando el modelo de modo que se lograra el mayor ajuste posible al modelo lineal.

- a. Se calcula el resumen estadístico para el modelo lineal propuesto (*Summary* en R-Studio). Se obtienen los coeficientes (β_i) incluyendo la intersección en el origen, para cada uno de los factores (X) que forman parte del modelo, se obtiene además un p-Value que indica la significancia de cada factor y se obtienen los valores de los Coeficientes de Determinación R^2 y R^2 Ajustada, que dan una indicación de lo confiable de los resultados arrojados.
- b. Se realiza un ANOVA que confirma lo adecuado del modelo mostrando también el p-Value para cada factor considerado en el modelo y el cual debe coincidir con lo indicado en el resumen estadístico (*Summary*).

- c. De acuerdo al resultado arrojado por el software se verifica si los datos ajustan con el modelo propuesto, esto se realiza en base al nivel de significancia proporcionado por el p-Value y considerando los valores de los Coeficientes de Determinación R y R² que indican que tan confiables son los resultados arrojados.
- d. A partir de este dato se modifica la instrucción tratando de encontrar el modelo que mejor acomoda con los datos. Ésta modificación se hace eliminando paso a paso los factores que no tienen significancia.

4.3.1 Resultados para el material Polipropileno

En el Apéndice “D” se presentan el total de los cálculos correspondientes a los materiales de moldeo a base de Polipropileno. Estos cálculos se realizaron primero de manera independiente para cada grado del material Polipropileno (PP-A y PP-B) y después de manera conjunta, considerando así a cada grado del material Polipropileno también como elemento variable y buscando confirmar los resultados arrojados cuando se trataron de manera independiente.

Los resultados obtenidos indican que el agente “Compatibilizante” para estos materiales no tiene efecto significativo en el desempeño de la purga. El factor de efecto significativo es el factor “Abrasivo”.

De acuerdo con los coeficientes indicados por los resultados, los modelos corregidos para cada uno de los materiales PP-A y PP-B quedarían como sigue:

$$\text{PP-A} \rightarrow y = 0.99625 - 0.4375X4$$

$$\text{PP-B} \rightarrow y = 2.022 - 0.303X4$$

Cuando se combinan los resultados para los materiales PP-A y PP-B y se busca ajustar el modelo lineal múltiple con interacciones, los resultados arrojados por el software R-Studio indican a través de los valores p-Value y Coeficientes de Determinación R^2 y R^2 Ajustada, que el modelo propuesto no aplica. Si en este ejercicio combinando PP-A y PP-B se eliminan del modelo propuesto las interacciones, de inmediato surge como era de esperarse que un factor significativo es el grado de material Polipropileno (PP-A o PP-B) y el otro factor de significancia es el Abrasivo. Para cada cálculo realizado, el ANOVA confirma los resultados.

4.3.2 Resultados en el material ABS

En el Apéndice “E” se presentan los cálculos para los datos obtenidos con el material de moldeo ABS. Aquí nuevamente el Abrasivo es el factor de mayor significancia, pero también muestra significancia el agente “Compatibilizante”. Se presenta a continuación el último cálculo:

```
> summary(lm(y~Abra*Comp, data=Matr.Resultados.ABS))
```

Call:

```
lm(formula = y ~ Abra * Comp, data = Matr.Resultados.ABS)
```

Residuals:

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|----------|---------|----------|---------|---------|----------|----------|
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | |
| | -0.03450 | 0.10167 | -0.03100 | 0.03450 | 0.03100 | -0.09133 | -0.01033 |
| 0 | 0.03000 | | | | | | |

Coefficients:

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) | |
|-------------|----------|------------|---------|----------|-----|
| (Intercept) | 3.22400 | 0.04989 | 64.626 | 1.68e-08 | *** |
| Abra1 | -0.73350 | 0.07055 | -10.397 | 0.000142 | *** |
| Comp1 | -0.40800 | 0.07055 | -5.783 | 0.002176 | ** |
| Abra1:Comp1 | 0.31683 | 0.09553 | 3.317 | 0.021084 | * |

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.07055 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.9741, Adjusted R-squared: 0.9585
F-statistic: 62.61 on 3 and 5 DF, p-value: 0.0002185

```
> anova(lm(y~Abra*Comp, data=Matr.Resultados.ABS))
```

Analysis of Variance Table

Response: y

| | Df | Sum Sq | Mean Sq | F value | Pr(>F) | |
|-----------|----|---------|---------|---------|----------|-----|
| Abra | 1 | 0.75842 | 0.75842 | 152.372 | 6.18e-05 | *** |
| Comp | 1 | 0.12168 | 0.12168 | 24.447 | 0.004306 | ** |
| Abra:Comp | 1 | 0.05475 | 0.05475 | 11.001 | 0.021084 | * |
| Residuals | 5 | 0.02489 | 0.00498 | | | |

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

De acuerdo con los valores arrojados por R-Studio (Summary y ANOVA) para un modelo propuesto de linealidad múltiple, el modelo corregido sería el siguiente:

$$\text{ABS} \rightarrow y = 3.224 - 0.7335X_4 - 0.408X_5 + 0.317X_4X_5$$

4.3.3 Análisis de costos – Impacto económico

De los resultados obtenidos, se puede elegir la formulación # 12 para purgar ABS, como la que ofrece los mejores resultados. En la Tabla 4.3 se muestra el análisis de costo para producir esa formulación a nivel industrial. El inciso (a) de la tabla indica los precios al mercado local de algunos productos de referencia, el inciso (b) indica el costo de la preparación y el inciso (c) indica los posibles márgenes de utilidad que podrían tenerse con esta formulación.

Tabla 4.3
Análisis y Comparación de Costos

| Material | Cont. Req. de la Materia Activa | Concentración Comercial | Contenido en Fórmula | Precio Unitario | Costo en Fórmula (\$ USD/kg) | Observaciones |
|------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------|------------------------------|---------------------------------|
| Tenso-Activo | 0,10% | 10,00% | 1,00% | \$7,30 | \$0,073 | Dispersión en PEBD (Peletizado) |
| Dispersante | 2,00% | 10,00% | 20,00% | \$7,28 | \$1,455 | Dispersión en PEBD (Peletizado) |
| Lubricante | 0,00% | 10,00% | 0,00% | \$7,22 | \$0,000 | Dispersión en PEBD (Peletizado) |
| Abrasivo | 10,00% | 80,00% | 12,50% | \$0,68 | \$0,085 | Dispersión en PEBD (Peletizado) |
| Compatibilizante | 10,00% | 100,00% | 10,00% | \$7,20 | \$0,720 | En Pellets |
| Resina PEBD | 77,90% | 100,00% | 56,50% | \$2,00 | \$1,130 | En Pellets |
| Total | 100,00% | | 100,00% | | \$3,46 | |

| a) Precio al mercado de productos de referencia S-300 = 8,00 - 9,00 \$,USD/kg Otros = 10,00 - 12,00 \$,USD/kg | Preparación de Mezcla = \$0,20 | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|----------------------|--------------------|----------------------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|-----|--------|--------|
| | Envasado = \$0,20 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | b) Costo Total Envasado = \$3,86 | | | | | | | | | | | | | | | |
| | c) Precio de Venta estimado a diferentes Márgenes de Utilidad (MUB) | | | | | | | | | | | | | | | |
| | <table border="1"> <thead> <tr> <th>MUB (%)</th> <th>Precio (\$,USD/kg)</th> <th>Utilidad (\$,USD/kg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>30%</td> <td>\$5,52</td> <td>\$1,66</td> </tr> <tr> <td>40%</td> <td>\$6,44</td> <td>\$2,58</td> </tr> <tr> <td>50%</td> <td>\$7,73</td> <td>\$3,86</td> </tr> <tr> <td>60%</td> <td>\$9,66</td> <td>\$5,79</td> </tr> </tbody> </table> | MUB (%) | Precio (\$,USD/kg) | Utilidad (\$,USD/kg) | 30% | \$5,52 | \$1,66 | 40% | \$6,44 | \$2,58 | 50% | \$7,73 | \$3,86 | 60% | \$9,66 | \$5,79 |
| MUB (%) | Precio (\$,USD/kg) | Utilidad (\$,USD/kg) | | | | | | | | | | | | | | |
| 30% | \$5,52 | \$1,66 | | | | | | | | | | | | | | |
| 40% | \$6,44 | \$2,58 | | | | | | | | | | | | | | |
| 50% | \$7,73 | \$3,86 | | | | | | | | | | | | | | |
| 60% | \$9,66 | \$5,79 | | | | | | | | | | | | | | |

Nota: Los costos para las dispersiones del Tenso-Activo, el Dispersante y el Lubricante, pueden ser menores dependiendo de los volúmenes producidos.

De acuerdo con lo que se indica en la tabla, puede decirse que la formulación encontrada (# 12) presenta un impacto económico positivo.

V. CONCLUSIONES

5.1 El componente Abrasivo es el factor de mayor significancia en la formulación del Compuesto de Purga, tanto en la purga para Polipropileno como en la purga para ABS. De acuerdo con ello, la formulación más efectiva será la que incluya en su formulación el componente Abrasivo.

5.2 El compatibilizante usado en la formulación para purgar Polipropileno, no tiene efecto significativo.

5.3 El compatibilizante usado en la formulación para purgar ABS si tiene significancia, aunque menor que la que tiene el Abrasivo.

5.4 La mejor formulación de las realizadas para purgar el Polipropileno fácil de evacuar (PP-A), corrida # 12, muestra un nivel de desempeño similar al producto comercial utilizado como referencia. La misma formulación # 12 empleada para purgar Polipropileno de mayor dificultad para evacuar (PP-B), presenta mejor desempeño que el producto de referencia.

5.5 La mejor formulación de las realizadas para purgar ABS (corrida # 12), muestra un nivel de desempeño superior al producto comercial utilizado como referencia.

5.6 La mejor formulación de las realizadas para purgar ABS (corrida # 12), también es la mejor formulación para purgar Polipropileno y se desempeña mejor que la de referencia.

5.7 La Formulación de la corrida # 12 para purgar ABS presenta ventaja económica frente a productos ya disponibles en el mercado.

5.8 La formulación de la corrida # 12 para ABS cumple con los objetivos planteados.

5.9 La formulación de la corrida # 12 para ABS contiene material abrasivo y por lo tanto no sería recomendable usarla para purgar moldes de colada caliente.

5.10 Es recomendable complementar este trabajo a través de la utilización de otros compatibilizantes disponibles en el mercado, ello puede llevar a mejorar aún más el desempeño de la formulación obtenida.

5.11 También es recomendable que un estudio similar se realice para la purga de materiales transparentes como el Policarbonato (PC) y el Acrílico (PMMA).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Beltrán, M., & Marcilla, A. (2012). *Tecnología de Polímeros*. San Vicente de Raspeig: Publicaciones UA.
- Blanton, T., Dontula, N., Majumdar, D., Garcia, J., Freedman, G., & Barnes, C. (2002). Layered inorganic particles as extruder purge materials. U.S. Patent Application No. 10/156,616.
- Cao, Y., Zhang, J., Feng, J., & Wu, P. (2011). *Compatibilization of immiscible polymer blends using graphene oxide sheets*. ACS Publications
- Conde, M. (2012). *Presente Futuro de la Industria del Plástico en México*. Ambiente Plástico. Guadalajara: Centro Empresarial del Plástico.
- Ebewele, R. (2000). *Polymer Science and Technology*. Boca Ratón: CRC Press LLC
- Gallucci, R., & Ehrensbeck, F. (2013). Processes and compositions for cleaning mixing devices to improve polymer production. U.S. Patent Application No.13/774,524.
- Giles Jr, H. F., Mount III, E. M., & Wagner Jr, J. R. (2004). *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. New York: William Andrew Inc.
- Kato, K., & Onishi, H. (2011). Piurging agent and purging method using the same. Patent No. 13/808,175. U.S.
- Kumar, A., & Gupta, R. K. (2003). *Fundamentals of Polymer Engineering, revised and expanded*. New York: Marcel Dekker.
- Li, W. (2009). *PET/PP-Based Polymer Composites: Effects of Compatibilizer and Nanofillers on the Processing-Structure-Property Relationships* (Doctoral dissertation, Ph. D. thesis, Institute for Composite Materials, University of Kaiserslautern, Germany)..
- Odian, G. (2004). *Principles of Polimerization*. New York: Wiley-Interscience.
- Pang, Y. X., Jia, D. M., Hu, H. J., Hourston, D. J., & Song, M. (2000). Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends. *Polymer*, 41(1), 357-365.
- Parameswaranpillai, J., Thomas, S., & Grohens, Y. (2015). *Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities*. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*.
- Paul, D. R., & Bucknall, C. B. (2000). *Polymer blends: formulation and performance*. Canada: John Wiley & Sons, 1224.

- Purpose of Purging Compounds. (2012). Disponible en:
<http://purgingcompound.net/purpose-purging-compounds/> Visitada el 5 de
 Noviembre de 2013
- Radonjič, G., & Gubeljak, N. (2002). The use of ethylene/propylene copolymers as compatibilizers for recycled polyolefin blends. *Macromolecular Materials and Engineering*.
- Robeson, L. (2014). Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. *Polymers*.
- Roy, S. D., Trioekar, V., D'uva, S., & Hindy, E. (2013). U.S. Patent No. 8,492,473. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office..
- Shida, M., & Chen, W. L. A. (2011). U.S. Patent No. 8,080,506. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Tadmor Z. & Gogos C., (2006). Principles of Polymer Processing. New Jersey: John Wiley and Sons Inc.
- Thomas, S., Grohens, Y., & Jyotishkumar, P. (Eds.). (2014). Characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces. John Wiley & Sons.
- Today's purging agents work 'just in time'. (2012). Disponible en:
<http://www.thefreelibrary.com/Today%27s+purging+agents+work+%27just-in-time.%27-a015002409> Visitada el 17 de December de 2013.
- Types of Purging Compounds. (2012). Disponible en:
http://www.ptonline.com/knowledgecenter/purging_compound/purging-compound-basics/types-of-purging-compound Visitada el 5 de Noviembre de 2013
- Vidaña, M. (Enero de 2015). México Plastics Materials/Resins. Disponible en:
http://export.gov/mexico/leadingindustrysectors/eg_mx_043230.asp Visitada el 13 de Febrero de 2015
- Vlachopoulos, J., & Strutt, D. (2003, November). The role of rheology in polymer extrusion. In *New Technology for Extrusion Conference*. Milan, Italy.

Anexo A. Detalle de materiales empleados.

A.1. Materiales de Moldeo

| Código | Descripción |
|--------|--|
| PP-A | Compuesto de Polipropileno ya formulado en color negro y con un aditivo desmoldante. Índice de fluidez 20. |
| PP-B | Compuesto de Polipropileno reciclado en color negro. Marca Imerplast PP-14, Índice de Fluidez 14. |
| ABS | Resina ABS virgen marca Terluran GP-22 formulada con 2% de masterbatch negro. |

A.2. Componentes de la fórmula del Compuesto de Purga

| Código | Función | Descripción |
|--------|--|--|
| PEBD | Vehículo | Polietileno Baja Densidad, PX20020 de Pemex. MFI = 1.8 – 2.3 |
| Tenso | Tenso-Activo, agente de actividad superficial. | Estearato de Zinc (CP-2T-G), proveedor CSM (*) |
| Disp | Dispersante de partículas sólidas. | Etilen Bis – Stereamida (Sierra Wax EBS), proveedor CSM (*) |
| Lubr | Lubricante | Cera de Polietileno (Sierra Lub PE-10), proveedor CSM (*) |
| Abra | Abrasivo, material de desbaste. | Carbonato de Calcio, concentrado al 80% en poliolefina, marca MPKCa, proveedor Plastikrom. |
| Comp | Compatibilizante | (1) Formolene 2610A, copolímero PP-PE, para usarse en la purga para moldeo en Polipropileno (2) Resalloy 060, proveedor Resirene. Para usarse an la purga para moldeo en ABS. |

(*) Para facilitar el manejo y asegurar mezclas homogéneas, para estos tres materiales se mandó preparar un concentrado (Masterbatch) al 10% en PEBD. Al preparar las mezclas de cada corrida, se hacía el ajuste en peso de acuerdo con el % a dosificarse. Ejemplo, si para el componente “Tenso” habría que adicionar 0.5%, en realidad se adicionaba el 5% del concentrado.

Anexo B. Imágenes de diferentes momentos de la experimentación

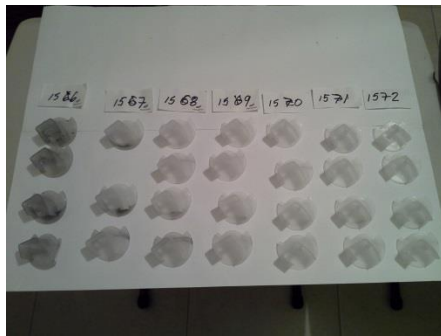


Figura B.1 a) Moldeo de pieza sin haber purgado la máquina con compuesto de purga.



Figura B.2 Evacuación de material al momento de purgar el barril de la máquina.



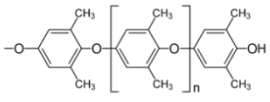
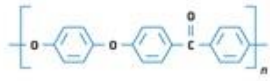
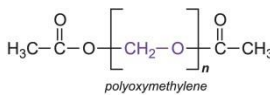
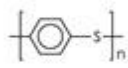
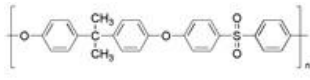
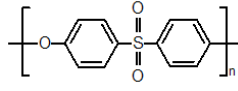
Figura B.3 Secuencia de evacuación del material.



Figura B.4 Evacuaciones de material con diferentes muestras.

Anexo C. Termoplásticos más comunes.

| Polímero | Abrev. | Tg | Tm | Estructura |
|-----------------------------------|-----------------|------------|------------|------------|
| Polietileno | PE (LD y HD) | -90 -30 | 120 135 | |
| Polipropileno | PP | -20 | 165 | |
| PolietilenoTereftalato | PET | 80 | 250 | |
| Poliestireno (Cristal) | PS | 100 | am | |
| Poliestireno (Alto Impacto) | HIPS | 100 | am | |
| Acrilonitrilo Butadieno Estiereno | ABS | 100 | am | |
| Estireno Acrilonitrilo | SAN | 110 | am | |
| Cloruro de Polivinilo | PVC | 85 | am | |
| PolyMetilMetacrilato | PMMA | 100 | am | |
| PolibutilenoTereftalato | PBT | | 235 | |
| Poliéster | PETG | 80 | am | |
| Nylon 6 | | 60 | 220 | |
| | PA | | | |
| Nylon 6,6 | | 70 | 260 | |
| Polycarbonato | PC | 150 | am | |
| Poli CloroTrifluoroEtileno | PCTFE | 30 | 235 | |
| PoliTetraFluoroEtileno | PTFE | 27 | 325 | |
| PoliEterImida | PEI | 215 | am | |
| Polilimida | PI | 320 | 385 | |

| | | | | |
|---------------------------|-----------|---------|---------|---|
| PoliFenilenOxido | PPE (PPO) | 110-190 | am |  |
| PoliEterEterCetona | PEEK | 145 | 335 |  |
| PoliAriEterCetona | PAEK | 138 | 320-380 | |
| PoliAcetal | POM | -75 | 175 |  |
| PoliFenilenSulfito | PPS | 90 | 285 |  |
| PoliSulfona | PSF | 190 | am |  |
| PoliEterSulfona | PES | 225 | am |  |
| PoliUretano-Termoplástico | TPU | | am | |

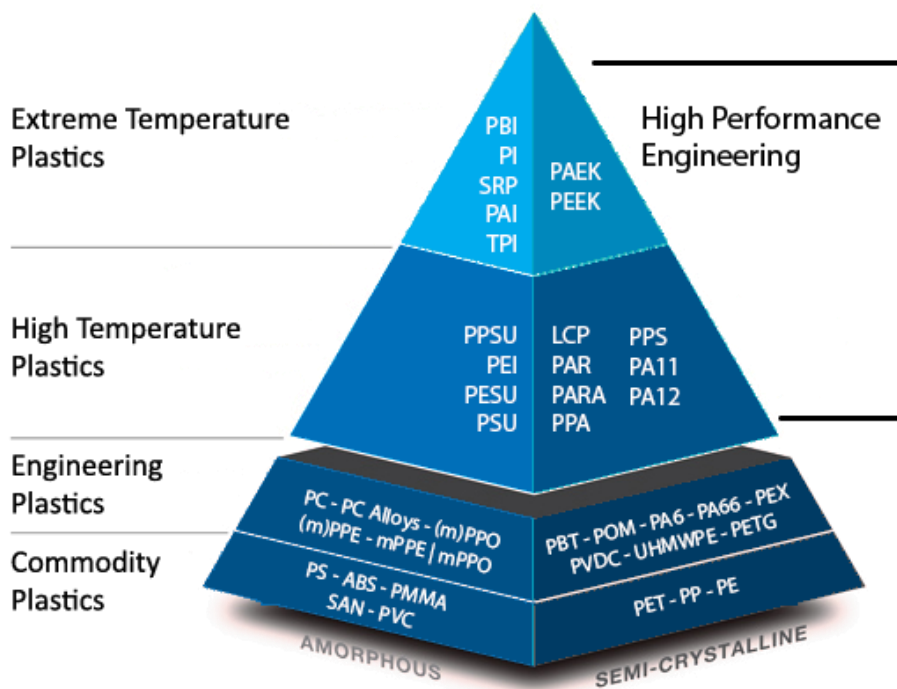


Figura C.1 Categorización de los polímeros termoplásticos
Fuente: <http://polymers.com.au/thermoplastics/>

Anexo D. Secuencia de cálculos en R-Studio para el ajuste del modelo lineal en el material Polipropileno.

D.1. Cálculos para el material PP-A

Tabla D.1.

Matriz de datos en R-Studio para el material PP-A → “Resultados.PPA”

| TENSO | DISP | LUBR | ABRA | COMP | y |
|-------|------|------|------|------|-------|
| -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 0,564 |
| -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0,592 |
| -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1,024 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,576 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,991 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,552 |
| 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 0,588 |
| 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1,007 |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0,943 |

> summary(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.PPA))

Call:

```
lm(formula = y ~ Lubr * Comp + Abra * Comp, data = Matr.Resultados.PPA)
```

Residuals:

```

      1          2          3          4          5          6          7
8      9
0.005250 0.008571 0.005250 -0.005250 -0.005250 -0.031429 0.022857
0.022857 -0.022857

```

Coefficients:

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) | |
|-------------|----------|------------|---------|----------|-----|
| (Intercept) | 0.99625 | 0.02617 | 38.073 | 3.99e-05 | *** |
| Lubr1 | 0.02250 | 0.03021 | 0.745 | 0.510502 | |
| Comp1 | -0.01211 | 0.03656 | -0.331 | 0.762322 | |
| Abra1 | -0.43750 | 0.03021 | -14.480 | 0.000714 | *** |
| Lubr1:Comp1 | -0.04079 | 0.04118 | -0.991 | 0.394940 | |
| Comp1:Abra1 | 0.03679 | 0.04118 | 0.893 | 0.437479 | |

Signif. codes: 0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 0.03021 on 3 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.993, Adjusted R-squared: 0.9813
F-statistic: 85.03 on 5 and 3 DF, p-value: 0.001979

> anova(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.PPA))

Analysis of Variance Table

Response: y

| | Df | Sum Sq | Mean Sq | F value | Pr(>F) |
|-----------|----|---------|---------|----------|---------------|
| Lubr | 1 | 0.00384 | 0.00384 | 4.2023 | 0.1327703 |
| Comp | 1 | 0.00521 | 0.00521 | 5.7110 | 0.0967610 . |
| Abra | 1 | 0.37735 | 0.37735 | 413.3346 | 0.0002602 *** |
| Lubr:Comp | 1 | 0.00103 | 0.00103 | 1.1287 | 0.3659997 |
| Comp:Abra | 1 | 0.00073 | 0.00073 | 0.7981 | 0.4374785 |
| Residuals | 3 | 0.00274 | 0.00091 | | |

 Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

D.2. Cálculos para el material PP-B

Tabla D.2. Matriz de datos en R-Studio para el material PP-B → "Resultados.PPB"

| TENSO | DISP | LUBR | ABRA | COMP | y |
|-------|------|------|------|------|-------|
| -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1,724 |
| -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1,646 |
| -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1,938 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1,625 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 2,017 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1,611 |
| 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1,594 |
| 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 2,105 |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1,921 |

> summary(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.PPB))

Call:
 lm(formula = y ~ Lubr * Comp + Abra * Comp, data = Matr.Resultados.PPB)

Residuals:
 1 2 3 4 5 6 7
 8 9
 0.005000 -0.003857 0.005000 -0.005000 -0.005000 -0.038857 0.042714
 0.042714 -0.042714

Coefficients:
 Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
 (Intercept) 2.022000 0.042126 47.999 1.99e-05 ***
 Lubr1 -0.089000 0.048643 -1.830 0.16472
 Comp1 0.040286 0.058861 0.684 0.54284
 Abra1 -0.303000 0.048643 -6.229 0.00834 **
 Lubr1:Comp1 -0.009571 0.066289 -0.144 0.89435
 Comp1:Abra1 -0.109429 0.066289 -1.651 0.19735

 Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.04864 on 3 degrees of freedom
 Multiple R-squared: 0.9773, Adjusted R-squared: 0.9393
 F-statistic: 25.78 on 5 and 3 DF, p-value: 0.01141

> anova(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.PPB))

Analysis of Variance Table

Response: y
 Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
 Lubr 1 0.005803 0.005803 2.4524 0.215320
 Comp 1 0.006967 0.006967 2.9443 0.184685
 Abra 1 0.285717 0.285717 120.7545 0.001614 **
 Lubr:Comp 1 0.000001 0.000001 0.0003 0.987167
 Comp:Abra 1 0.006448 0.006448 2.7251 0.197347
 Residuals 3 0.007098 0.002366

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

D.3. Cálculos para el combinado de material PP-A y PP-B

Tabla D.3. Matriz de datos en R-Studio para la combinación de resultados de los materiales PP-A y PP-B → "Resultados.PP.AB"

| MP | TENSO | DISP | LUBR | ABRA | COMP | y |
|----|-------|------|------|------|------|-------|
| A | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 0,564 |
| A | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0,592 |
| A | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1,024 |
| A | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,576 |
| A | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,991 |
| A | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,552 |
| A | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 0,588 |
| A | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1,007 |
| A | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0,943 |
| B | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1,724 |
| B | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1,646 |
| B | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1,938 |
| B | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1,625 |
| B | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 2,017 |
| B | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1,611 |
| B | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1,594 |
| B | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 2,105 |
| B | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1,921 |

> summary (lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.PP.AB))

Call:

lm(formula = y ~ Lubr * Comp + Abra * Comp, data=Matr.Resultados.PP.AB)

Residuals:

Min 1Q Median 3Q Max
-0.57488 -0.52087 0.00217 0.51650 0.58513

Coefficients:

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) |
|-------------|----------|------------|---------|------------|
| (Intercept) | 1.50912 | 0.39049 | 3.865 | 0.00225 ** |
| Lubr1 | -0.03325 | 0.45090 | -0.074 | 0.94243 |
| Comp1 | 0.01409 | 0.54562 | 0.026 | 0.97982 |
| Abra1 | -0.37025 | 0.45090 | -0.821 | 0.42758 |
| Lubr1:Comp1 | -0.02518 | 0.61447 | -0.041 | 0.96799 |
| Comp1:Abra1 | -0.03632 | 0.61447 | -0.059 | 0.95384 |

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.6377 on 12 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.1214, Adjusted R-squared: -0.2447
F-statistic: 0.3315 on 5 and 12 DF, p-value: 0.8843


```
> anova(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.PP.AB))
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Lubr   1 0.0001 0.00010   0.0002 0.9877
Comp   1 0.0121 0.01212   0.0298 0.8658
Abra   1 0.6599 0.65989   1.6229 0.2268
Lubr:Comp 1 0.0005 0.00054   0.0013 0.9715
Comp:Abra 1 0.0014 0.00142   0.0035 0.9538
Residuals 12 4.8794 0.40662
```

```
> summary(lm(y~MP+Tenso+Disp+Lubr+Abra+Comp, data=Matr.Resultados.PP.AB))
```

```
Call:
lm(formula = y ~ MP + Tenso + Disp + Lubr + Abra + Comp, data = Matr.Resultados.PP.AB)
```

```
Residuals:
      Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.076317 -0.014466  0.000571  0.015439  0.065575
```

```
Coefficients:
(Intercept)  1.03871  0.03650  28.456 1.18e-11 ***
MPB          1.03822  0.02173  47.776 4.14e-14 ***
Tenso1       0.05475  0.03992   1.371  0.1976
Disp1       -0.04443  0.03485  -1.275  0.2286
Lubr1       -0.08029  0.02889  -2.779  0.0179 *
Abra1       -0.39839  0.03374 -11.807 1.37e-07 ***
Comp1       -0.03696  0.03696  -1.000  0.3388
```

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 0.0461 on 11 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9958, Adjusted R-squared:  0.9935
F-statistic: 433.7 on 6 and 11 DF, p-value: 2.075e-12
```

```
> anova(lm(y~MP+Tenso+Disp+Lubr+Abra+Comp, data=Matr.Resultados.PP.AB))
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
MP     1 4.8506  4.8506 2282.5298 4.141e-14 ***
Tenso  1 0.0589  0.0589  27.7104 0.0002667 ***
Disp   1 0.1425  0.1425  67.0590 5.228e-06 ***
Lubr   1 0.0126  0.0126   5.9339 0.0330585 *
Abra   1 0.4634  0.4634 218.0739 1.343e-08 ***
Comp   1 0.0021  0.0021   1.0002 0.3387616
Residuals 11 0.0234  0.0021
```

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
> summary (lm(y~MP+Tenso+Disp+Lubr+Abra, data=Matr.Resultados.PP.AB))
```

```
Call:
lm(formula = y ~ MP + Tenso + Disp + Lubr + Abra, data = Matr.Resultados.PP.AB)
```

```
Residuals:
```

```
      Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.066861 -0.019017  0.001312  0.022736  0.061889
```

```
Coefficients:
```

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) | |
|-------------|----------|------------|---------|----------|-----|
| (Intercept) | 1.04076 | 0.03644 | 28.558 | 2.11e-12 | *** |
| MPB | 1.03822 | 0.02173 | 47.775 | 4.63e-15 | *** |
| Tenso1 | 0.02600 | 0.02770 | 0.939 | 0.3665 | |
| Disp1 | -0.05675 | 0.03260 | -1.741 | 0.1072 | |
| Lubr1 | -0.07412 | 0.02823 | -2.626 | 0.0221 | * |
| Abra1 | -0.41687 | 0.02823 | -14.767 | 4.65e-09 | *** |

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 0.0461 on 12 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9954, Adjusted R-squared:  0.9935
F-statistic: 520.3 on 5 and 12 DF, p-value: 1.367e-13
```

```
> anova(lm(y~MP+Tenso+Disp+Lubr+Abra, data=Matr.Resultados.PP.AB))
```

```
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
```

| | Df | Sum Sq | Mean Sq | F value | Pr(>F) | |
|-----------|----|--------|---------|-----------|-----------|-----|
| MP | 1 | 4.8506 | 4.8506 | 2282.4976 | 4.626e-15 | *** |
| Tenso | 1 | 0.0589 | 0.0589 | 27.7101 | 0.0001998 | *** |
| Disp | 1 | 0.1425 | 0.1425 | 67.0581 | 2.958e-06 | *** |
| Lubr | 1 | 0.0126 | 0.0126 | 5.9338 | 0.0313896 | * |
| Abra | 1 | 0.4634 | 0.4634 | 218.0708 | 4.647e-09 | *** |
| Residuals | 12 | 0.0255 | 0.0021 | | | |

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
> summary (lm(y~MP+Disp+Lubr+Abra, data=Matr.Resultados.PP.AB))
```

```
Call:
lm(formula = y ~ MP + Disp + Lubr + Abra, data = Matr.Resultados.PP.AB)
```

```
Residuals:
```

```
      Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.07686 -0.02266 -0.00350  0.02432  0.07276
```

```
Coefficients:
```

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) | |
|-------------|----------|------------|---------|----------|-----|
| (Intercept) | 1.03876 | 0.03622 | 28.683 | 3.86e-13 | *** |
| MPB | 1.03822 | 0.02163 | 47.996 | 5.09e-16 | *** |
| Disp1 | -0.04475 | 0.02985 | -1.499 | 0.1577 | |
| Lubr1 | -0.06212 | 0.02505 | -2.480 | 0.0276 | * |
| Abra1 | -0.41687 | 0.02810 | -14.835 | 1.58e-09 | *** |

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 0.04589 on 13 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9951, Adjusted R-squared:  0.9936
F-statistic: 656.1 on 4 and 13 DF, p-value: 7.519e-15
```

```
> anova(lm(y~MP+Disp+Lubr+Abra, data=Matr.Resultados.PP.AB))
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
      Df Sum Sq Mean Sq  F value    Pr(>F)
MP      1  4.8506   4.8506 2303.603 5.091e-16 ***
Disp    1  0.1891   0.1891   89.810 3.344e-07 ***
Lubr    1  0.0230   0.0230   10.934 0.005675 **
Abra    1  0.4634   0.4634   220.087 1.582e-09 ***
Residuals 13 0.0274  0.0021
```

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
> summary(lm(y~MP+Lubr+Abra, data=Matr.Resultados.PP.AB))
```

```
Call:
lm(formula = y ~ MP + Lubr + Abra, data = Matr.Resultados.PP.AB)
```

```
Residuals:
      Min       1Q   Median       3Q      Max
-0.069452 -0.028946 -0.005534  0.022285  0.080162
```

```
Coefficients:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
(Intercept)  0.99605     0.02333   42.690 3.14e-16 ***
MPB          1.03822     0.02258   45.990 < 2e-16 ***
Lubr1       -0.04382     0.02283   -1.919  0.0756 .
Abra1       -0.39043     0.02283  -17.102 8.88e-11 ***
```

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 0.04789 on 14 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9942, Adjusted R-squared:  0.993
F-statistic: 802.5 on 3 and 14 DF, p-value: 6.766e-16
```

```
> anova(lm(y~MP+Lubr+Abra, data=Matr.Resultados.PP.AB))
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
      Df Sum Sq Mean Sq  F value    Pr(>F)
MP      1  4.8506   4.8506 2115.0716 < 2.2e-16 ***
Lubr    1  0.0001   0.0001   0.0442   0.8365
Abra    1  0.6707   0.6707  292.4657 8.876e-11 ***
Residuals 14 0.0321  0.0023
```

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

Anexo E. Secuencia de cálculos en R-Studio para el ajuste del modelo lineal en el material ABS.

```
> summary(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.ABS))
```

Call:

```
lm(formula = y ~ Lubr * Comp + Abra * Comp, data = Matr.Resultados.ABS)
```

Residuals:

```
      1      2      3      4      5      6      7
8      9
-0.03275  0.10729 -0.03275  0.03275  0.03275 -0.08571 -0.02157 -0.0215
7  0.02157
```

Coefficients:

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) | |
|-------------|----------|------------|---------|----------|-----|
| (Intercept) | 3.22225 | 0.07833 | 41.136 | 3.16e-05 | *** |
| Lubr1 | 0.00350 | 0.09045 | 0.039 | 0.97156 | |
| Comp1 | -0.41468 | 0.10945 | -3.789 | 0.03225 | * |
| Abra1 | -0.73350 | 0.09045 | -8.109 | 0.00392 | ** |
| Lubr1:Comp1 | 0.01336 | 0.12326 | 0.108 | 0.92055 | |
| Comp1:Abra1 | 0.31964 | 0.12326 | 2.593 | 0.08085 | . |

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.09045 on 3 degrees of freedom
 Multiple R-squared: 0.9744, Adjusted R-squared: 0.9318
 F-statistic: 22.86 on 5 and 3 DF, p-value: 0.01357

```
> anova(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp, data=Matr.Resultados.ABS))
```

Analysis of Variance Table

Response: y

| | Df | Sum Sq | Mean Sq | F value | Pr(>F) |
|-----------|----|---------|---------|---------|-------------|
| Lubr | 1 | 0.01319 | 0.01319 | 1.6126 | 0.293682 |
| Comp | 1 | 0.18047 | 0.18047 | 22.0589 | 0.018256 * |
| Abra | 1 | 0.68646 | 0.68646 | 83.9077 | 0.002751 ** |
| Lubr:Comp | 1 | 0.00007 | 0.00007 | 0.0084 | 0.932948 |
| Comp:Abra | 1 | 0.05502 | 0.05502 | 6.7247 | 0.080850 . |
| Residuals | 3 | 0.02454 | 0.00818 | | |

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```
> summary(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp-Lubr, data=Matr.Resultados.ABS))
```

```
Call:
lm(formula = y ~ Lubr * Comp + Abra * Comp - Lubr, data = Matr.Resultados.ABS)
```

```
Residuals:
      1      2      3      4      5      6      7
8      9
-0.03275  0.10729 -0.03275  0.03275  0.03275 -0.08571 -0.02157 -0.0215
7  0.02157
```

```
Coefficients:
```

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) | |
|--------------|----------|------------|---------|----------|-----|
| (Intercept) | 3.22225 | 0.07833 | 41.136 | 3.16e-05 | *** |
| Comp1 | -0.41468 | 0.10945 | -3.789 | 0.03225 | * |
| Abra1 | -0.73350 | 0.09045 | -8.109 | 0.00392 | ** |
| Lubr1:Comp-1 | 0.00350 | 0.09045 | 0.039 | 0.97156 | |
| Lubr1:Comp1 | 0.01686 | 0.08374 | 0.201 | 0.85334 | |
| Comp1:Abra1 | 0.31964 | 0.12326 | 2.593 | 0.08085 | . |

```
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
Residual standard error: 0.09045 on 3 degrees of freedom
Multiple R-squared:  0.9744, Adjusted R-squared:  0.9318
F-statistic: 22.86 on 5 and 3 DF, p-value: 0.01357
```

```
> anova(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp-Lubr, data=Matr.Resultados.ABS))
```

```
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y
```

| | Df | Sum Sq | Mean Sq | F value | Pr(>F) | |
|-----------|----|---------|---------|---------|----------|----|
| Comp | 1 | 0.18850 | 0.18850 | 23.0412 | 0.017207 | * |
| Abra | 1 | 0.69160 | 0.69160 | 84.5361 | 0.002721 | ** |
| Lubr:Comp | 2 | 0.00008 | 0.00004 | 0.0051 | 0.994956 | |
| Comp:Abra | 1 | 0.05502 | 0.05502 | 6.7247 | 0.080850 | . |
| Residuals | 3 | 0.02454 | 0.00818 | | | |

```
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
```

```
> summary(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp-Lubr:Comp, data=Matr.Resultados.ABS))
```

```
Call:
lm(formula = y ~ Lubr * Comp + Abra * Comp - Lubr:Comp, data = Matr.Resultados.ABS)
```

```
Residuals:
      1      2      3      4      5      6      7
8      9
-0.02915  0.10523 -0.03635  0.02915  0.03635 -0.08777 -0.01746 -0.0246
5  0.02465
```

```
Coefficients:
```

| | Estimate | Std. Error | t value | Pr(> t) | |
|-------------|----------|------------|---------|----------|-----|
| (Intercept) | 3.21865 | 0.06157 | 52.278 | 8.01e-07 | *** |
| Lubr1 | 0.01069 | 0.05332 | 0.201 | 0.85085 | |
| Comp1 | -0.40800 | 0.07848 | -5.198 | 0.00652 | ** |
| Abra1 | -0.73350 | 0.07848 | -9.346 | 0.00073 | *** |
| Comp1:Abra1 | 0.31862 | 0.10664 | 2.988 | 0.04043 | * |

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.07848 on 4 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.9743, Adjusted R-squared: 0.9487
F-statistic: 37.95 on 4 and 4 DF, p-value: 0.001943

```
> anova(lm(y~Lubr*Comp+Abra*Comp-Lubr:Comp, data=Matr.Resultados.ABS))  
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y  
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)  
Lubr   1  0.01319  0.01319    2.1417 0.2171795  
Comp   1  0.18047  0.18047   29.2971 0.0056444 **  
Abra   1  0.68646  0.68646  111.4407 0.0004555 ***  
Comp:Abra 1  0.05499  0.05499    8.9268 0.0404271 *  
Residuals 4  0.02464  0.00616
```

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

```
> summary(lm(y~Abra*Comp, data=Matr.Resultados.ABS))
```

```
Call:  
lm(formula = y ~ Abra * Comp, data = Matr.Resultados.ABS)
```

```
Residuals:  
      1      2      3      4      5      6      7  
8      9  
-0.03450  0.10167 -0.03100  0.03450  0.03100 -0.09133 -0.01033 -0.0300  
0  0.03000
```

```
Coefficients:  
              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)  
(Intercept)  3.22400    0.04989  64.626 1.68e-08 ***  
Abra1        -0.73350    0.07055 -10.397 0.000142 ***  
Comp1        -0.40800    0.07055  -5.783 0.002176 **  
Abra1:Comp1  0.31683    0.09553   3.317 0.021084 *  
---
```

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 0.07055 on 5 degrees of freedom
Multiple R-squared: 0.9741, Adjusted R-squared: 0.9585
F-statistic: 62.61 on 3 and 5 DF, p-value: 0.0002185

```
> anova(lm(y~Abra*Comp, data=Matr.Resultados.ABS))  
Analysis of Variance Table
```

```
Response: y  
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)  
Abra   1  0.75842  0.75842  152.372 6.18e-05 ***  
Comp   1  0.12168  0.12168   24.447 0.004306 **  
Abra:Comp 1  0.05475  0.05475   11.001 0.021084 *  
Residuals 5  0.02489  0.00498
```

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1