



Universidad de Valladolid

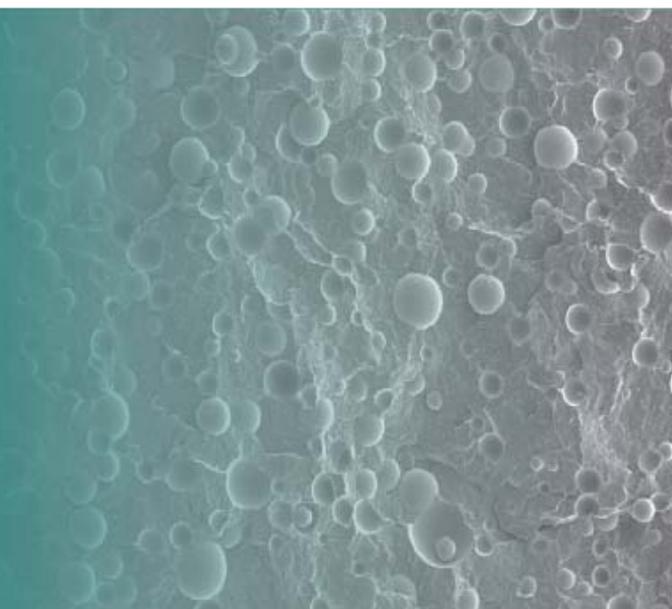
Fundación
cidaut 
Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía



Optimización del espumado de Polipropileno en inyección para aplicaciones en automoción basada en diseño de experimentos

Tesis Doctoral

**Vicente Emilio
Contreras Azcárate**





Universidad de Valladolid

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES.

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA,
CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA.

TESIS DOCTORAL

Optimización del espumado de Polipropileno en inyección para aplicaciones en automoción basada en diseño de experimentos

Vicente Emilio Contreras Azcárate

Valladolid, 2013

Optimización del espumado de Polipropileno en inyección para aplicaciones en automoción basada en diseño de experimentos

Vicente Emilio Contreras Azcárate

Directores:

Dr. José M^a Pastor Barajas

Dr. Juan Carlos Merino Senovilla

Memoria presentada para optar
al Grado de Doctor por la
Universidad de Valladolid.

Valladolid, 2013

Dedicatoria.

A Dios y a la Virgen...

A mi madre y hermano, que son y serán siempre parte de mí...

A mi tía Blanca, que me impulsó en todo momento a dar lo mejor de mi... A pesar de la distancia siempre te sentí presente... Que Dios te tenga en su santa gloria...

A mi tía Yaya, por contar siempre con tu apoyo incondicional en todo momento...

Al resto de mi familia por motivarme y alentarme en cada camino que emprendo...

Esto es para Ustedes...

Los Amo...

Agradecimientos.

A la *Universidad Simón Bolívar (USB)* por concederme el permiso necesario para poder llevar a cabo este doctorado de manera presencial, mediante el programa de apoyo institucional.

A mis directores de tesis, *Dr. J.M. Pastor* y *Dr. J.C. Merino* por el apoyo recibido en todo sentido a través de las instituciones que representan. Especialmente agradezco su confianza y la oportunidad que me ofrecieron para afrontar este nuevo reto en mi formación profesional.

Un agradecimiento muy especial, a *Norkyta* y a *Matu*, por su gran aporte tanto técnico como científico a este proyecto desde sus inicios. Más allá de esta investigación, he podido sentirme siempre aconsejado y orientado por ambos en todos los aspectos, gracias a eso he conseguido como resultado, entre otras cosas, este libro de tesis.

A esa última generación de doctores y amigos, *Dra. Karina Nuñez*, *Dr. Félix Basurto*, y *Dr. Raúl Gallego*, por permitirme compartir ideas, opiniones y momentos que facilitaron en gran medida este largo recorrido hacia la meta. Así como también al *Dr. David García*, que indirectamente siempre ha estado involucrado, de una u otra forma, con el trabajo de los últimos tesis de doctorado que han pasado por la unidad, gracias por tu valiosa colaboración.

A mi antecesor en estas lides doctorales, *Dr. Jesús Poveda Bernal*, por su importante aporte a esta investigación convertida en tesis doctoral, haciendome dudar si daba los pasos en el camino correcto y de quien pude rescatar siempre algo muy constructivo de sus comentarios.

A mis compañeros del taller de procesado, *Vicent*, *Velas* y *Javi*; y del laboratorio de caracterización de *CIDAUT*, *Merce*, *Lara* y *Javi Santos*. Simplemente sin su colaboración no hubiese sido posible conseguir de forma exitosa ninguno de los resultados presentados en este libro. Han sido mucho más que compañeros de trabajo en todo momento, gracias por su apoyo incondicional.

A los demás compañeros de la unidad de MPP de la *Fundación CIDAUT*. Por un lado, a *Luis Leal, María Eugenia y Pablo*, por sus ideas, palabras de soporte, entre otros aspectos relacionados con el libro de tesis definitivo. Y al igual que a *Guillermo, Jesús C, Carlos, Alberto y Rubén*, por su buen recibimiento desde mis inicios en el doctorado y por hacerme sentir parte de la unidad rápidamente, sin menospreciar su trato durante estos años.

A demás investigadores, técnicos y afines de la *Fundación CIDAUT*, que aportaron con su grano de arena. Aunque fuese muy pequeña su contribución, ha sido invaluable su importancia en la culminación exitosa de esta investigación.

No puedo dejar de lado a mi gente de la *USB* en Venezuela. En especial a mis compañeras de sección; *Rosestela, M^a Virginia, Miren, Jeanette y Rosa*, por motivarme a seguir mi formación academica fuera del país. En especial a *Carmen*, tutora por excelencia, consejera y amiga, gracias a tu orientación y empeño termine embarcandome en esta aventura. Sin olvidar, a mi estimada *Marianella*, por hacerme entender y demostrarme día a día, que si se quiere, pues se puede, aparte de ser más que una madre adoptiva por tierras españolas, has sido mi ejemplo a seguir desde mis primeros pasos como Ingeniero, además de ser una gran amiga.

A *Adri, Mariale y Gus* por ser el reflejo de ese sentir venezolano, que siempre se necesita cuando se está fuera del país, que hicieron más comodios estos años de doctorado.

A los diversos grupos de la comida que he tenido durante estos años, *Moniquilla, Mónica, Javi, Nacho, Félix, Norky, Karina, Laura, Lara, Merce, Javi Santos*, por ayudarme a despejar la mente por unos minutos a la hora de comer, mediante tertulias interesantes y risas aseguradas.

A todas esas personas que de una u otra forma contribuyeron en llevar a cabo de manera satisfactoria este proyecto.

Sinceramente,

VICENTE E. CONTRERAS AZCÁRATE

NDICE GENERAL

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tablas.....	vii
Glosario.....	xi

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos Principales.....	6
1.3 Estructura de la Tesis Doctoral.....	7
1.4 Referencias bibliográficas.....	9

Capítulo 2

ESPUMADO EN INYECCION DEL POLIPROPILENO. Estado del Arte	13
2.1 Materiales celulares.....	13
2.2 Espumado de termoplásticos.....	19
2.3 Tecnologías de espumado.....	23
2.4 Agentes espumantes.....	26
2.5 Microesferas Huecas.....	31
2.6 Diseño de Experimentos.....	39
2.7 Referencias bibliográficas.....	49

Capítulo 3

MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	55
3.1 Materiales.....	55
3.2 Procedimiento experimental.....	58
3.3 Técnicas de caracterización.....	66
3.4 Referencias bibliográficas.....	74

Capítulo 4

SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS DE ESPUMADO	77
4.1 Caracterización del Material Base.....	77
4.2 Elementos Espumantes.....	79
4.3 Elementos Modificantes.....	93
4.4 Conclusiones.....	103
4.5 Referencias bibliográficas.....	103

Capítulo 5

SISTEMAS DE ESPUMADO. FASE EXPLORATORIA	107
5.1 Consideraciones Generales.....	107
5.2 Estudio Exploratorio de los Sistemas de Espumado.....	110
5.3 Conclusiones.....	142
5.4 Referencias bibliográficas.....	143

Capítulo 6

SISTEMAS DE ESPUMADO. FASE OPTIMIZACIÓN	145
6.1 Consideraciones Generales.....	145
6.2 Optimización de los Sistemas de Espumado.....	147
6.3 Validación del DOE usado en los Sistemas de Espumado.....	200
6.4 Caracterización y Evaluación de las Condiciones Tipo.....	204
6.5 Conclusiones.....	220
6.6 Referencias bibliográficas.....	221

Capítulo 7

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	229
--	------------

Apéndice.....	235
----------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

Capítulo

1

Figura 1.1. Demanda europea de materiales plásticos por segmento y tipo en el año 2011.....	3
--	---

Capítulo

2

Figura 2.1. Diferentes tipos de estructura de celdas: (a) Celdas abiertas y (b) Celdas cerradas.....	15
Figura 2.2. Variación en volumen de la fracción polimérica en función del progreso del proceso de espumado, identificando cada mecanismo y función para cada estado.....	27
Figura 2.3. Mecanismo de acción del espumante químico durante el proceso de espumado.....	29
Figura 2.4. Composición y mecanismo de acción de una microesfera térmicamente expandible.....	32
Figura 2.5. Curva típica de TMA que muestra el comportamiento en expansión de las microesferas.....	33
Figura 2.6. Imagen de microesferas huecas de vidrio en una matriz de PP obtenida mediante SEM.....	36
Figura 2.7. Esquema General para diseñar un Experimento.....	41

Capítulo

3

Figura 3.1. Imagen real (superior) y esquema (inferior) de la extrusora doble husillo empleada para la preparación del masterbatch de MEV.....	59
Figura 3.2. Sistemas de Espumado estudiados mediante diseño de experimentos.....	61
Figura 3.3. Diagrama del espumado mediante moldeo por inyección realizado.....	64
Figura 3.4. Imágenes de CAD (Izquierda) y reales (derecha) del molde usado en inyección, donde las cavidades (placas) quedan colocadas en la placa móvil del molde.....	65
Figura 3.5. Configuración de probetas en las placas, en los extremos se ubicaron las probetas para la determinación del módulo flexión, y a partir de la probeta sombreada se determinó la densidad media de la placa.....	65

Capítulo

4

Figura 4.1. Termogramas de calentamiento y enfriamiento obtenidos por DSC para el PP base.....	78
Figura 4.2. Espectros FTIR-ATR para los espumantes químicos analizados: Hydrocerol CF40E (EQ _a) y Oncap BA UN 8949 (EQ _b).....	80
Figura 4.3. Aumento de las regiones I y II de los Espectros FTIR-ATR para EQ _a y EQ _b	81
Figura 4.4. Termogramas de fusión de los espumantes EQ _a y EQ _b obtenidos por DSC.....	83
Figura 4.5. Curvas obtenidas mediante TGA para los espumantes EQ _a y EQ _b	84

Figura 4.6. Espectros FTIR-ATR para las microesferas expandibles de plástico analizadas: Advancell EM501 (MEP _a) y Expancel 930 DU 120 (MEP _b).....	88
Figura 4.7. Imágenes del microscopio óptico recolectadas durante la expansión térmica de las microesferas MEP _b	90
Figura 4.8. Imágenes del microscopio óptico recolectadas durante la expansión térmica de las microesferas MEP _a	91
Figura 4.9. Espectros FTIR-ATR para las microesferas Advancell EM501 (MEP _a) y P501M1 (MEP).....	93
Figura 4.10. Termogramas de calentamiento obtenidos por DSC para el PP base y el HMS PP.....	94
Figura 4.11. Curvas de SSA obtenidos por DSC para el PP base y el HMS PP.....	95
Figura 4.12. Curvas de G' en función de G'' para los dos polipropilenos (PP, HMS PP) a 220°C.....	97
Figura 4.13. Viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia (ω) para los dos polipropilenos (PP, HMS PP) a 220°C.....	97
Figura 4.14. Curvas de fluidez para los dos polipropilenos (PP, HMS PP) a 220°C.....	98
Figura 4.15. Curva de viscosidad elongacional para el HMS PP a 220°C (método de Cogswell).....	99
Figura 4.16. Imagen de SEM de las microesferas de vidrio utilizadas en su presentación Original.....	100
Figura 4.17. Curva de TGA representativa para el concentrado elaborado de MEV.....	101
Figura 4.18. Imagen de SEM de las microesferas extraídas de la calcinación del concentrado.....	102
Figura 4.19. Curvas de fluidez para el PP y el concentrado de MEV a 220°C.....	102

Capítulo 5

Figura 5.1. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IA – EQHMS, según el estudio exploratorio.....	114
Figura 5.2. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IA – EQHMS, según el estudio exploratorio.....	115
Figura 5.3. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IB – EQMEV, según el estudio exploratorio.....	123
Figura 5.4. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IB – EQMEV, según el estudio exploratorio.....	124
Figura 5.5. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IIA – MEPHMS, según el estudio exploratorio...	130
Figura 5.6. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IIA – MEPHMS, según el estudio exploratorio.....	131
Figura 5.7. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IIB – MEPMEV, según el estudio exploratorio...	137
Figura 5.8. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IIB – MEPMEV, según el estudio exploratorio.....	138

Capítulo 6

Figura 6.1. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio para la optimización del sistema IA - EQHMS.....	152
Figura 6.2. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio para la optimización del sistema IA - EQHMS.....	152
Figura 6.3. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio para la optimización del sistema IA - EQHMS.....	153
Figura 6.4. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del sistema IA - EQHMS.....	154

Figura 6.5. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del sistema IA - EQHMS.....	158
Figura 6.6. Comportamiento del Módulo de Flexión Específico con la interacción presente entre la Temperatura de masa (T_m) y la Temperatura de molde (T_{md}) para el sistema IA.....	164
Figura 6.7. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial fraccionado para el sistema IA.....	167
Figura 6.8. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio para la optimización del sistema IB - EQMEV.....	170
Figura 6.9. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio para la optimización del sistema IB - EQMEV.....	171
Figura 6.10. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio para la optimización del sistema IB - EQMEV.....	171
Figura 6.11. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del sistema IB - EQMEV.....	172
Figura 6.12. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del sistema IB - EQMEV.....	173
Figura 6.13. Gráfico del comportamiento de la densidad con la interacción entre la cantidad de microesferas huecas de vidrio (%MEV) y la Temperatura de molde (T_{md}) para el sistema IB.....	177
Figura 6.14. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial completo para el sistema IB.....	178
Figura 6.15. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio seleccionado para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.....	181
Figura 6.16. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio seleccionado para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.....	181
Figura 6.17. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio redefinido para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.....	184
Figura 6.18. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio redefinido para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.....	184
Figura 6.19. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio redefinido para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.....	185
Figura 6.20. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del sistema IIA - MEPHMS.....	186
Figura 6.21. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del sistema IIA - MEPHMS.....	187
Figura 6.22. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial fraccionado para el sistema IIA.....	190
Figura 6.23. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio para la optimización del sistema IIB - MEPMEV.....	193
Figura 6.24. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio para la optimización del sistema IIB - MEPMEV.....	194
Figura 6.25. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio para la optimización del sistema IIB - MEPMEV.....	194

Figura 6.26. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del sistema IIB - MEPMEV.....	195
Figura 6.27. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del sistema IIB - MEPMEV.....	196
Figura 6.28. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial completo para el sistema IIB.....	199
Figura 6.29. Imágenes obtenidas del SEM para las referencias óptimas estudiadas: (1) EQHMS ₂ , (2) EQMEV ₁ , (3) MEPHMS ₁ y (4) MEPMEV ₁	208
Figura 6.30. Imágenes obtenidas del SEM para el punto óptimo del sistema IB (EQMEV ₁).....	209
Figura 6.31. Gráfico de contorno que describe el comportamiento de la densidad con la variación del %HMS PP y T _m para el sistema IIA, obtenido mediante el software.....	213
Figura 6.32. Ejemplos de un (A) soporte bandeja, un (B) escalón maletero y un (C) portón trasero.....	216
Apéndice	
Figura A.1. Curva representativa del DSC isoterma para la determinación de los tiempos de descomposición.....	236

LISTA DE TABLAS

Capítulo 2

Tabla 2.1. Comparaciones entre la espuma convencional y microcelular...	18
Tabla 2.2. Comparación de mecanismos de espumado entre espumas poliméricas termoplásticas y termoestables.....	20
Tabla 2.3. Comparaciones entre espumas poliméricas termoplásticas y termoestables.....	20
Tabla 2.4. Características principales para algunas familias de espumantes químicos comunes.....	28
Tabla 2.5. Resumen de algunas matrices equilibradas disponibles.....	48

Capítulo 3

Tabla 3.1. Especificaciones técnicas de los diferentes polipropilenos.....	56
Tabla 3.2. Especificaciones técnicas del PP modificado con Anhídrido Maleico.....	57
Tabla 3.3. Propiedades físicas típicas para el tipo de microesferas de vidrio seleccionado.....	58
Tabla 3.4. Principales parámetros de extrusión del masterbatch de MEV..	59
Tabla 3.5. Características principales de la máquina de inyección KM 200-700/90CZ.....	63

Capítulo 4

Tabla 4.1. Pérdidas en peso en las temperaturas de descomposición señaladas por TGA.....	85
Tabla 4.2. Tiempos de descomposición determinados mediante método isotérmico en DSC.....	85
Tabla 4.3. Parámetros determinados mediante el análisis de expansión de las MEP.....	89
Tabla 4.4. Ley de la potencia aplicada a las curvas de fluidez a 220°C del PP y HMS PP.....	98

Capítulo 5

Tabla 5.1. Matriz equilibrada L_{16} (e) de Taguchi.....	111
Tabla 5.2. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IA.....	112
Tabla 5.3. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IA.....	114
Tabla 5.4. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IA – EQHMS.....	116
Tabla 5.5. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IA – EQHMS.....	117
Tabla 5.6. Jerarquización de los factores en función de los deltas de módulo de flexión específico y densidad para el sistema IA – EQHMS en la fase exploratoria.....	119
Tabla 5.7. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IA –EQHMS.....	120

Tabla 5.8. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IB.....	122
Tabla 5.9. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IB.....	123
Tabla 5.10. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IB – EQMEV.....	125
Tabla 5.11. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IB – EQMEV.....	125
Tabla 5.12. Jerarquización de los factores en función de los deltas de densidad y módulo de flexión específico para el sistema IB – EQMEV en la fase exploratoria.....	126
Tabla 5.13. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IB – EQMEV.....	127
Tabla 5.14. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IIA.....	129
Tabla 5.15. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IIA.....	130
Tabla 5.16. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIA – MEPHMS.....	132
Tabla 5.17. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIA – MEPHMS.....	132
Tabla 5.18. Jerarquización de los factores en función de los deltas de densidad y módulo de flexión específico para el sistema IIA – MEPHMS en la fase exploratoria.....	133
Tabla 5.19. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IIA – MEPHMS.....	134
Tabla 5.20. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IIB.....	136
Tabla 5.21. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IIB.....	137
Tabla 5.22. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIB – MEPMEV.....	139
Tabla 5.23. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIB – MEPMEV.....	139
Tabla 5.24. Jerarquización de los factores en función de los deltas de módulo de flexión específico y densidad para el sistema IIB – MEPMEV en la fase exploratoria.....	140
Tabla 5.25. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IIB – MEPMEV.....	141
Tabla 5.26. Factores y rango de estudio para la fase de optimización de los diferentes sistemas.....	143

Capítulo 6

Tabla 6.1. Matriz Factorial Fraccionado de 5 factores con puntos centrales.....	149
Tabla 6.2. Matriz Factorial Completo de 4 factores con puntos centrales...	149
Tabla 6.3. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IA.....	150
Tabla 6.4. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial fraccionado del sistema IA.....	151
Tabla 6.5. Análisis de varianza para el Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.....	156
Tabla 6.6. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.....	159

Tabla 6.7. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.....	159
Tabla 6.8. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.....	159
Tabla 6.9. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del sistema IA.....	161
Tabla 6.10. Valores correspondientes a la falta de ajuste extraídos del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.....	162
Tabla 6.11. Valores residuales del ajuste realizado al Módulo de Flexión Específico del sistema IA.....	163
Tabla 6.12. Meta, límites, peso e importancia fijados para la optimización.....	166
Tabla 6.13. Condiciones tipo establecidas para el sistema IA - EQHMS.....	167
Tabla 6.14. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IB.....	169
Tabla 6.15. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial completo del sistema IB.....	169
Tabla 6.16. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.....	174
Tabla 6.17. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.....	174
Tabla 6.18. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.....	175
Tabla 6.19. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del sistema IB.....	175
Tabla 6.20. Valores correspondientes a la falta de ajuste extraídos del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.....	176
Tabla 6.21. Condiciones tipo establecidas para el sistema IB - EQMEV.....	178
Tabla 6.22. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IIA.....	180
Tabla 6.23. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial del sistema IIA.....	180
Tabla 6.24. Valores correspondientes a la curvatura extraídos del análisis de varianza realizado en el MINITAB 16® para la Densidad y el Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.....	182
Tabla 6.25. Factores y niveles considerados para el DOE redefinido del sistema IIA.....	182
Tabla 6.26. Módulo de Flexión y densidad para el DOE factorial fraccionado redefinido del sistema IIA.....	183
Tabla 6.27. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.....	188
Tabla 6.28. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.....	188
Tabla 6.29. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.....	189
Tabla 6.30. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del sistema IIA.....	189

Tabla 6.31. Valores correspondientes a la falta de ajuste extraídos del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.....	189
Tabla 6.32. Condiciones tipo establecidas para el sistema IIA - MEPHMS..	191
Tabla 6.33. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IIB.....	192
Tabla 6.34. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial completo del sistema IIB.....	193
Tabla 6.35. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IIB.....	197
Tabla 6.36. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IIB.....	197
Tabla 6.37. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IIB.....	197
Tabla 6.38. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del sistema IIB.....	198
Tabla 6.39. Falta de ajuste extraída del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IIB.....	198
Tabla 6.40. Condiciones tipo establecidas para el sistema IIB - MEPMEV...	200
Tabla 6.41. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el sistema IA - EQHMS.....	201
Tabla 6.42. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el sistema IB - EQMEV.....	202
Tabla 6.43. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el sistema IIA - MEPHMS.....	203
Tabla 6.44. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el sistema IIB - MEPMEV.....	203
Tabla 6.45. Condiciones óptimas de los diferentes sistemas de espumado.	205
Tabla 6.46. Características morfológicas y propiedades de los materiales espumados en condiciones óptimas.....	207
Tabla 6.47. Comparación de los resultados del análisis calorimétrico entre el PP y el PP/HMS PP (80/20), material base de la referencia MEPHMS ₁	210
Tabla 6.48. Influencia del contenido de HMS PP en el módulo de flexión y densidad para el sistema IA - EQHMS.....	211
Tabla 6.49. Influencia del contenido de HMS PP en el módulo de flexión y densidad para el sistema IIA - MEPHMS.....	211
Tabla 6.50. Influencia del contenido de MEV en el módulo de flexión y densidad para el sistema IB - EQMEV.....	214
Tabla 6.51. Influencia del contenido de MEV en el módulo de flexión y densidad para el sistema IIB - MEPMEV.....	214
Tabla 6.52. Propiedades mecánicas para las referencias consideradas como óptimas de los diferentes sistemas de espumado.....	217
Tabla 6.53. Reducción de peso y costes finales para las condiciones óptimas de los diferentes sistemas de espumado.....	218
Tabla 6.54. Contracción longitudinal y transversal de los materiales obtenidos en la optimización de los diferentes sistemas de espumado.....	219

GLOSARIO

A

Adj SS	De sus siglas en inglés <i>Adjusted Sum of Squares</i> . Suma de cuadrados ajustada.
Adj MS	De sus siglas en inglés <i>Adjusted Mean Square</i> . Cuadrado medio ajustado.
ATR	Accesorio de reflectancia total atenuada para el FTIR.

B

BP	De sus siglas en inglés <i>Back Pressure</i> . Contrapresión.
----	---

C

CBA	De sus siglas en inglés <i>Chemical Blowing Agents</i> . Agentes espumantes químicos.
C _L	Contracción Longitudinal.
C _M	Coste por unidad de masa.
C _T	Contracción Transversal.
Coef	Coefficiente
C _V	Coste por unidad de volumen.

D

d	Deseabilidad Individual.
D	Deseabilidad Compleja.
d _c	Diámetro medio de celda.
DF	De sus siglas en inglés <i>Degrees of Freedom</i> . Grados de libertad.
DOE	De sus siglas en inglés <i>Design of Experiments</i> . Diseño de experimentos.
DSC	De sus siglas en inglés <i>Differential scanning calorimetry</i> . Técnica de calorimetría diferencial de barrido.

E

E _f	Módulo de Flexión.
e _{pared}	Espesor de pared del material espumado.
EQ	Espumante químico.
EQHMS	Sistema de espumado donde el espumante químico es el elemento espumante y un polipropileno de alta resistencia en fundido es el elemento modificante.

EQMEV Sistema de espumado donde el espumante químico es el elemento espumante y las microesferas huecas de vidrio son el elemento modificante.

F

F Distribución F de Fischer, para el diseño de experimentos factorial fraccionado.

FSC Fluido en estado supercrítico.

FTIR-ATR De sus siglas en inglés *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance*. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con accesorio de reflectancia atenuada.

H

HDT De sus siglas en inglés *Heat Distortion Temperature*. Temperatura de deflexión bajo carga.

HMS PP De sus siglas en inglés *High Melt Strength Polypropylene*. Polipropileno de alta resistencia en fundido.

HP De sus siglas en inglés *Hold Pressure*. Presión sostenida.

L

L/D Relación entre la longitud y el diámetro de un capilar (reómetro capilar) o de un husillo (extrusión, inyección).

M

MEP Microesferas expandibles de plástico.

MEPHMS Sistema de espumado donde las microesferas expandibles de plástico son el elemento espumante y un polipropileno de alta resistencia en fundido es el elemento modificante.

MEPMEV Sistema de espumado donde las microesferas expandibles de plástico son el elemento espumante y las microesferas huecas de vidrio son el elemento modificante.

MEV Microesferas huecas de vidrio.

MSE De sus siglas en inglés *Mean Square Error*. Error cuadrático medio.

N

N_c Densidad de celdas o número de celdas por unidad de volumen.

P

P Presión en procesos de transformación (extrusión, inyección) y en ensayos de caracterización.

P	Valor P para el análisis estadístico del diseño de experimentos factorial.
PBA	De sus siglas en inglés <i>Physical Blowing Agents</i> . Agentes espumantes físicos.
PP	Polipropileno.

R

R^2	Coefficiente de correlación.
$R^2(\text{adj})$	Coefficiente de correlación de ajuste.
$R^2(\text{pred})$	Coefficiente de correlación predictivo.

S

SE Coef	De sus siglas en inglés <i>Standard Error for Coefficient</i> . Error estándar del coeficiente.
Seq SS	De sus siglas en inglés <i>Sequential Sum of Squares</i> . Suma de cuadrados secuencial.
SEM	De sus siglas en inglés <i>Scanning Electron Microscopy</i> . Microscopía electrónica de barrido.
St Resid	De sus siglas en inglés <i>Standardized Residual</i> . Residual estandarizado
SSA	De sus siglas en inglés <i>Successive self-nucleation annealing</i> . Técnica de auto nucleación y recocidos sucesivos.
S/R	Señal/Ruido.

T

T	Efectos estandarizados en el análisis estadístico del diseño de experimentos factorial.
T	Temperatura como parámetro de inyección o extrusión.
t_1	Tiempo de descomposición promedio obtenido del ensayo isotérmico de los espumantes químicos realizado por DSC.
t_2	Tiempo de descomposición máximo obtenido del ensayo isotérmico de los espumantes químicos realizado por DSC.
T_c	Temperatura de cristalización del polímero determinada por DSC.
T_{colapso}	Temperatura mínima cuando inicia la contracción o colapso de las microesferas expandibles de plástico.
t_{enf}	Tiempo de enfriamiento.
T_f	Temperatura de fusión del polímero determinada por DSC.
T_g	De sus siglas en inglés <i>Glass Transition Temperature</i> . Temperatura de transición vítrea.
TGA	De sus siglas en inglés <i>Thermogravimetric analysis</i> . Análisis termogravimétrico.
t_{HP}	Tiempo de presión sostenida.
T_{inicio}	Temperatura inicio de la expansión de las microesferas expandibles de plástico.
T_m	Temperatura de masa fundida.

TMA	De sus siglas en inglés <i>Thermomechanical analysis</i> . Análisis termomecánico.
T_{md}	Temperatura de molde.
V	
V_{iny}	Velocidad de inyección.
V_r	Velocidad de rodar.
X	
X	Porcentaje de cristalización del material medido por DSC.

Símbolos

α	Nivel de significación.
Δ_{ij}	Delta localizado.
ΔH_f	Entalpía de fusión, determinada por DSC.
Δ_{peso}	Reducción en peso expresada en porcentaje.
ΔP_e	Caída de presión a la entrada del capilar.
E_f/ρ	Módulo de Flexión específico.
$\dot{\gamma}_a$	Velocidad de deformación por corte aparente.
η	Viscosidad.
ρ	Densidad.
σ_r	Esfuerzo de tensión en la rotura.
τ_w	Esfuerzo de corte en la pared.

El experimento debería diseñarse para abrir tantas ventanas como sea posible a lo imprevisto.

Jean Frédéric Joliot-Curie (1900 - 1958) Físico, químico francés.

1

En este primer capítulo se describe el entorno donde se sitúa el trabajo de investigación, junto con las razones principales que conllevaron a definir el objetivo principal que se desea conseguir. De esta forma, esta sección permite responder a las principales preguntas que surgen al lector en cuanto a la justificación de este trabajo. En definitiva, en esta sección se establecen en orden consecutivo, los objetivos parciales de cada capítulo, junto con las ideas principales que en ellos se desarrollan.

Contenido

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos Principales	6
1.3 Estructura de la Tesis Doctoral	7
1.4 Referencias bibliográficas	9

1.1 INTRODUCCIÓN

En la búsqueda continua de soluciones para el sector del transporte, los diseñadores necesitan encontrar en general, un equilibrio entre alto rendimiento, precios competitivos, estilo, confort, seguridad, eficiencia de combustible y un impacto ambiental mínimo. La solución a menudo está estrechamente relacionada con una nueva generación de plásticos ligeros, porque:

- ◆ Los componentes plásticos pesan alrededor de la mitad que los componentes similares hechos de otros materiales, lo que significa una mejora de 25 a 35% en economía de combustible.
- ◆ Por cada kilo reducido, el coche emitirá 20 kilogramos menos de dióxido de carbono (CO₂) durante su vida útil.

En el sector de automoción, los materiales plásticos permiten elaborar piezas con un buen desempeño junto con una reducción de peso asociada a este tipo de materiales, y permiten diseños innovadores que contribuyen a la seguridad de los pasajeros.¹

Sin embargo, la necesidad actual de satisfacer la demanda de aligeramiento de peso en el sector del transporte para reducir la emisión

de CO₂, induce a la búsqueda de otras alternativas que permitan cumplir con la normativa y metas establecidas a nivel internacional.^{2,3}

El reglamento (CE) No 443/2009 del *Parlamento Europeo* establece un objetivo global de la Comunidad Europea, según el cual las emisiones medias de CO₂ del parque de vehículos nuevos deben situarse en 120g de CO₂/km. Además, establece un objetivo, aplicable a partir de 2020, de unas emisiones medias de 95 g de CO₂/km.²

En este escenario se hace cada vez más importante para los fabricantes de vehículos, mantener la premisa de reducción de peso a igualdad de prestaciones para los materiales utilizados en la fabricación de automóviles.

En este orden de ideas, está cobrando cada vez más importancia el desarrollo de investigaciones relacionadas con la obtención de materiales poliméricos celulares para la fabricación de piezas internas de vehículos, que cumpla con la reducción en peso necesaria y por ende contribuya a alcanzar los niveles de emisión de CO₂ establecidos como objetivo para los próximos años.

En base a lo dicho anteriormente, se deben considerar, en primer lugar, los materiales plásticos de mayor aplicación en el sector del transporte. El Polipropileno (*PP*) es uno de los materiales plásticos líderes en ese sector y actualmente presenta uno de los porcentajes más altos de demanda (ver *figura 1.1*), asociada a sus propiedades específicas de rigidez y resistencia a la tracción.⁴

Históricamente, el *PP* ha sido objeto de investigación en la fabricación de materiales celulares para diversas aplicaciones. La mayoría de estos estudios se han enfocado en mejorar su principal debilidad ante el espumado, es decir, su baja resistencia en fundido. Esta característica está relacionada con la ausencia de ramificaciones largas en su estructura y su distribución relativamente estrecha de pesos moleculares, que en el caso de *PP* lineales podría contribuir significativamente al colapso de las

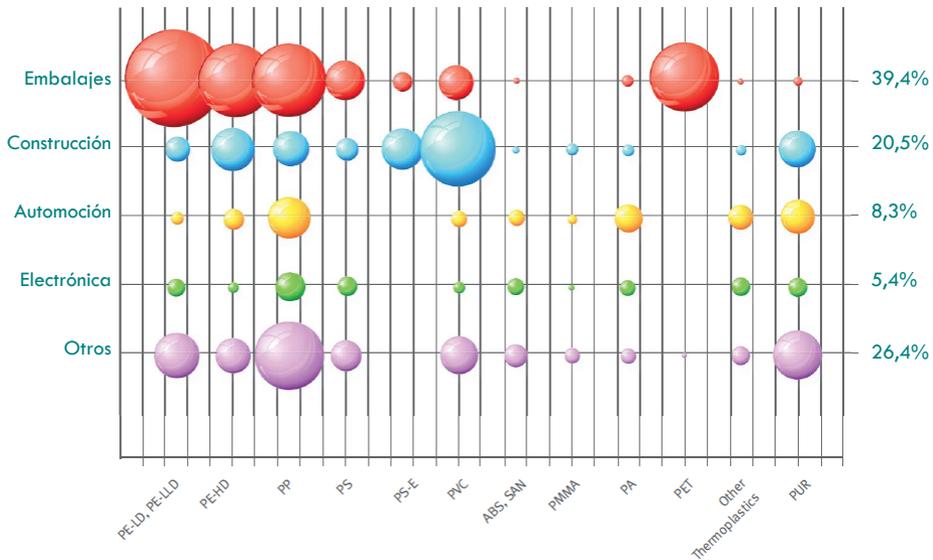


Figura 1.1 Demanda Europea de materiales plásticos por segmento y tipo en el año 2011.
Fuente: PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG).⁴

paredes celulares de la espuma, con un empeoramiento de sus propiedades.⁵

Durante los últimos años, los estudios se han enfocado en la evaluación de la incorporación de ramificaciones largas en el *PP* con la modificación química^{6,7} o al mezclarlo con un segundo *PP* de ramificaciones largas^{8,9,10}, consiguiendo un efecto favorable en cuanto a la mejora de la resistencia en fundido. Parte de estos estudios han derivado en la comercialización de *PP* modificados estructuralmente, de forma tal que aumente la cantidad de ramificaciones largas para su uso en aplicaciones donde se necesite mayor estabilidad de las celdas.

No obstante, el uso del *PP* espumado en aplicaciones de transporte está sujeto a la tecnología que se desee utilizar en la fabricación de piezas. Por ende, las modificaciones del material que se necesiten para alcanzar el comportamiento deseado en pieza, estarán estrechamente relacionadas con el proceso productivo.

El moldeo por inyección es uno de los procesos productivos de mayor rango de aplicación en el sector de la automoción. Con el objetivo de

satisfacer las exigencias del mercado de producción de piezas plásticas más ligeras mediante inyección, durante las últimas décadas se han desarrollado tecnologías alternativas para la fabricación de materiales celulares, que permitan una mayor versatilidad en la fabricación de piezas espumadas, con mejor estructura celular y propiedades específicas. Entre algunas alternativas de procesamiento presentadas se encuentran tecnologías como *Mucell*¹¹, *Profoam*¹², *Stages Moulding*¹³, *Pull and Foam*¹⁴, entre otras.

Mucell es una de las tecnologías de inyección de materiales celulares con gran cantidad de estudios realizados en la actualidad. Se ha tratado de combinar con otro tipo de tecnologías como *moldes expandibles (Core-back moulding)* o *gas a contrapresión (Gas Counterpressure)*, para conseguir mejorar la calidad de las piezas de *PP espumado*. Por un lado, se ha conseguido mejorar en aspecto superficial, aunque con menor reducción en densidad para la combinación de *Mucell* con gas a contrapresión para materiales como Poliestireno.¹⁵ Por otra parte, se ha podido determinar la influencia sobre el tamaño y distribución de celdas, junto con su efecto sobre el comportamiento final del material celular, cuando la técnica de *Mucell* se aplica junto con moldes expandibles.^{16,17}

Aunque el uso de estas tecnologías permite conseguir una gran variedad de piezas y una reducción en peso considerable, implica la implementación de cambios importantes si se parte de un proceso de inyección convencional, bien sea a nivel de control de proceso o de diseño de moldes, para así poder obtener piezas que cumplan con todos los requerimientos deseados. Por tanto, el adoptar algunas de estas tecnologías a nivel industrial, implicaría una inversión inicial significativa en nuevas maquinarias y adiestramiento del personal técnico y de diseño, que puede no verse compensado con las mejoras conseguidas en las piezas producidas. Más aún, si se logra conseguir cambios a nivel de variables de proceso (material, aditivos, parámetros de proceso) que permitan el uso del moldeo por inyección convencional, se podría alcanzar mayor rentabilidad a la hora de producir piezas ligeras de geometrías complicadas, como sucede en el sector de automoción.

Al analizar los posibles cambios relacionados con las variables de proceso de espumado en inyección, en cuanto a aditivos se refiere, se piensa en el desarrollo de nuevos espumantes o en la mejora de los que existen actualmente en el mercado. Entre los aditivos espumantes utilizados en inyección, los *espumantes físicos* se aplican principalmente en tecnologías basadas en *Mucell*. Sin embargo, si se desea trabajar con cambios en las variables del espumado en inyección mediante otros mecanismos, los *espumantes químicos* cobran una elevada importancia por ser los aditivos utilizados por excelencia.

Para sacar el mejor provecho de los *espumantes químicos* en el proceso de espumado, se hace necesario el estudio de su mecanismo de acción, considerar el tipo de reacción y las temperaturas de descomposición. Además, en el proceso de inyección, el gas generado por la descomposición con la temperatura de este tipo de agentes, se debe expandir en el fundido luego de la inyección en el molde y la velocidad de inyección debe ser la más alta posible.¹⁸

Actualmente, existe una opción adicional que con el paso del tiempo se ha afianzado como una elección atractiva para este campo de aplicación, el uso de las *microesferas expandibles de plástico* como aditivo espumante. Existen estudios recientes donde estas microesferas, que están compuestas por un hidrocarburo de bajo punto de ebullición rodeado de una corteza polimérica, han sido modificadas y aplicadas para espumar al *PP* mediante inyección, consiguiendo resultados interesantes en cuanto a reducción de densidad y distribución de celdas.^{19, 20}

Así, para poder cumplir con los requerimientos mecánicos necesarios de las piezas estructurales internas fabricadas de *PP espumado* para vehículos de automoción, es necesario evaluar la posibilidad de modificar el material de partida con la incorporación previa de algún tipo de carga reforzante, antes del espumado mediante inyección convencional.

Entre la diversa gama de opciones que existen de cargas reforzantes para *PP*, la utilización de *microesferas huecas de vidrio* podría ser también

una opción interesante, porque conservaría sus características principales de refuerzo, contribuyendo a alcanzar la rigidez necesaria en el material final, sin influir negativamente en las reducciones de densidad conseguidas o incluso, con una reducción de densidad asociada a su incorporación en la matriz polimérica.²¹

La microesferas huecas de vidrio han sido estudiadas como principal componente del espumado sintáctico de diversos materiales termoplásticos y termoestables desde finales del siglo pasado. Las investigaciones en este sector de aplicación se han enfocado en su estudio como elemento principal de espumas sintácticas de buen desempeño.^{22, 23} Como cualquier carga de estas características, ha sido estudiado tanto el efecto de la compatibilización con la matriz polimérica, como el tratamiento de las esferas. En general, los resultados obtenidos con el uso de estas esferas en matrices como el *PP* están sujetos a la incorporación de agentes compatibilizantes, como el *PP* con injertos de anhídrido maleico, o al tratamiento con silanos de las mismas.^{24, 25}

1.2. OBJETIVOS PRINCIPALES

Conocido el escenario expuesto anteriormente y con la intención de conseguir un material espumado mediante un proceso basado en el moldeo por inyección convencional, que alcance buenas propiedades específicas en aplicaciones para la industria de automoción, donde una leve reducción en peso es importante, se define como objetivo general de esta investigación la determinación de las condiciones óptimas para diversos sistemas de espumado de polipropileno en inyección, donde se pueda obtener un material que combine un comportamiento de flexión específico similar o superior al material sin espumar, con la opción de seleccionar los parámetros que permitan una mayor reducción en densidad, mediante el uso de diseño de experimentos.

Para poder cumplir con este objetivo general, el estudio se enfocó en tres aspectos diferentes:

- La selección de alternativas de espumado que puedan ser factibles, competitivas y rentables en el momento de la fabricación de piezas espumadas mediante un proceso de inyección tradicional. Esto permitirá el planteamiento de nuevos sistemas de espumado y el estudio en detalle del efecto de los parámetros del proceso sobre cada sistema, con la finalidad de optimizar el procedimiento de obtención de materiales espumados con buenas propiedades específicas y con la mayor reducción de densidad posible.
- El uso de diseño de experimentos como herramienta estadística para la determinación en dos fases de los factores vitales y las condiciones óptimas de procesado en un rango de estudio seleccionado.
- La selección de la *densidad* y el *módulo de flexión* como parámetros de referencia y control en la búsqueda de las condiciones óptimas de procesado mediante diseño de experimentos, ya que el objetivo final está enfocado en la fabricación de piezas de interior para vehículos con estas características fundamentales.

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

Una vez conocida la motivación y planteamiento de esta investigación y con el fin de cumplir el objetivo planteado en esta *Introducción (Capítulo 1)*, esta tesis doctoral ha sido dividida en siete capítulos, que se describen a continuación.

Capítulo 2

En este capítulo se presentan las bases teóricas necesarias para la comprensión del trabajo de investigación llevado a cabo.

Capítulo 3

En esta sección se describen las técnicas experimentales necesarias para la interpretación de los resultados experimentales, así como las

metodologías de ensayo y la descripción de todos los materiales empleados en los sistemas de espumado estudiados, que se diferencian en el tipo de elemento espumante y de elemento modificante usado.

Capítulo 4

En este capítulo se expone la caracterización del material base (*PP*) junto con la selección y evaluación de los elementos espumantes (*espumantes químicos, microesferas de plástico expandibles*), y la caracterización y evaluación de los elementos modificantes (*polipropileno de alta resistencia en fundido y de las microesferas huecas de vidrio*) utilizados en los diferentes sistemas de espumado.

Capítulo 5

Una vez seleccionados los elementos espumantes, caracterizado el polipropileno y los elementos modificantes a utilizar en todos los sistemas de espumado, en este capítulo se presenta la aplicación del diseño de experimentos para el estudio exploratorio de cada sistema de espumado, tal que se pueda establecer los factores significativos del proceso y la obtención de la ventana de procesado donde se desea determinar los parámetros óptimos del moldeo por inyección, para cada sistema de espumado mediante la aplicación de diseño de experimentos.

Capítulo 6

En este último capítulo de resultados, se presentan las condiciones óptimas para cada sistema de espumado planteado, mediante diseño de experimentos, con la respectiva validación de estos resultados. Además de la validación, en este capítulo se establece la relación estructura-propiedades para las condiciones óptimas de cada sistema y según el efecto de la cantidad del elemento modificante. Finalmente, se presenta el estudio de factibilidad de incorporación de estos sistemas de espumado en la producción de piezas de interior de vehículos en la industria de automoción, según los requerimientos actuales, sin olvidar los posibles costes involucrados.

Las conclusiones más importantes del trabajo de investigación realizado junto con las perspectivas futuras, se incluyen dentro de este último capítulo.

1.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ The Plastics Portal. *Use of Plastics*. PlasticsEurope. En línea. Disponible en www.plasticseurope.org. Consultado: Septiembre **2012**

² Reglamento (CE) No 443/2009. *Normas de comportamiento en materia de emisiones de los turismos nuevos*. Parlamento Europeo y del Consejo. 23 de abril de **2009**

³ Decisión No 1753/2000/CE. *Plan de seguimiento de la media de las emisiones específicas de CO₂ de los turismos nuevos*. Parlamento Europeo y del Consejo. 22 de junio de **2000**

⁴ The Plastics Portal. *Plastics – the Facts 2012*. PlasticsEurope. En línea. Disponible en www.plasticseurope.org. Consultado: Septiembre **2012**

⁵ Nigel J. Mills. *Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*. Butterworth-Heinemann. Oxford. **2007**. 41-46

⁶ Shuzhao Li, Miaomiao Xiao, Yong Guan, Dafu Wei, Huining Xiao, Anna Zheng. *A novel strategy for the preparation of long chain branching polypropylene and the investigation on foamability and rheology*. *European Polymer Journal* 48:362, **2012**

⁷ Yanjie An, Zhenjiang Zhang, Yanhui Wang, Jian Qiu, Tao Tang. *Structure and Properties of High Melt Strength Polypropylene Prepared by Combined Method of Blending and Crosslinking*. *Journal of Applied Polymer Science* 116:1739, **2010**

⁸ Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Aji. *Rheological Properties of Blends of Linear and Long-Chain Branched Polypropylenes*. *Polymer Engineering and Science* 50:191, **2010**

⁹ Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Ajiiguel. *Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes*. Chemical Engineering Science 64: 4719, **2009**

¹⁰ Tara J. McCallum, Marianna Kontopoulou, Chul B. Park, Edward B. Muliawan, Savvas G. Hatzikiriakos. *The Rheological and Physical Properties of Linear and Branched Polypropylene Blends*. Polymer Engineering and Science 47:1133, **2007**

¹¹ Kelvin T. Okamoto. *Microcellular Processing*. Hanser Publishers. Munich. **2003**. 1-13

¹² Walter Michaeli, Thorsten Krumpholz, Dominik Obeloer. *Profoam – A new foaming process for injection molding*. ANTEC 2008 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings. Society of Plastics Engineers SPE. **2008**. 1019-1023

¹³ Patente Española ES 2364263 A1. *Sistema y procedimiento de moldeo de piezas con moldes autoportantes*. ABN Pipe Systems, S.L. **2011**

¹⁴ Hans-Peter Heim, Mike Tromm. *Pull and Foam – Method: Partially foamed components – First Investigations with chemical and physical blowing agents*. 10th International Conference of Foams Processing & Technology FOAMS 2012 papers. Society of Plastics Engineers SPE. Spain. **2012**

¹⁵ Shia-Chung Chen, Ping-Shun Hsu, Shyh-Shin Hwang. *The Effects of Gas Counter Pressure and Mold Temperature Variation on the Surface Quality and Morphology of the Microcellular Polystyrene Foams*. Journal of Applied Polymer Science 127:4769, **2013**

¹⁶ Takeshi Ishikawa, Kentaro Taki, Masahiro Ohshima. *Visual Observation and Numerical Studies of N₂ vs. CO₂ Foaming Behavior in Core-Back Foam Injection Molding*. Polymer Engineering and Science 52:875, **2012**

¹⁷ Andrzej K Bledzki; Joanna Kühn; Hendrik Kirschling; Walther Pitscheneder. *Microcellular Injection Molding of PP and PC/ABS with precision Mold Opening and Gas Counterpressure*. Cellular Polymers 27:91, **2008**

¹⁸ John Murphy. *Additives for Plastics Handbook*. Elsevier Science Ltd. **2003**

- ¹⁹ Yasuhiro Kawaguchi, Daichi Ito, Yoshiyuki Kosaka, Masazumi Okudo, Takeshi Nakachi, Hiroshi Kake, Jae Kyung Kim, Haruo Shikuma, Masahiro Ohshima. *Thermally Expandable Microcapsules for Polymer Foaming—Relationship Between Expandability and Viscoelasticity*. *Polymer Engineering and Science* 50:835, **2010**
- ²⁰ Hiroyuki Mae, Masaki Omiya, Kikuo Kishimoto. *Effects of strain rate and density on tensile behavior of polypropylene syntactic foam with polymer microballoons*. *Materials Science and Engineering A* 477: 168, **2008**
- ²¹ Benjamin H. Rutz, John C. Berg. *A review of the feasibility of lightening structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties*. *Advances in Colloid and Interface Science* 160:56, **2010**
- ²² Erwin M. Wouterson, Freddy Y.C. Boey, Xiao Hu, Shing-Chung Wong, T. Fine, H. Sautereau. *Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures*. *Composites Science and Technology* 65:1840, **2005**
- ²³ T. Fine, H. Sautereau. *Innovative processing and mechanical properties of high temperature syntactic foams based on a thermoplastic/thermoset matrix*. *Journal of Materials Science* 38:2709, **2003**
- ²⁴ S.N. Patankar, Y.A. Kranov. *Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability*. *Materials Science and Engineering A* 527:1361, **2010**
- ²⁵ U.S. Patent 0116942 A1. *A filled thermoplastic resin composite comprising at least one thermoplastic olefin, maleic anhydride, and glass bubbles*. 3M Innovative Properties Company, **2007**
-

Capítulo

2

ESPUMADO EN INYECCION DEL POLIPROPILENO

Estado del Arte

El espumado de materiales plásticos representa una importante extensión del espectro de propiedades del polímero en sí y permite conseguir una mejora en la relación propiedad/peso, ofreciendo algunas ventajas únicas para estos materiales. Las propiedades conseguidas en los materiales espumados han abierto la gama de posibles aplicaciones industriales. Esto ha impulsado el desarrollo acelerado de las tecnologías de espumado a partir de la segunda mitad del siglo XX. El espumado de Polipropileno no escapa de las investigaciones realizadas, especialmente en procesos continuos de aplicación industrial como el moldeo por inyección. Este capítulo presenta los fundamentos teóricos necesarios para el desarrollo de la investigación.

Contenido

2.1	Materiales celulares	13
2.1.1	Aspectos Generales	14
2.1.2	Espumas Convencionales y Microcelulares	17
2.2	Espumado de termoplásticos	19
2.2.1	Espumado de Polipropileno	20
2.2.2	Polipropileno de alta resistencia en fundido (HMS PP)	22
2.3	Tecnologías de espumado	23
2.3.1	Espumado en inyección	23
2.4	Agentes espumantes	26
2.4.1	Espumantes químicos	27
2.5	Microesferas Huecas	31
2.5.1	Microesferas expandibles de plástico	31
2.5.2	Microesferas huecas de vidrio	36
2.6	Diseño de Experimentos	39
2.6.1	Principios Básicos	39
2.6.2	Elaboración de un Diseño de Experimentos	40
2.6.3	Aplicaciones de un Diseño de Experimentos	44
2.6.4	Tipos de Diseño de Experimentos	46
2.7	Referencias bibliográficas	49

2.1 MATERIALES CELULARES

Los materiales celulares o espumas generalmente consisten de un mínimo de dos fases, una fase gaseosa que ha sido dispersada en una fase sólida. Esta fase sólida puede estar formada por materiales poliméricos, metálicos o cerámicos. En el caso de *materiales celulares poliméricos* o *espumas de polímeros*, la fase sólida puede estar compuesta por materiales puros, mezclas de polímeros, materiales compuestos o reforzados con cargas generalmente de origen inorgánico como fibras de vidrio, talco, entre muchas otras opciones.¹

2.1.1 Aspectos Generales

Las principales características de las espumas poliméricas se determinan por los siguientes parámetros estructurales: densidad, tamaño y distribución de tamaño de celdas, densidad de celdas, forma geométrica y la integridad de las celdas.²

Cuando se habla de densidad en materiales celulares se suele referir a la *densidad aparente* (ρ_{ap}), magnitud aplicada a cuerpos heterogéneos, donde se caracteriza el contenido relativo de sólido (m_s y V_s) y gas (m_g y V_g) presentes en un material como indica la ecuación (1), de forma tal que la densidad total del cuerpo es menor que la del material sólido, por tanto la densidad aparente no es una propiedad intrínseca del material. En estos términos se pueden clasificar las espumas en base a un amplio rango de densidades aparentes comprendidas entre 0,003 y 0,9 g/cm³; donde un rango de densidades entre 0,003-0,05 g/cm³ corresponde a espumas de muy baja densidad y materiales con valores mayores a 0,700 g/cm³ se consideran espumas de densidad alta.³

$$\rho_{ap} = \frac{m_{ap}}{V_{ap}} = \frac{m_s + m_g}{V_s + V_g} \quad (1)$$

Por otra parte, la *densidad relativa* R es otro término utilizado en materiales celulares, como se presenta en la ecuación (2)

$$R = \frac{\rho_f}{\rho_0} \quad (2)$$

Donde ρ_f es la densidad del material polimérico espumado, es decir la densidad aparente de este material, y ρ_0 es la densidad del polímero sólido. El resultado de esta relación pasa a ser la fracción de polímero presente en el material poroso cuando no existe ninguna otra fase como cargas o aditivos específicos.⁴ Generalmente se considera que una densidad relativa superior a 0,3 corresponde a una transición entre un

material celular y un material considerado como un sólido con poros aislados.⁵

Además de la clasificación que se puede hacer de las espumas en función a su densidad, la *integridad de las celdas* es un parámetro estructural importante que permite distinguir los tipos de materiales celulares que existen y relacionarlos con sus propiedades finales.

La *integridad de las celdas* se ve afectada por una variación de la composición química de la fase polimérica y de las condiciones de espumado, provocando espumas donde existan celdas abiertas. A nivel morfológico, se consideran *espumas de celdas abiertas* a aquellas que tienen celdas con al menos dos caras rotas (celdas poligonales) o porosidades conectadas (celdas esféricas), es decir, el material polimérico de partida se encuentra ubicado en el contorno de las celdas solamente. Caso contrario ocurre para las *espumas de celdas cerradas*, donde las paredes son sólidas y cada celda está aislada de sus vecinas. En la *figura 2.1* se muestran ejemplos gráficos de las diferentes estructuras de celdas en función a su integridad.^{3, 5}

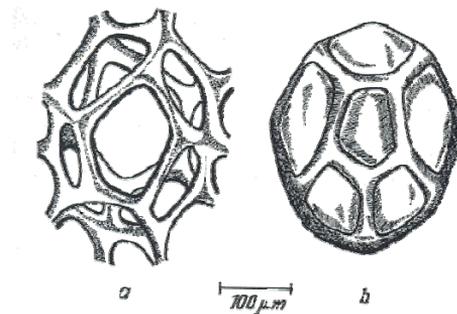


Figura 2.1. Diferentes tipos de estructura de celdas: (a) Celdas abiertas y (b) Celdas cerradas.³

Las espumas de celda abierta tienen mayor capacidad de absorción de agua y humedad, alta permeabilidad de gas y vapor, un pobre desempeño como aislante térmico o eléctrico y una mejor habilidad de absorber y disipar ruido. Por otra parte, para la obtención de celdas cerradas se necesita mejorar la resistencia en fundido o presencia de

ramificaciones en la materia prima o bien una temperatura baja y uniforme durante el procesado, entre otros.³

La caracterización morfológica de las espumas poliméricas no sería completa sino se consideran aspectos importantes como el *tamaño medio de celdas, distribución de tamaños y densidad de celdas*.

En estos términos, los materiales celulares o espumas pueden tener celdas con un rango de tamaños. La *distribución de tamaños* de celdas puede ser tanto estrecha como amplia; esto no implica que a una mayor dispersión en tamaños de celdas se tenga anisotropía en el material, aunque ambos parámetros están relacionados con el proceso de obtención de la espuma.⁶

Por otro lado, la *densidad de celdas* o el número de celdas por unidad de volumen (N_c) es un parámetro importante y de uso frecuente en la caracterización de las espumas. Este parámetro se puede expresar en *celdas/cm³* según la relación mostrada en la ecuación (3), donde R es la densidad relativa de la espuma en *g/cm³* y d es el tamaño medio de celda en mm.³

$$N_c = \frac{1 - R}{10^{-4} d} \quad (3)$$

Sin embargo, a nivel experimental, esta expresión dada para la densidad de celdas, se puede hacer más compleja si se consideran efectos geométricos de las celdas y la distribución de las celdas en la espuma, que está relacionada estrechamente con el proceso de obtención del material celular.⁷

Es importante resaltar que todos estos parámetros estructurales están relacionados con la tecnología de espumado, y a su vez, esta tecnología usada en la formación de la espuma depende muy a menudo del tipo de polímero base. En otras palabras, para cada tipo de polímero que se desee espumar, se tienen un conjunto de consideraciones diferentes a la

hora de seleccionar el método de procesado adecuado a las propiedades que se deseen tener en el material espumado. Todo esto deriva en que existan diferentes vías de procesado para la obtención de espumas con características específicas.² En este trabajo en particular, el estudio se enfoca en el espumado del *Polipropileno (PP)* bajo moldeo por inyección para piezas de interior del sector de automoción, centrando la investigación en el control de las variables de este proceso. En las próximas secciones se establecerán los principales fundamentos teóricos dentro del marco de estudio realizado.

2.1.2 Espumas Convencionales y Microcelulares

Tradicionalmente los materiales espumados obtenidos en procesos de moldeo basados en inyección suelen ubicarse en valores altos de densidad. Actualmente dentro de este sector, se pueden considerar dos grandes tipos de espumas, las espumas convencionales y las espumas microcelulares.

Dentro de la gama de *espumas convencionales* se ubican las *espumas estructurales*, materiales que vienen formados por dos pieles densas y un núcleo espumado. Las pieles son creadas por el contacto y compactación de la espuma, una vez que ha entrado en las cavidades del molde. El llenado de la cavidad suele darse por la carga parcial del material necesario para la cavidad completa y una posterior expansión del material por efecto del espumado que lleva una restricción en los sectores donde se ubique el material sólido (paredes del molde), dando como resultado un núcleo de menor densidad en el material final.⁸

Las *espumas estructurales* suelen mostrar una distribución de densidades a lo largo de su sección transversal, con un menor valor en el centro de la sección. Las espumas estructurales generalmente se obtienen en piezas mayores a 4mm de espesor, con celdas mayormente esféricas en la zona central de la sección transversal y alrededor de 100 μ m de tamaño. En cuanto a las pieles densas se pueden conseguir espesores

entre 0,25-1mm. Los cambios en el tamaño de celdas en la zona de transición entre las paredes densas y el núcleo, no suele ser abrupta y depende directamente de la naturaleza del polímero.⁹

A principios de la década de los 80, mediante el desarrollo de una tecnología de moldeo conocida como *Mucell*®¹⁰, basada en moldeo por inyección, se consiguió un nuevo tipo de materiales celulares denominados *espumas microcelulares*. Históricamente, las espumas microcelulares no son de esa época, ya que antes se observaba su presencia en la transición de espumas estructurales a piezas de pared delgada. Se podían encontrar parcialmente en secciones delgadas y en las zonas de alta cizalla de una espuma estructural.¹¹ En la *tabla 2.1* se muestran las principales comparaciones entre espumas convencionales y estructurales.

Tabla 2.1. Comparaciones entre la espuma convencional y microcelular.¹¹

Características	Espuma Convencional	Espuma Microcelular
Densidad de Celdas (celdas/cm³)	10 ² - 10 ⁶	10 ⁶ - 10 ⁹ o más alta
Tamaño de Celda Promedio (μm)	250 o más	3-100
Estructura de Celda	Abierta o Cerrada	Cerrada, o con pocas parcialmente abiertas
Distribución de Tamaños de Celdas (a lo largo del espesor de la pieza)	No uniforme. El patrón de distribución en el espesor es pequeño cerca de las paredes y grande hacia el núcleo.	Uniforme
Espesor de Pieza	Desde 4-9mm hasta 50mm	De 0,5 – 3mm, posiblemente hasta 6mm con velocidad de inyección alta.
Aspecto final	Pobre	Entre la espuma convencional y el material sólido
Reducción en peso	Poca	0 - 15% de reducción en peso

La *densidad de celdas* y el *tamaño medio de celdas* son las principales diferencias entre una espuma convencional y una espuma microcelular. Por ejemplo, una espuma convencional de poliestireno (*PS*) tendrá un tamaño de celda promedio de cerca de 250 μm y una densidad de celdas típica

en el rango de $10^4 - 10^5$ celdas/cm³. En cambio, una espuma microcelular presenta un tamaño de celda uniforme de $10 \mu\text{m}$ y puede alcanzar una densidad de celdas tan alta como 10^9 celdas/cm³.¹¹

Las espumas microcelulares pueden ser elaboradas para que cumplan con los requerimientos que se necesitan para una espuma estructural, con un rediseño de la pieza a un menor espesor y mediante una mejor estructura celular en la espuma, junto con un menor coste, debido al ahorro energético y tiempos de ciclo más cortos. Sin embargo, se obtiene un pobre acabado final de la pieza y una tecnología de procesamiento complicada, con la necesidad de un sistema de canales estrictamente balanceados para moldes multicavidades.¹¹

Tanto en las espumas convencionales como en las microcelulares, el material polimérico de partida desempeña un papel importante a la hora de determinar la tecnología, variables de proceso y propiedades finales de la pieza espumada. En la siguiente sección se presentan las características principales del espumado de termoplásticos, principalmente del espumado de PP, objeto de estudio de la investigación realizada.

2.2 ESPUMADO DE TERMOPLASTICOS

Las espumas poliméricas pueden estar basadas en materiales poliméricos termoplásticos y termoestables, y según la naturaleza del material, el proceso de fabricación de la espuma puede variar. El desarrollo exitoso de espumas de termoplásticos depende fuertemente del tipo de proceso de obtención que se desee utilizar, ya que determina la capacidad de procesar el termoplástico y la manera como se induce la formación de las celdas en el producto final. Esencialmente, el procesamiento de las espumas de termoplásticos se reduce a un fenómeno de presión y temperatura controlada. Por otro lado, la producción de espumas termoestables depende más de la formulación y de la cinética de la reacción.¹²

En la *tabla 2.2* se comparan los mecanismos de espumado en función de la naturaleza del material a espumar.

Tabla 2.2. Comparación de mecanismos de espumado entre espumas poliméricas termoplásticas y termoestables.

Tipo de Espuma	Generación de Gas en el sistema	Espumado	Estabilización
Termoplásticos	Disolución o Descomposición	Supersaturación	Por Enfriamiento
Termoestables	Reacción química	Evolución del gas	Polimerización, entrecruzamiento y enfriamiento.

A continuación, en la *tabla 2.3* se agrupan las principales diferencias entre las espumas de materiales poliméricos termoplásticos y termoestables.

Tabla 2.3. Comparaciones entre espumas poliméricas termoplásticas y termoestables.

	Espumas Termoplásticas	Espumas Termoestables
Materia Prima	Granza de Polímeros	Reactivos Químicos
Procesado	Mayormente en Continuo	En Continuo y por Batch
Mecanismo de Espumado	Disolución de gas por presión o generación del gas por calentamiento	Gas generado por la reacción
Efectos Térmicos	Difusión del gas disuelto	Difusión del gas producido
Dimensiones finales de Producto	Alrededor de 50 veces	Alrededor de 250 veces

2.2.1 Espumado de Polipropileno

Para entender las pautas o consideraciones usadas en el proceso de espumado de un polipropileno, es necesario conocer las características principales del material de partida. El polipropileno lineal convencional (PP) es un material termoplástico que pertenece a la familia de las poliolefinas, comercialmente se puede conseguir en su *configuración isotáctica*, que genera un sólido semicristalino con buenas propiedades físicas, térmicas y mecánicas de todos los productos elaborados con él.¹³

Como cualquier material termoplástico, las principales propiedades en estado fundido vienen derivadas de la longitud de cadenas poliméricas y la amplitud de la distribución de longitudes de cadenas presentes en un producto dado. El *PP* lineal, también denominado *PP* homopolímero, es generalmente rígido y posee un punto de fusión alto, densidad baja, y buena resistencia al impacto; este comportamiento puede variar si se le incorpora a la cadena principal un comonomero de etileno, o se mezcla físicamente con un modificador de impacto durante su elaboración. En el primer caso, se reduce la temperatura de fusión del material a menores valores y se impide la capacidad de cristalizar en comparación al *PP* homopolímero. En el segundo caso, se agrega físicamente una fase elastomérica que en función de su cantidad, tamaño y distribución en la matriz de *PP*, influye sobre las propiedades de impacto y rigidez que se deseen alcanzar en el material final.¹³

Con todas estas ventajas mencionadas, se esperaba que los productos espumados de *PP* encontrarían un gran número de usos en la industria de alimentos y la industria automotriz. Sin embargo, la investigación y desarrollo en estas espumas ha estado limitada por mucho tiempo, debido a la baja *resistencia en fundido* de este material. Esto trae como consecuencia la creación de celdas no suficientemente estables como para soportar la fuerza extensional generada durante el proceso, con tendencia a unirse o incluso romperse, provocando como resultado productos espumados de *PP* con un alto contenido de celdas abiertas, que afectarían así a las propiedades finales del material.¹⁴

Por ello se han realizado esfuerzos especiales para superar este problema en relación con la *resistencia en fundido*, para así obtener espumas de *PP* de alta calidad.¹⁴ En la búsqueda continua de alternativas para mejorar las características en fundido del *PP* a la hora de espumar, se han desarrollado materiales modificados estructuralmente conocidos como *PP de alta resistencia en fundido (High Melt Strength Polypropylene, HMS PP)*.

2.2.2 Polipropileno de alta resistencia en fundido (HMS PP)

El espumado de un *PP lineal* presenta como principal inconveniente su baja viscosidad elongacional y elasticidad en fundido, en comparación con otras poliolefinas como el polietileno de baja densidad (*PEBD*), que provoca la rotura de la pared celular. La baja resistencia en fundido del *PP lineal* está asociada a la ausencia de ramificaciones de cadenas largas y de la relativa estrecha distribución de pesos moleculares.⁴

A raíz de esto, se han desarrollado grados de *PP* ramificados con alta resistencia en fundido (*HMS PP*). El *HMS PP* puede prepararse a través de tratamientos posteriores a la polimerización del *PP* para poder injertar ramificaciones en la cadena principal, mediante el uso de peróxidos orgánicos o irradiación de electrones.¹⁵ Otra alternativa es la fabricación directa en el reactor durante la polimerización; por ejemplo, con el uso de catalizadores tipo Zigler-Natta¹⁶ o mediante la modificación en mezclado, con el uso de otras bases olefinicas que contribuyan a mejorar la resistencia en fundido.⁴ En definitiva, todos estos procesos de obtención de *HMS PP* tienen como finalidad conseguir un material ramificado con cierto contenido de ramificaciones largas que permitan mejorar su *resistencia en fundido*, conservando su carácter de reciclabilidad evitando el entrecruzamiento del material original.

Para establecer el comportamiento de este tipo de *PP*, se han realizado estudios de *viscosidad elongacional*¹⁷ y *resistencia en fundido*¹⁸ para evaluar los factores que mejoran sus características a nivel reológico. De este tipo de estudios se ha destacado el efecto que tiene la estructura del material polimérico, donde se ha encontrado que materiales con ramificaciones de cadenas largas poseen una alta resistencia en fundido, ya que exhiben endurecimiento por deformación en flujos extensionales.¹⁹ Durante los últimos años, se han publicado investigaciones desarrolladas en torno al efecto de incorporación de ramificaciones largas en el *PP* o mediante la modificación a través de mezclas, consiguiendo efectos favorables sobre la resistencia en fundido del material final.^{20, 21, 22, 23,}

Como bien se ha dicho anteriormente, el material no sólo es determinante en las propiedades finales de la espuma generada, sino que también existe un efecto importante de la tecnología de espumado utilizada. Por tanto, dentro de la gama de opciones disponibles, la investigación se centralizó en el proceso de espumado basado en el moldeo por inyección.

2.3 TECNOLOGÍAS DE ESPUMADO

Uno de los aspectos importantes a la hora de la fabricación de materiales celulares es la tecnología seleccionada para el espumado del material. En general, los procesos de transformación tradicionales para materiales poliméricos pueden ser utilizados en la formación de espumas. Sin embargo, se deben realizar consideraciones específicas en las variables de procesado o modificaciones al equipo involucrado en el proceso, que permitan la nucleación y creación de celdas por acción del agente espumante.

En el caso de materiales termoplásticos existen diferentes tecnologías que pueden ser utilizadas para la obtención de materiales celulares y que se encuentran estrechamente ligadas con el tipo de agente espumante usado. Entre las tecnologías posibles, el proceso de extrusión y el moldeo por inyección son los procesos en continuo de carácter industrial donde existen mayor cantidad de estudios en relación a la fabricación de espumas. En el siguiente apartado se presentan las diferentes alternativas que han surgido basadas en el moldeo por inyección, tecnología seleccionada y utilizada en esta investigación.

2.3.1 Espumado en Inyección

El moldeo por inyección es una de las tecnologías más utilizadas para el procesado de polímeros, y se ha extendido su uso al sector de los materiales poliméricos espumados con las modificaciones precisas para

ajustarlo a las necesidades del sector. Esto implica que el moldeo por inyección convencional haya derivado en otros procesos, tan solo modificando o incluyendo nuevas etapas en las que se tiene en consideración el tipo de espuma que se desea obtener.

Se considera que en el proceso de fabricación de espumas basado en moldeo por inyección se tiene un control más adecuado de la presión y de la temperatura, factores importantes en la elaboración de materiales celulares. Esto implica un mejor control de la estructura celular, aunque esté enfocado en espumas de mayor densidad.² Por este motivo, se ha fomentado la investigación y desarrollo de nuevas tecnologías de espumado que derivan del proceso de moldeo por inyección. Uno de los procesos más importantes que han surgido del moldeo por inyección es conocido como *inyección microcelular* o *Mucell*® de la marca comercial de *Trexel*, basado en el espumado por inyección utilizando espumantes físicos (gas) en estado de *fluido supercrítico supercrítico (FSC)*.¹⁰ Aparte del *Mucell*®, se han desarrollado procesos como *Profoam*²⁵, *Stages Moulding*²⁶, *Pull and Foam*²⁷ entre otros más, que intentan solventar las necesidades que existen en el mercado.

En un proceso de obtención de espumas ajustado al moldeo por inyección convencional, se tiene que la expansión del gas suele estar restringida a la forma y dimensiones de la cavidad o cavidades que tiene el molde de inyección. Una vez que el frente polimérico avanza dentro de la cavidad, se da inicio al crecimiento de las celdas debido al cambio de presión asociado a la entrada del material dentro de la cavidad. Sin embargo, el contacto del material fundido con las paredes frías del molde promueve la formación de una capa de piel y el resto del material a lo largo de la base suele seguir espumando, debido al calor que aún se almacena en el núcleo de la cavidad. Esto conlleva a la formación de una estructura celular heterogénea en toda la sección transversal de la pieza, estructura celular que suele ser común cuando se utilizan *espumantes químicos* en el moldeo por inyección convencional, dando generalmente como resultado espumas estructurales.²⁸

En la búsqueda de materiales celulares diferentes, procesos basados en inyección con espumantes físicos, como en el caso de *Mucell*®, han alcanzado cierta importancia como opción para obtener espumas con otro tipo de estructura celular, como por ejemplo *espumas microcelulares*. Sin embargo, el desarrollo de muchas de estas tecnologías implica cambios importantes asociados al proceso de inyección y a la máquina de inyección.

En el caso de *Mucell*®, estos cambios implican la incorporación de un módulo en la zona de plastificación de la máquina de inyección que permita la inyección directa del espumante físico (gas), como nitrógeno o dióxido de carbono a alta presión, dentro de la masa fundida de polímero, que acelera el proceso de disolución del gas en la masa polimérica por llevar al gas a un estado de fluido supercrítico (FSC).²⁹

Aunque mediante *Mucell*® se puede trabajar en la producción de materiales celulares con cualquier espesor de pieza, de reducción de peso controlada y distribución de tamaños de celda homogénea, en comparación con otras basadas en inyección, se tiene que el aspecto de las piezas sigue siendo un problema. Por este motivo, se ha intentado incorporar gas a contrapresión (*Gas Counterpressure*) en el molde para mejorar la calidad de piezas espumadas, con un mejor aspecto superficial aunque con una menor reducción de densidad.³⁰

Por las razones antes expuestas, la investigación se ha dirigido al efecto de las variables de proceso en el moldeo por inyección convencional, con ciertos ajustes asociados al espumado de *PP*. En la investigación se consideró al espumante químico como una de las alternativas más adecuadas para la tecnología seleccionada. A continuación, se presentan los fundamentos teóricos relacionados con este tipo de agente espumante.

2.4 AGENTES ESPUMANTES

Cualquier gas puede servir como *agente espumante*, pero no todos los gases pueden ser fácilmente incorporados en el proceso de formación de espumas. De hecho, algunos gases son más factibles que otros, en términos de solubilidad, volatilidad y difusividad. La calidad, cantidad y naturaleza del agente espumante suelen ser factores clave en la producción de una determinada estructura celular que favorezca a las propiedades finales que se deseen tener.

Desde la perspectiva del agente espumante, el proceso de espumado puede verse como una sucesión de tres pasos: implementación, liberación, y evacuación. La *implementación* se refiere al proceso usado para la incorporación de cantidades predeterminadas del gas en la matriz polimérica para formar una solución gas/polímero. En cuanto a la *liberación* sugiere la conversión a una estructura celular definida de la solución polímero/gas obtenida inicialmente. Finalmente, el término de *evacuación* se refiere a la liberación del agente espumante y su sustitución por aire en la espuma polimérica (espuma de celdas abiertas). En la *figura 2.2* se muestra un comportamiento genérico de la variación volumétrica del polímero en función del progreso del espumado del material hasta alcanzar la espuma final.²

Entre las características fundamentales que debería cumplir un agente espumante se encuentra su *capacidad de migrar* a través de la masa polimérica. En otras palabras, las propiedades termodinámicas, cinéticas y de transporte del gas son de vital importancia en las diferentes etapas del proceso. Por lo tanto, se debe realizar un estudio apropiado en la selección del agente espumante como paso previo a la fabricación de la espuma con la estructura celular deseada. En general, los principales métodos de introducción del agente espumante en la masa polimérica están relacionados con una reacción química y generación del gas o el mezclado físico gas/polímero, aunque en el caso de la reacción química que promueve la generación del gas, también se debe considerar su disolución en la masa fundida del polímero.²

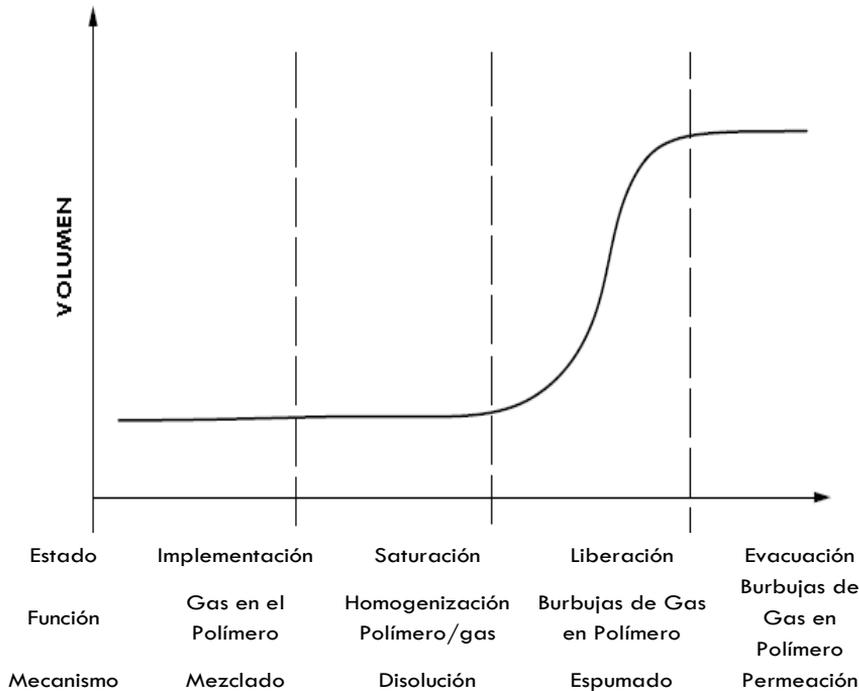


Figura 2.2. Variación en volumen de la fracción polimérica en función del progreso del proceso de espumado, identificando cada mecanismo y función para cada estado. (Modificado ref.2)

Esto permite clasificar los aditivos espumantes en dos grandes tipos: *agentes espumantes químicos (CBA)* y *agentes espumantes físicos (PBA)*. Los *PBA* son gases o líquidos de bajo punto de ebullición (pentano, heptano, hidrocarburos clorados, etc.) que son mezclados físicamente con el polímero en fundido a altas presiones para formar luego los poros en el material cuando existe una caída de presión en el proceso de espumado. En cambio, los *CBA* son sustancias generalmente en estado sólido que no son estables a altas temperaturas y se descomponen para liberar gases (nitrógeno o dióxido de carbono generalmente) y otros productos de descomposición, y a partir de aquí, la acción del gas es similar al caso de los *PBA*.³¹

2.4.1 Espumantes Químicos

Como se mencionó en la sección anterior, a partir de los espumantes químicos se obtiene el gas mediante descomposición térmica. El *CBA* se suele introducir en forma sólida en el equipo de procesado de la espuma,

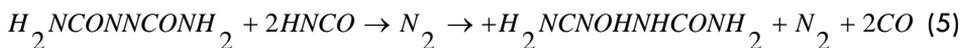
y luego, al dar inicio a la plastificación del material polimérico en fundido, ocurre la descomposición del CBA. Estos tipos de agentes de espumado son ampliamente utilizados en la fabricación de espumas de poliolefinas reticuladas, moldeo rotacional y moldeo por inyección para elaborar espumas estructurales.²

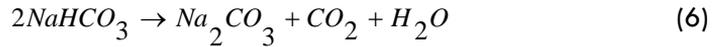
Los espumantes químicos suelen clasificarse en *endotérmicos* y *exotérmicos*, definidos según la naturaleza de la reacción de descomposición. Los espumantes químicos *exotérmicos* liberan más energía durante la descomposición que la necesitada en la reacción, por tanto es importante el enfriamiento de la pieza espumada para evitar la expansión posterior del material; la familia de hidrazidas y los azo compuestos suelen ser los más comunes. En cuanto los espumantes químicos *endotérmicos* requieren de energía para su descomposición y la liberación de gas suele detenerse rápidamente después de que el calor es retirado; suelen estar basados en bicarbonatos y ácido cítrico.³¹ En general, los gases más comunes, producto de la descomposición de un espumante químico endotérmico y exotérmico son el dióxido de carbono y nitrógeno respectivamente. En la *tabla 2.4* se presentan las características principales de estos compuestos.

Tabla 2.4. Características principales para algunas familias de espumantes químicos comunes.

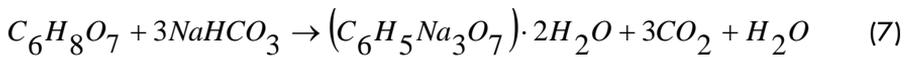
Composición Química	Temperatura Descomposición (°C)	Principal Gas envuelto
Azodicarbonamida	204-212	N ₂
Acido Cítrico/Bicarbonato de Sodio	170-210	CO ₂
Benceno Sulfonil hidrazida	157-160	N ₂

Las reacciones de descomposición para los diferentes espumantes químicos varían en función de la composición química de cada uno de ellos. Para el caso de la *azodicarbonamida* (espumante exotérmico), se tienen las reacciones (4) y (5) y en cuanto al *bicarbonato de sodio* (espumante endotérmico) se tiene la reacción (6).²





Sin embargo, se ha conseguido la sinergia de dos componentes endotérmicos que permiten llegar a alcanzar altos volúmenes de expansión a la hora de elaborar espumas con polímeros sensibles al calor. Este sistema sinérgico esta conformado por la combinación de bicarbonato de sodio y ácido cítrico. La reacción de descomposición (7) se presenta a continuación. La relación en peso entre el ácido cítrico y el bicarbonato de sodio es de alrededor de 44:56. Se estima que un gramo de la mezcla generaría alrededor de 120cm^3 de gas, lo que se traduce en que 1% de lo anterior puede generar una expansión volumétrica de aproximadamente el doble.³²



Si se hace referencia al mecanismo de acción de un agente espumante durante las diferentes etapas del proceso de espumado presentado en el apartado anterior, se tiene para el caso de los espumantes químicos, un mecanismo de acción que podría dividirse en 6 estados (ver figura 2.3).

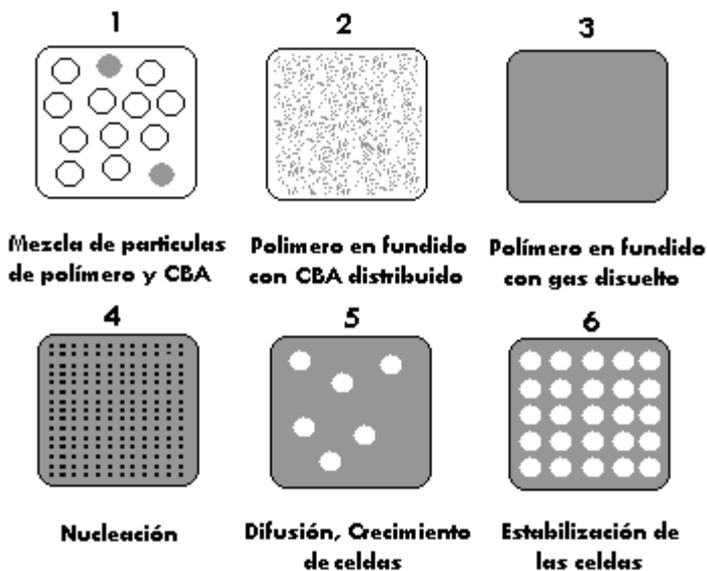


Figura 2.3. Mecanismo de acción del espumante químico durante el proceso de espumado. (Modificado ref.33)

En un primer estado se muestra la mezcla física de sólidos; seguidamente un segundo estado donde se muestra la distribución del espumante químico en la base polimérica e inicio de su descomposición por efecto de la temperatura. Es importante que todo esto ocurra sobre una presión crítica que evite el espumado prematuro del material y ocurra la homogenización del sistema polímero/gas, lo cual, dependerá de la solubilidad del gas generado en el polímero a la presión utilizada (estado 3). Una vez que se libere la presión a la cual estaba el material polimérico en el estado anterior, se da inicio a la nucleación (estado 4), donde se generan los puntos que luego se convertirán en celdas y que su cantidad dependerá de las condiciones de proceso y del material de partida. Así ocurre la difusión del gas disuelto en el polímero dentro de cada núcleo, lo que permite que este núcleo crezca y forme la celda (estado 5). Las propiedades reológicas y térmicas del material polimérico cobran mayor importancia durante esta etapa, para garantizar la estructura de celdas deseada, que será estabilizada (estado 6) con el enfriamiento (termoplásticos) o el curado (elastómeros).³³

La principal aplicación de los espumantes químicos o CBA está relacionada con la reducción en peso de piezas terminadas. Sin embargo, otras aplicaciones de los CBA se refieren a su uso como aditivo para evitar alabeo y rechupes en piezas elaboradas mediante moldeo por inyección, propiedades de sellado en cauchos celulares o como agente nucleante cuando se usa en combinación con agentes espumantes físicos, en diferentes industrias del sector del empaque y embalaje, de la construcción y de la automoción.³⁴

A la hora de seleccionar un espumante químico se deben considerar diferentes factores: polímero que se desea espumar, proceso de fabricación utilizado, las temperaturas involucradas en el procesado, la geometría de la pieza, la expansión volumétrica o reducción en peso que se desea conseguir, entre otras. Los procesos productivos en la industria polimérica son bastante complejos y generalmente no es posible el uso del CBA en solitario, por lo que, en muchos casos, es necesario modificar al espumante o incorporar algunos otros aditivos, para alcanzar el mejor

desempeño del material final. De igual forma, en muchos de los procesos no es recomendable el uso del espumante químico en polvo, de allí que a nivel comercial se hayan desarrollado masterbatch para ser usado en extrusión o inyección, polvos tratados para mejorar la dispersión, etc.³³

Una alternativa al espumado químico realizado mediante el moldeo por inyección, cada vez más utilizada en materiales termoplásticos, que suprime el uso de espumantes tradicionales y se consideró en esta investigación, es la incorporación de aditivos ligeros de forma esférica conocidos como microesferas huecas. En el siguiente apartado se presentan los aspectos más importantes vinculados con este tipo de aditivos.

2.5 MICROESFERAS HUECAS

Dentro de la gama de aditivos utilizados en polímeros, las microesferas huecas han pasado a ocupar un puesto importante, bien por cumplir funciones de un agente espumante en procesos tradicionales de fabricación de piezas plásticas ligeras (*microesferas expandibles de plástico*), o por ser cargas que pueden reforzar la matriz polimérica consiguiendo incluso una reducción en la densidad del material compuesto final (*microesferas huecas de vidrio*).³⁵

2.5.1 Microesferas expandibles de plástico

Las microesferas plásticas térmicamente expandibles son partículas poliméricas con una estructura corteza-núcleo (*core-shell*) que se expanden cuando se someten a calentamiento. El núcleo de este tipo de microesferas contiene un hidrocarburo con bajo punto de ebullición, mientras que la corteza está compuesta por un polímero termoplástico que evita que los hidrocarburos escapen.

A temperatura ambiente, la corteza de polímero es rígida; sin embargo, se reblandece cuando se calienta, y los hidrocarburos producen

un aumento de la presión interna al alcanzar su punto de ebullición, provocando así una expansión volumétrica de la microesfera. Una vez que las microesferas se han enfriado, la corteza de polímero se rigidiza en el estado expandido manteniendo su volumen final. De esta forma, la densidad de las microesferas pueden reducirse de aproximadamente $1,10\text{g/cm}^3$ hasta alrededor de $0,03\text{g/cm}^3$. Sin embargo, si se continúa con el calentamiento durante la expansión de las microesferas, se obtendría una reducción de su volumen debido al escape gradual del hidrocarburo contenido dentro de la esfera que hace que la presión interna descienda.³⁶ El comportamiento de una microesfera expandible de plástico con la temperatura se refleja de manera esquemática en la figura 2.4.

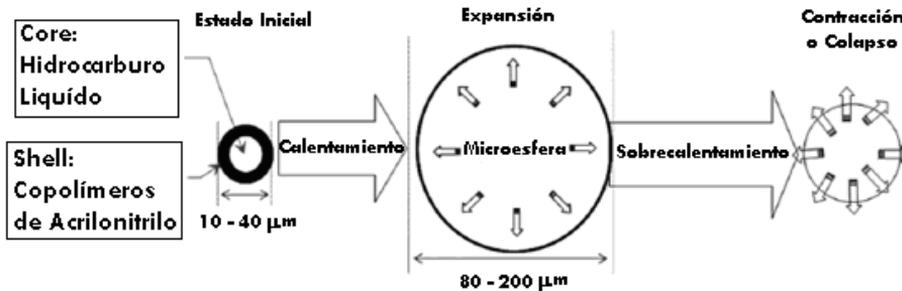


Figura 2.4. Composición y mecanismo de acción de una microesfera térmicamente expandible. (Modificado ref.37)

Estas microesferas se producen a través de la polimerización en suspensión, donde el hidrocarburo se encapsula durante la formación del polímero. Los monómeros a partir de los que se obtiene el polímero que forma la corteza se mezclan con los hidrocarburos, esta mezcla se dispersa en agua para formar una emulsión; la emulsión se calienta en presencia de un iniciador de aceite soluble, provocando que los monómeros se polimericen y simultáneamente se encapsulen los hidrocarburos mediante la formación de la corteza (*shell*).³⁶

Las propiedades de las microesferas dependen de parámetros como la composición de la corteza polimérica, la temperatura de ebullición de los hidrocarburos y el tamaño de las microesferas. La caracterización de la expansión de las microesferas generalmente se realiza por análisis

termomecánico (TMA)³⁸, de donde se definen parámetros importantes como la temperatura de inicio de la expansión (T_{start}), la temperatura cuando ocurre la expansión máxima (T_{max}) y la expansión máxima o máximo desplazamiento (D_{max}) de la muestra que es una medida del aumento de volumen final de las microesferas.³⁹ En la *figura 2.5* se presenta una curva típica del comportamiento de las microesferas durante el proceso de expansión.

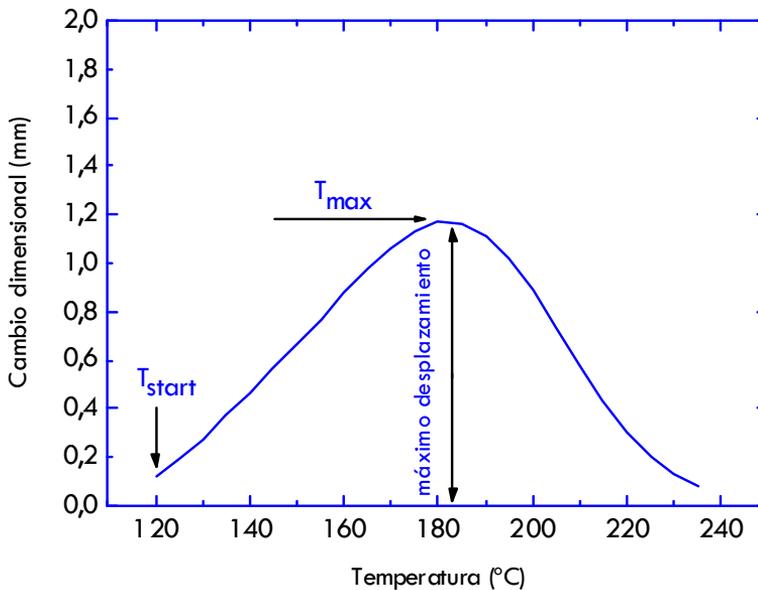


Figura 2.5. Curva típica de TMA que muestra el comportamiento en expansión de las microesferas.

A final de 1960, las microesferas térmicamente expandibles fueron desarrolladas por *Morehouse* y *Tetreault* de la empresa *Dow Chemicals*.⁴⁰ En la actualidad, sólo existen unos pocos fabricantes de microesferas de estas características, entre ellos se encuentran marcas comerciales como *Expancel* (*AkzoNobel*)⁴¹ y *Advancell* (*Sekisui*).⁴² Entre las potenciales aplicaciones para las microesferas expandibles de plástico, se encuentra su uso como agente espumante en procesos de espumado mediante extrusión e inyección de materiales termoplásticos, como policloruro de vinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), etc. Esto ha generado que las empresas dedicadas a la fabricación de este tipo de microesferas

se encarguen de comercializarlas como polvos secos o en master de base olefínica.^{41, 42, 43}

A lo largo de los años ha existido un desarrollo continuo que abarca todos los aspectos de este tipo de microesferas, desde la fabricación hasta su aplicación. Durante la última década, destacan publicaciones asociadas al estudio de la fabricación y mejora en las propiedades de las microesferas de plástico expandibles térmicamente.

*Kawaguchi y Oishi*³⁹ trataron de establecer la relación entre la densidad de entrecruzamiento del material polimérico usado en la corteza y las propiedades de expansión para este tipo de microesferas. Al año siguiente *Kawaguchi y Oishi et al*⁴⁴ investigaron la influencia de propiedades como energía cohesiva, volumen libre, y temperatura de transición vítrea (T_g), con respecto a las propiedades de expansión de microesferas. Además, en un artículo reciente de *Kawaguchi, Ohshima y colaboradores*³⁷, se presenta un estudio de la relación entre las propiedades viscoelásticas del polímero de la corteza y la expansión de las microesferas. Por otro lado, *Jonsson, Nordin y Malmström*⁴⁵ determinaron que las propiedades de expansión de las microesferas, pueden modificarse con la combinación de agentes entrecruzantes de diferente reactividad, con cambios importantes en la temperatura de inicio de la expansión y la resistencia a la fluencia del polímero de la corteza.

Como se ha descrito anteriormente, el mecanismo de expansión de las microesferas se inicia con el reblandecimiento de la corteza de polímero como consecuencia del calentamiento, que provoca un aumento de la presión interna que a su vez hace aumentar el volumen de las partículas. Sin embargo, la capacidad de las microesferas para expandir es altamente dependiente de las propiedades mecánicas y de barrera del polímero que conforma la corteza (*shell*), que debe retener al agente espumante y deformarse durante la expansión.

Generalmente el acrilonitrilo (AN) o el cloruro de vinilideno eran los componentes principales en la corteza de polímero de casi todas las microesferas. Los homopolímeros de estos monómeros son semicristalinos con excelentes propiedades de barrera. Sin embargo, las características de estos homopolímeros llegan a ser insuficientes para diversas aplicaciones, por eso las cortezas de las microesferas han sido elaboradas a partir copolímeros de monómeros de metacrilato de metilo (MMA), acrilato de metilo (MA), metacrilonitrilo (MAN), entre otros.^{46, 47}

La importancia de las propiedades de barrera de la corteza de polímero de las microesferas puede dividirse en dos partes. Inicialmente cuando la corteza polimérica se forma in situ debe ser masiva y sin defectos durante la polimerización para encapsular al hidrocarburo. Por otro lado, las propiedades de cohesión del polímero que forma la corteza son importantes para evitar la penetración de los hidrocarburos. Las propiedades de barrera no sólo son relevantes cuando las microesferas están sin expandir, sino que lo son aún más cuando la corteza polimérica disminuye de espesor con la expansión, para evitar el escape parcial o total del gas generado internamente.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la corteza del polímero es un parámetro fundamental en la determinación de la temperatura de la expansión máxima de las microesferas. A temperaturas por debajo de la T_g , previene con eficacia la expansión prematura de las microesferas. Sin embargo, alrededor de T_g , la corteza se flexibiliza y es capaz de expandir las microesferas.⁴⁴

La expansión alcanzada en este tipo de microesferas es debido a la deformación plástica de la corteza polimérica, por lo que las propiedades viscoelásticas del polímero que forma la corteza son factores importantes a considerar, y dependerán de su composición, peso molecular, reticulación y cristalinidad.³⁷

Por último, la degradación del polímero de la corteza es otro parámetro que no puede ser descuidado al utilizar microesferas en aplicaciones donde se necesiten temperaturas de procesamiento superiores a 200°C, como ocurre en el caso de las espumas de materiales termoplásticos. Esta degradación puede observarse en los cambios de color del material y en el detrimento de las propiedades mecánicas de la corteza de la microesfera.

2.5.2 Microesferas huecas de vidrio

El uso de microesferas sólidas o huecas de vidrio en materiales termoplásticos frente a cargas minerales convencionales, permite mejorar el aislamiento térmico, la resistencia a la abrasión y al rayado con una posible reducción de densidad del compuesto. Adicionalmente, la forma esférica de este tipo de microesferas huecas como carga brinda diferentes funciones y propiedades en comparación a otro tipo de cargas, entre ellos, una alta fracción de empaquetamiento, mejores características de fluidez respecto a cargas de alta relación de aspecto, lo que mejora el procesamiento; mayor estabilidad dimensional, mejor distribución de esfuerzos alrededor de ellas, mayor isotropía y menores valores de contracción en piezas inyectadas.⁴⁸ En la *figura 2.6* se tiene una imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido de microesferas huecas de vidrio dentro de una matriz polimérica.

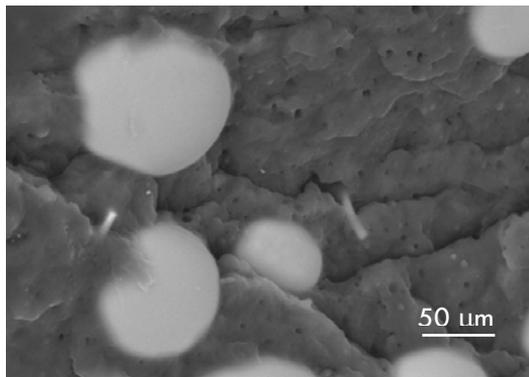


Figura 2.6. Imagen de microesferas huecas de vidrio en una matriz de PP obtenida mediante SEM.

Las microesferas huecas de vidrio son producidas calentando el vidrio triturado junto con un agente espumante, luego, durante el proceso de licuefacción, las partículas asumen una forma esférica debido a la tensión superficial, mientras que el gas formado por el agente espumante se expande hasta formar las esferas huecas. Otros métodos envuelven el rociado seco de soluciones de borosilicato sódico o de soluciones de silicatos sódicos modificados a través de una llama. Mediante los diferentes métodos de fabricación de las microesferas huecas de vidrio se pueden conseguir densidades entre $0,10$ y $0,80 \text{ g/cm}^3$.⁴⁸

Las microesferas huecas de vidrio suelen ser caracterizadas en función del tamaño de partícula, el espesor de pared y su densidad. El espesor de pared se suele estimar mediante el radio interno de las microesferas (r_i), que se puede obtener mediante la ecuación (8) y parámetros que se pueden determinar más fácilmente como el radio externo (r_0), la densidad de la pared (ρ_w) y la densidad de la microesfera (ρ_{mb}).⁴⁹

$$r_i = \left(r_0^3 \frac{(\rho_w - \rho_{mb})}{\rho_w} \right)^{1/3} \quad (8)$$

La ecuación anterior demuestra que existe una relación entre el espesor de pared y la densidad de las microesferas. Adicionalmente, el espesor de pared de las microesferas suele ser un factor importante cuando se desea determinar su resistencia al colapso, tal que a mayor espesor existiría una mayor resistencia, desde valores ubicados entre 2 y más de 150 MPa . Por tanto, debido a la sensibilidad al colapso y fractura por efectos de cizalla de las microesferas de espesor de pared delgada, este tipo de microesferas huecas de baja densidad suelen utilizarse en procesos de baja presión. El desarrollo conseguido en la fabricación de este tipo de microesferas ha permitido su incorporación a materiales termoplásticos en procesos como extrusión y moldeo por inyección.⁴⁸

Existe un parámetro (η) que suele utilizarse para describir la resistencia de determinado tipo de microesferas, y viene dado por la relación entre radios como se indica en la ecuación (9); mientras más cercano sea a 1 se podría decir que las microesferas son de paredes más delgadas y muy sensibles al colapso.⁴⁹

$$\eta = \frac{r_i}{r_0} \quad (9)$$

En este orden de ideas, una de las principales aplicaciones de las microesferas huecas de vidrio está relacionada con la obtención de *espumas sintácticas*, definición dada a los *compuestos de esferas huecas en una resina como matriz* según la ASTM. El término de espumas sintácticas se introduce en la década de 1960, y se aplicó para este tipo de materiales debido a su naturaleza celular. También pueden conocerse como espuma composite porque las esferas pueden verse como refuerzos de la matriz.⁵⁰

El efecto sobre las propiedades mecánicas en materiales compuestos con estas microesferas, se encuentra estrechamente relacionado con la cantidad de microesferas y su espesor de pared, pero cualquier incremento que se consiga en módulo provoca un efecto inverso sobre la resistencia a la tracción y al impacto.⁴⁸ Por ello, al igual que en el caso de otros compuestos, la adhesión de las microesferas a la matriz polimérica puede determinar el comportamiento final del compuesto, de allí la importancia que tiene sobre las propiedades mecánicas la presencia de compatibilizantes o tratamientos superficiales de las microesferas.⁴⁹

La evaluación de la influencia de las diferentes variables del proceso de espumado de PP bajo moldeo por inyección, mediante el uso de dos tipos de espumantes (espumante químico y microesferas expandibles de plástico), incluyendo el efecto de la incorporación de un PP de alta resistencia en fundido (HMS PP) o de microesferas huecas de vidrio, se realizó mediante el uso de *diseños de experimentos* para dos diferentes etapas, una etapa preliminar de exploración y una segunda etapa de

optimización. Los fundamentos teóricos necesarios para comprender el uso de diseños de experimentos en las diferentes etapas de la investigación realizada, se presentan en la sección 2.6.

2.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Debido al incremento en costes de los experimentos y la necesidad de conseguir resultados fiables en corto tiempo, el *diseño de experimentos* surgió como una herramienta para establecer comportamientos y efectos de diferentes factores, para así tratar de solventar las necesidades de las diferentes empresas de manufactura.

2.6.1 Principios Básicos

Un *experimento* se reduce a un conjunto de pruebas estructuradas y coherentes, que son analizadas para comprender la operación de determinado proceso. Por otro lado, cuando se habla de diseño de experimentos (*DOE*), se hace referencia al proceso de planear, ejecutar y analizar el experimento de tal forma que se recaben datos adecuados y puedan analizarse con métodos estadísticos que llevarán a conclusiones validas y objetivas.⁵¹

Para que un experimento pueda tener validez estadística se deben de observar al menos tres principios: la *reproducción*, la *aleatoriedad* y la *formación de bloques*.⁵¹

En el caso de la reproducción, se entiende por la repetición del experimento básico, es decir que el experimento se pueda llevar a cabo bajo las mismas condiciones en más de una ocasión. Esto es importante porque permite cuantificar el error aleatorio inherente al proceso y una mejor estimación de los parámetros. Se debe tener cuidado a la hora de identificar el efecto de la reproducción y no confundirlo con la repetibilidad inherentes al instrumento de medición o al número de muestras con resultados similares para un mismo experimento.

Por otra parte, la aleatoriedad tiene que ver tanto con el material asignado a un experimento en particular, como con que el orden de ejecución de las pruebas se efectúe de una manera aleatoria. Su importancia viene dada por la validez estadística de los resultados al hacer que los errores experimentales sean estadísticamente independientes.

Finalmente, la formación de bloques es una técnica de diseño que se usa para incrementar la precisión del experimento. Su aplicación viene dada por la reducción de la variabilidad transmitida por factores perturbadores. Por lo general, un bloque es un conjunto de condiciones experimentales relativamente homogéneas, donde cada nivel del factor perturbador suele ser un bloque en el diseño de experimentos. Como ejemplo, en un proceso químico pueden requerirse dos lotes de materia prima para realizar todos los ensayos necesarios; los lotes de materia prima se convertirían en un factor perturbador y cada lote formaría un bloque, ya que es de esperarse que la variabilidad dentro de un lote sea menor que la variabilidad entre lotes.

Con el diseño de experimentos (*DOE*) se pretende que los experimentos sean eficientes, es decir, que se pueda recabar la información requerida con el mínimo consumo de recursos. La forma de lograr esto va a depender del tipo y complejidad del diseño seleccionado. Para establecer una metodología adecuada en la ejecución de un experimento se presenta un esquema general de un procedimiento desarrollado por *Coleman y Montgomery*⁵², en el apartado 2.6.2.

2.6.2 Elaboración de un Diseño de Experimentos

Para usar un enfoque estadístico al diseñar y analizar un experimento, se requiere que todos los participantes en él tengan de antemano una idea clara de qué es exactamente lo que se va a estudiar, cómo se van a recopilar los datos y, al menos, una idea cualitativa de cómo se van a analizar. En la *figura 2.7* se presenta el esquema general desarrollado

por Coleman y Montgomery⁵² para la aplicación del diseño de experimentos.



Figura 2.7. Esquema General para diseñar un Experimento.⁵¹

Identificación y planteamiento del problema

Este punto pudiera parecer obvio; sin embargo, en la práctica no es sencillo darse cuenta de que existe un problema que requiere experimentación, ni diseñar un planteamiento claro y aceptable del mismo. Es necesario desarrollar todas las ideas sobre los objetivos del experimento. Suele ser importante solicitar la opinión de todas las partes implicadas. Un planteamiento claro del problema contribuye a menudo en forma sustancial a un mejor conocimiento del fenómeno y de la solución final del problema.

Elección de factores, niveles y rangos

El experimentador debe elegir los factores potenciales de diseño, que no son más que aquellos que posiblemente se quieran hacer variar en el experimento. Estos factores se pueden clasificar en *factores del diseño*, *factores que se mantienen constantes* y *factores a los que se permite variar*. Los primeros son los que se seleccionan realmente para estudiarlos en el experimento. Los segundos son variables que pueden tener cierto efecto sobre la respuesta, pero que para el experimento planteado no son de interés y se mantendrán fijos en un nivel dado. Los últimos, son consecuencia de la variabilidad de las unidades experimentales, que se

confía en la aleatoriedad para compensar cualquier efecto de estos factores.

Por otra parte, existen factores conocidos como *factores perturbadores*, que pueden tener efectos considerables que deben tomarse en cuenta, aunque no exista ningún interés en el experimento en curso. Estos factores pueden ser *controlables*, *no controlables* o *de ruido*. Los factores perturbadores controlables, pasan a ser aquellos que se comentaron en la formación de bloques, el experimentador puede ajustar los niveles correspondientes. En cuanto a los *factores perturbadores no controlables*, se puede analizar mediante el análisis de covarianza. En cambio, cuando un factor varía de manera natural y no es controlable en el proceso, se le conoce como *factor de ruido*; la variabilidad transmitida por estos factores se suele minimizar mediante el ajuste de los factores de diseño utilizando un estudio de robustez del proceso.

Una vez elegidos los factores, se deben elegir los rangos donde se harán variar y los niveles en los cuales se realizaran los ensayos, considerando como se hará el control de estos factores y como se medirán en el experimento. Para ello es importante el conocimiento del proceso, tanto práctico como teórico, porque permitiría la selección adecuada de los factores, la región de interés y la cantidad de niveles para cada factor, necesarios para llevar a cabo el experimento con éxito.

Selección de la variable de respuesta

Al seleccionar la respuesta o variable dependiente, el experimentador debe estar seguro de que la respuesta que se va a medir realmente provea información útil acerca del proceso de estudio. Con mayor frecuencia, el promedio o la desviación estándar (o ambos) de la característica medida serán la *variable de respuesta*. No son raras las respuestas múltiples. La eficiencia de los instrumentos de medición o capacidad de medición también es un factor importante. Si la capacidad de medición es deficiente, el experimentador sólo detectará los efectos

relativamente grandes de los factores; en caso contrario se debe tener en cuenta la reproducción de estos ensayos, como se indicó anteriormente.

Estas tres primeras fases del esquema cobran importancia en la planificación previa al experimento y pueden ser determinantes en el éxito del diseño experimental.

Elección del diseño experimental

Esta fase implica la consideración del tamaño de la muestra (número de reproducciones), la selección de un orden adecuado para los ensayos experimentales, y la determinación del uso de bloques u otras restricciones de aleatoriedad. Actualmente, existen paquetes de software de estadística que soportan esta fase del diseño experimental y facilitan las diferentes alternativas de experimentos que permitan seleccionar el diseño experimental más adecuado para el estudio que se desee hacer, incluso con la creación de la hoja de trabajo que se usará en la ejecución del experimento. Al seleccionar el diseño, siempre es importante tener presente los objetivos que se desean alcanzar con el estudio, como se indica en las aplicaciones del apartado 2.6.3.

Ejecución del experimento

Cuando se realiza el experimento, es vital vigilar el proceso cuidadosamente para asegurar que todo se haga conforme a lo planificado. En esta fase, los errores en el procedimiento suelen anular la validez experimental. La planificación previa es decisiva para el proceso. Generalmente, el uso de pruebas piloto de algunos ensayos permitirá tener información importante del material experimental, el sistema de medición y una idea del error experimental.

Análisis de Datos

Deben emplearse métodos estadísticos para analizar los datos, de modo que los resultados y las conclusiones sean objetivos más que

apreciativos. Existen excelentes paquetes de software para el análisis de datos, y muchos de estos paquetes suelen ser los mismos que se pueden utilizar en la fase de elección del diseño experimental. Los métodos gráficos simples suelen desempeñar un papel importante en el análisis e interpretación de datos. Muchas veces los resultados se pueden presentar en términos de un modelo empírico o semi-empírico, es decir, una ecuación que expresa la relación entre la respuesta y los factores importantes del diseño. El análisis de residuos y la verificación de la idoneidad del modelo empírico, son también técnicas de análisis de gran utilidad.

Los métodos estadísticos aplicados adecuadamente, no permiten probar algo de forma experimental, sólo hacen posible obtener el probable error de una conclusión, o asignar un nivel de confiabilidad a los resultados. La principal ventaja de los métodos estadísticos es que agregan objetividad al proceso de toma de decisiones. Las técnicas estadísticas, aunadas a un buen conocimiento del proceso y al sentido común, suelen llevar a conclusiones sólidas.

Conclusiones y recomendaciones

Una vez que se han analizado los datos, el experimentador debe extraer conclusiones prácticas de los resultados y recomendar un curso de acción. En esta fase son útiles los métodos gráficos, en especial al presentar estos resultados. También deben realizarse pruebas de confirmación o validación para certificar las conclusiones del experimento.

2.6.3 Aplicaciones de un Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos es usado en diferentes circunstancias donde se desee resolver un problema determinado. Dentro de las posibles aplicaciones, útiles para cualquier proceso de manufactura, existen tres tipos de problemas para los cuales el diseño de experimentos es aplicable, que se pueden distinguir en tres objetivos: *exploración, optimización y robustez*.⁵³

Cuando se habla de *exploración*, se refiere a la identificación de los factores más influyentes y a la determinación de los rangos en los cuales deben ser investigados. En cuanto a la *optimización*, se desea establecer la combinación de factores que resulten en condiciones óptimas de proceso. Por último, la *robustez* se basa en determinar la sensibilidad de un producto o procedimiento de producción a que ocurran pequeños cambios en los parámetros establecidos, y así determinar las posibles fluctuaciones involucradas.⁵³

El uso de diseños de experimentos *DOE* para este tipo de problemas (*exploración, optimización y robustez*) para un proceso determinado y de manera *secuencial*, permite que se realice un estudio iterativo del experimento que le brinda mayor validez a los resultados obtenidos mediante el *DOE*.⁵¹ En la investigación realizada, se enfocó el estudio mediante *DOE* en la *exploración y optimización* del proceso de espumado de *PP* bajo moldeo por inyección para diferentes sistemas y de manera *secuencial*, para así brindarle mayor validez al estudio realizado.

En general, cuando se realiza un estudio exploratorio mediante la aplicación de *DOE* para un proceso dado, también conocido como *caracterización del proceso*, se desea explorar la mayor cantidad de factores de diseño en orden de revelar su tipo de influencia sobre la respuesta y determinar el rango apropiado de estudio; para ello, es mejor mantener reducido el número de niveles de los factores a estudiar, de modo que se necesiten pocos experimentos en relación al número de factores involucrados. De igual forma, la región de interés o rango de estudio deberá ser relativamente grande o amplio.^{51, 53} Esto permite distinguir todos los factores que generan un cambio en la respuesta del proceso, entre lo cuales destacan los factores que generan un efecto más importante (*factores significativos*). Al igual que permite acotar el rango de estudio a la región donde los cambios en la respuesta represente mayor interés para el experimentador.

Un estudio de optimización tiene como objetivo el predecir la respuesta para todas las posibles combinaciones de factores en la región experimental seleccionada, además de identificar la condición óptima del experimento. Sin embargo, cuando se hace el tratamiento de más de una respuesta al mismo tiempo, es difícil identificar una sola condición donde todas las metas previstas en el *DOE* sean alcanzadas, por tanto el resultado siempre refleja un compromiso entre las metas encontradas. En el estudio de optimización, generalmente se necesitan muchos experimentos en comparación al número de factores involucrados.⁵³

2.6.4 Tipos de Diseño de Experimentos

De la diversidad de diseños de experimentos que pueden ser utilizados en la fase exploratoria del estudio de un proceso, se consideraron aquellos que pueden dar el tratamiento de muchos factores en un amplio rango de estudio, con el mínimo número de niveles por factor. Entre los *DOE* más comunes destacan entre otros el *diseño factorial completo*, el *diseño factorial 2^k* y el *diseño factorial fraccionado 2^{k-p}* .

Cuando se habla de un *diseño factorial* o *factorial completo*, se entiende que en cada ensayo o reproducción completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores involucrados. Si el diseño factorial posee más de dos factores a dos niveles cada factor, se le llama *diseño factorial 2^k* donde la k está asociado al número de factores y el diseño a un total de 2^k observaciones. Suele ser el más utilizado para realizar un estudio exploratorio hasta un número de cinco factores. Debido al número de observaciones que se tiene que hacer en el diseño al superar un número de factores (generalmente a partir de 5 factores) al mismo número de niveles, el diseño factorial fraccionado es el más indicado debido a que impide que se agoten los recursos disponibles en la ejecución del diseño.⁵¹

El *diseño factorial fraccionado* tiene como objetivo principal identificar los efectos principales y las interacciones relevantes tan solo con una fracción de ensayos de un *factorial completo*. Al diseño factorial

fraccionado general que contiene k factores a dos niveles con un total de 2^{k-p} observaciones se conoce como la fracción de $1/2^p$ del diseño 2^k o simplemente *diseño factorial fraccionado* 2^{k-p} . Para estos diseños deben seleccionarse p generadores independientes que determinaran la resolución que pueda tener el diseño resultante.⁵¹

Para determinar la resolución de este tipo de diseños se debe considerar los *efectos alias*, que son dos o más efectos con nombres distintos pero que comparten el mismo contraste, y por lo tanto estiman el mismo efecto. Así que al estimar uno de ellos se estiman los demás efectos que están aliados con éste, de modo que no se pueden separar. A partir del estudio de los alias, se pueden considerar diseños de *resolución III*, ningún efecto principal es alias de ningún otro efecto principal pero los efectos principales son alias de las interacciones de dos factores; diseños de *resolución IV*, ningún efecto principal es alias de ningún otro efecto principal ni de las interacciones de dos factores pero estas últimas son alias entre sí; y diseños de *resolución V*, tan solo las interacciones de dos factores son alias de las interacciones de tres factores.⁵¹

Para efectos de la investigación realizada y debido al carácter secuencial del estudio, el diseño de experimentos más adecuado para la fase exploratoria, era aquel que permitiera evaluar dos o más niveles por factor en problemas de más de cuatro factores, para ello se puede utilizar un tipo de diseño factorial fraccionado, basado en *matrices ortogonales o equilibradas*, utilizadas por *Taguchi* en el desarrollo de sus métodos.⁵⁴

Un diseño de experimentos basado en matrices ortogonales planteadas en los métodos de *Taguchi*, se identifican con una letra L , junto a un subíndice que representa el número de experimentos del diseño al cual se refiere. Por un ejemplo, un L_8 representa un diseño basado en matrices equilibradas de 8 experimentos.⁵⁵ Un resumen donde se pueden observar diferentes matrices equilibradas se muestra en la *tabla 2.5*.

Tabla 2.5. Resumen de algunas matrices equilibradas disponibles.

Matriz *	Factores/Niveles	N° de Experimentos en un Factorial Completo
L ₄	3 factores / 2 niveles	8
L _{8 a}	7 factores / 2 niveles	128
L _{8 b}	1 factor / 4 niveles y 4 factores / 2 niveles	64
L ₉	4 factores / 3 niveles	81
L _{16 a}	15 factores / 2 niveles	32768
L _{16 c}	2 factores / 4 niveles y 9 factores / 2 niveles	8192
L _{16 e}	4 factores / 4 niveles y 3 factores / 2 niveles	2048
L _{16 g}	1 factor / 8 niveles y 8 factores / 2 niveles	2048

* Existen otros L₁₆ que no se presentan en la tabla.

El número de interacciones entre variables que se puede analizar es limitado, el resto de las interacciones estarán mezcladas con las variables y, por lo tanto, no se pueden separar los efectos principales de las interacciones. Sin embargo, estos diseños resultan bastante útiles cuando se está realizando un *estudio exploratorio* del sistema, en un estudio secuencial, porque permite seleccionar los factores vitales y acotar el rango de estudio.

Una vez completado el estudio exploratorio, el diseño factorial completo o factorial fraccionado y el basado en el método de *Taguchi* pueden ser utilizados para la fase de optimización. En cuanto a la investigación realizada se optó, haciendo las consideraciones necesarias, por un *DOE factorial fraccionado con puntos centrales*, ya que permite el análisis estadístico del efecto producido por los factores y sus interacciones, para el rango y niveles de estudio establecidos para cada sistema en la fase exploratoria. El término de *puntos centrales* introducido en este tipo de diseños, no son más que reproducciones añadidas a la matriz de experimentos utilizada, con la finalidad de proporcionar una medida de la estabilidad del proceso y variabilidad inherente. Los puntos centrales no son aleatorios, deben comenzar y finalizar el experimento, y deben ser dispersados de la manera más uniforme posible en la matriz del diseño experimental. Como una guía aproximada, generalmente se deben añadir aproximadamente de 3 a 5 puntos centrales en un diseño factorial completo o factorial fraccionado.⁵⁶

En la actualidad, cada vez más se observa la aplicación de *DOE* en el estudio de los parámetros del moldeo por inyección sobre diferentes variables de respuesta, facilitando el estudio exploratorio o de optimización para un problema en específico. *Ozcelik*⁵⁷ se basó en el método experimental de *Taguchi* para investigar la influencia de los parámetros de inyección y la línea de soldadura sobre las propiedades mecánicas del polipropileno. *Bociaga y Palutkiewicz*⁵⁸ han utilizado un software para el análisis de diseño de experimentos para el estudio de la influencia de tres parámetros del moldeo por inyección (velocidad de inyección, temperatura del molde y temperatura de inyección) sobre las propiedades de espumas de *Polietileno de Alta Densidad (PEAD)*. *Kamaruddin, Khan y Foong*⁵⁹ enfocaron su estudio en la aplicación de la técnica de optimización de *Taguchi* para determinar la condición óptima de parámetros de proceso utilizados en la inyección de la bandeja de *PP* y *PEAD* para lograr la máxima resistencia de flexión.

2.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Daniel Klempner & Kurt Frisch. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Hanser Publishers. Germany. **1991**. 1-4
 - ² Shau-Tarng Lee, Chul B. Park, N.S. Ramesh. *Polymeric Foams: Science and Technology*. CRC Press. USA. **2007**. 1-21
 - ³ Daniel Klempner & Kurt Frisch. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Hanser Publishers. Germany. **1991**. 5-15
 - ⁴ Nigel J. Mills. *Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*. Butterworth-Heinemann. UK. **2007**. 40-67
 - ⁵ Lorna J. Gibson y Michael F. Ashby. *Cellular Solids. Structures & Properties*. Pergamon Press. UK. **1988**. 1-10
 - ⁶ Lorna J. Gibson y Michael F. Ashby. *Cellular Solids. Structures & Properties*. Pergamon Press. UK. **1988**. 11-41
-

⁷ Ryan Gosselin, Denis Rodrigue. *Cell morphology analysis of high density polymer foams*. Polymer Testing 24:1027, **2005**

⁸ Stefan Semerdjiev. *Introduction to structural foam*. Society of Plastics Engineers, Inc. USA. **1982**. 1-4

⁹ H. Mark, N. Bikales, C.G Overberger, G. Menges. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Volume 15*. John Wiley & Sons, Inc. USA. **1989**. 771-797

¹⁰ Kelvin T. Okamoto. *Microcellular Processing*. Hanser Publishers. Germany. **2003**. 1-13

¹¹ Jingyi Xu. *Microcellular Injection Molding*. John Wiley & Sons, Inc. USA. **2010**. 1-11

¹² Sadoc, J.F. and Rivier, N. *Foams and Emulsions*. Kluwer Academics Publishers. Netherlands. **1999**

¹³ Harutun G. Karian. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Marcel Dekker, Inc. USA. **1999**. 15-38

¹⁴ Chul B. Park, Lewis K. Cheung. *A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams*. Polymer Engineering and Science 37:1, **1997**

¹⁵ U.S. Patent 5,591,785. *High Melt Strength, Propylene Polymer, Process for Making it, and use thereof*. Montell North America, Inc. **1997**

¹⁶ International Patent WO99/16797. *High Melt Strength Polypropylene*. Borealis A/S. **1999**

¹⁷ Henk Ruinaard. *Elongational Viscosity as a Tool to Predict the Foamability of Polyolefins*. Journal of Cellular Plastics 42:207, **2006**

¹⁸ H. C. Mu, S. N. Bhaitacharya, G. J. Field. *Melt Strength of Polypropylene: Its Relevance to Thermoforming*. Polymer Engineering and Science 38:1915, **1998**

- ¹⁹ V.V. De Maio, D. Dong. *The effect of chain structure on melt strength of polypropylene and polyethylene*. SPE ANTEC Technical Paper 43:1512, **1997**
- ²⁰ Shuzhao Li, Miaomiao Xiao, Yong Guan, Dafu Wei, Huining Xiao, Anna Zheng. *A novel strategy for the preparation of long chain branching polypropylene and the investigation on foamability and rheology*. European Polymer Journal 48:362, **2012**
- ²¹ Yanjie An, Zhenjiang Zhang, Yanhui Wang, Jian Qiu, Tao Tang. *Structure and Properties of High Melt Strength Polypropylene Prepared by Combined Method of Blending and Crosslinking*. Journal of Applied Polymer Science 116:1739, **2010**
- ²² Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Aji. *Rheological Properties of Blends of Linear and Long-Chain Branched Polypropylenes*. Polymer Engineering and Science 50:191, **2010**
- ²³ Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Ajiigel. *Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes*. Chemical Engineering Science 64: 4719, **2009**
- ²⁴ Tara J. McCallum, Marianna Kontopoulou, Chul B. Park, Edward B. Muliawan, Savvas G. Hatzikiriakos. *The Rheological and Physical Properties of Linear and Branched Polypropylene Blends*. Polymer Engineering and Science 47:1133, **2007**
- ²⁵ Walter Michaeli, Thorsten Krumpholz, Dominik Obeloer. *Profoam – A new foaming process for injection molding*. ANTEC 2008 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings. Society of Plastics Engineers SPE. **2008**. 1019-1023
- ²⁶ Patente Española ES 2364263 A1. *Sistema y procedimiento de moldeo de piezas con moldes autoportantes*. ABN Pipe Systems, S.L. **2011**
- ²⁷ Hans-Peter Heim, Mike Tromm. *Pull and Foam – Method: Partially foamed components – First Investigations with chemical and physical blowing agents*. 10th International Conference of Foams Processing & Technology FOAMS 2012 papers. Society of Plastics Engineers SPE. Spain. **2012**
-

²⁸ Shau-Tarng Lee, Chul B. Park, N.S. Ramesh. *Polymeric Foams: Science and Technology*. CRC Press. USA. **2007**. 73-92

²⁹ Kelvin T. Okamoto. *Microcellular Processing*. Hanser Publishers. Germany. **2003**. 22-38

³⁰ Shia-Chung Chen, Ping-Shun Hsu, Shyh-Shin Hwang. *The Effects of Gas Counter Pressure and Mold Temperature Variation on the Surface Quality and Morphology of the Microcellular Polystyrene Foams*. *Journal of Applied Polymer Science* 127:4769, **2013**

³¹ John Murphy. *Additives for Plastics Handbook*. Elsevier Science, Ltd. UK. **2003**. 177-188

³² U.S Patent 3,808,300. *Process for the Preparation of Closed-Cellular Shaped Products of Olefin Polymers Using a Mixture of Citric Acid Salt and a Carbonate or Bicarbonate as the Nucleating Agent*. Japan Gas-Chemical Company, Inc. **1974**

³³ Thomas Mergenhagen. *Chemical Foaming of Thermoplastics*. 10th International Conference of Foams Processing & Technology FOAMS 2012 papers. Society of Plastics Engineers SPE. Spain. **2012**

³⁴ Jennifer Markarian. *Cost saving opportunities push foaming agents forward*. *Plastics Additives & Compounding*. September/October, **2006**. 22-25

³⁵ Karen Wood. *Microspheres: Fillers filled with possibilities*. *Composites World* April, **2008**

³⁶ Magnus Jonsson, Ove Nordin, Eva Malmström, Claes Hammer. *Suspension polymerization of thermally expandable core/shell particles*. *Polymer* 47:3315, **2006**

³⁷ Yasuhiro Kawaguchi, Daichi Ito, Yoshiyuki Kosaka, Masazumi Okudo, Takeshi Nakachi, Hiroshi Kake, Jae Kyung Kim, Haruo Shikuma, Masahiro Ohshima. *Thermally Expandable Microcapsules for Polymer Foaming—Relationship Between Expandability and Viscoelasticity*. *Polymer Engineering and Science* 50:835, **2010**

- ³⁸ Kevin P. Menard. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. CRC Press LLC. USA. **1999**. 56-59
- ³⁹ Yasuhiro Kawaguchi, Tsutomu Oishi. *Synthesis and Properties of Thermoplastic Expandable Microspheres: The Relation between crosslinking Density and Expandable Property*. *Journal of Applied Polymer Science* 93:505, **2004**
- ⁴⁰ U.S Patent 3615972. *Expansible thermoplastic polymer particles containing volatile fluid foaming agent and method of foaming the same*. The Dow Chemical Company, **1971**
- ⁴¹ AkzoNobel “Expancel Microspheres”. En línea. Disponible en www.akzonobel.com/expancel/products. Consultado: Octubre **2012**
- ⁴² Sekisui “Advancell Functional Microspheres”. En línea. Disponible en www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/advancell. Consultado: Octubre **2012**
- ⁴³ Lena Jönsson, Klaus-Rüdiger Roskoth. *Efficiency Comparison: Microspheres – a Universal, Effective Blowing Agent*. *Kunststoffe international* 07:40, **2003**
- ⁴⁴ Yasuhiro Kawaguchi, Yosuke Itamura, Kenjiro Onimura, Tsutomu Oishi. *Effects of the Chemical Structure on the Heat Resistance of Thermoplastic Expandable Microspheres*. *Journal of Applied Polymer Science* 96:1306, **2005**
- ⁴⁵ Magnus Jonsson, Ove Nordin, Eva Malmström. *Increased Onset Temperature of Expansion in Thermally Expandable Microspheres through Combination of Crosslinking agents*. *Journal of Applied Polymer Science* 121:369, **2011**
- ⁴⁶ U.S Patent 3615972. *Expansible thermoplastic polymer particles containing volatile fluid foaming agent and method of foaming the same*. The Dow Chemical Company, **1971**
- ⁴⁷ U.S Patent 0203756 A1. *Microspheres*. Akzo Nobel N.V, **2011**
- ⁴⁸ Marino Xanthos. *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH. Germany. **2005**. 381-386
-

- ⁴⁹ Benjamin H. Rutz, John C. Berg. *A review of the feasibility of lightening structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties Fillers for Plastics*. Advances in Colloid and Interface Science 160:56, **2010**
- ⁵⁰ Bibin John, C.P. Reghunadhan Nair. *Update on Syntactic Foams*. Smithers Rapra. UK. **2010**. 1-22
- ⁵¹ D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley. Mexico. **2010**. 1-20
- ⁵² D.E. Coleman, D. Montgomery. *A Systematic Approach to Planning for a Designed Industrial Experiment*. Technometrics 35:1, **1993**
- ⁵³ L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C- Wikström, S.Wold. *Designs of Experiments. Principles and Applications*. Umetrics Academy. Sweden. **2008**. 1-52
- ⁵⁴ Roy R.K. *Design of Experiments using The Taguchi approach: 16 steps to product and process Improvement*. John Wiley & Sons, Inc. USA. **2001**
- ⁵⁵ American Supplier Institute. *El Poder de Seis Sigma*. En línea. Disponible en <http://www.asispain.com/articulos.php>. Consultado en: **2007**
- ⁵⁶ Nist/Sematech. *e-Handbook of Statistical Methods*. En línea. Disponible en <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>. Consultado: Enero **2013**
- ⁵⁷ Babur Ozcelik. *Optimization of injection parameters for mechanical properties of specimens with weld line of polypropylene using Taguchi method*. International Communications in Heat and Mass Transfer 38:1067, **2011**
- ⁵⁸ Elzbieta Bociaga, Pawel Palutkiewicz. *The Influence of Injection Molding Parameters and Blowing Agent Addition on Selected Properties, Surface State, and Structure of HDPE Parts*. Polymer Engineering and Science 53:780, **2013**
- ⁵⁹ Shahrul Kamaruddin, Zahid Akhtar Khan, S. H. Foong. *Quality characteristic improvement of an injection moulding product made from blends plastic by optimizing the injection moulding parameters using Taguchi method*. International Journal of Plastics Technology 14:152, **2010**
-

Capítulo

3

MATERIALES Y TECNICAS EXPERIMENTALES

Si se desea conseguir un sistema óptimo de espumado de *Polipropileno* por moldeo por inyección para aplicaciones en automoción, es necesario identificar, seleccionar y evaluar cada uno de sus componentes iniciales y del material obtenido posterior al moldeo. En este capítulo se presentan las características principales de los materiales que componen los diferentes sistemas de espumado. Finalmente, se describen las técnicas usadas para la caracterización realizada a los polímeros y aditivos utilizados, entre otros. Además, se indican aquellos aspectos de carácter experimental relacionados con la fabricación de placas y probetas, junto con las técnicas utilizadas para su caracterización, que permitirán establecer la relación estructura-propiedades de los materiales obtenidos en cada uno de los sistemas de espumado.

Contenido

3.1 Materiales	55
3.1.1 Polímeros	56
3.1.2 Aditivos	57
3.2 Procedimiento Experimental	58
3.2.1 Extrusión del Master de Microesferas Huecas de Vidrio	58
3.2.2 Selección y preparación de los sistemas de Espumado	60
3.2.3 Espumado por Inyección convencional.	61
3.2.4 Preparación de Probetas.	64
3.3 Técnicas de Caracterización	66
3.3.1 Análisis Térmico	66
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	66
Técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA)	67
Análisis Termogravimétrico (TGA)	68
Temperatura de Deflexión bajo Carga (HDT)	68
3.3.2 Análisis Ópticos y Espectroscópicos	69
Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)	69
Microscopía Óptica (OM)	69
Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	70
3.3.3 Análisis Mecánico	70
Propiedades en Flexión	70
Propiedades en Tracción	71
Impacto Charpy	71
Impacto multiaxial instrumentado – Puncture test	72
3.3.4 Otros Análisis	72
Densidad	72
Reometría Dinámica	73
Reometría Capilar	73
3.4 Referencias bibliográficas	74

3.1 MATERIALES

A la hora de seleccionar el polipropileno base de este estudio, se consideró un material que cumpliera con las propiedades específicas que se necesitan para su aplicación final en piezas de interior de automoción, que luego fue caracterizado para estimar su comportamiento ante el

proceso de espumado bajo moldeo por inyección. Otra base polimérica seleccionada fue un material de alta resistencia en fundido disponible a nivel comercial. Adicionalmente, se usó un polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico como agente compatibilizante en las ocasiones en que se usaron las microesferas huecas de vidrio como refuerzo ligero.

Por otra parte, la incorporación de aditivos fue necesaria para completar los diferentes sistemas de espumado planteados en el estudio, que se diferencian como espumantes químicos, microesferas expandibles de plástico y microesferas de vidrio.

3.1.1 Polímeros

El material polimérico base es un copolímero de polipropileno que combina alta rigidez y buena resistencia al impacto, con distribución estrecha de pesos moleculares, usado en aplicaciones de interior en automoción. Por otro lado, se utilizó un polipropileno homopolímero de ramificaciones largas de nombre comercial *Daploy™ WB130HMS* producido por *Borealis AG* y que tiene una alta resistencia en fundido.¹ A efectos de este estudio, estos materiales se denominarán como *PP* y *HMS PP*, respectivamente. Algunas de sus características principales se presentan en la *tabla 3.1*.

Tabla 3.1. Especificaciones técnicas de los diferentes polipropilenos.¹

Material	MFI ^a (g/10min)	Densidad ^b (g/cm ³)	Módulo Flexión ^c (MPa)	Módulo Tracción ^d (MPa)
PP	15	0,905	1290	-
HMS PP	2	-	-	2000

^a Norma ISO1133 (230°C/2,16kg) ^b Norma ISO1183

^c Norma ASTM D790 ^d Norma ISO527-2

Por otro lado, un polipropileno homopolímero con injertos de Anhídrido Maleico (*AM*) de nombre comercial *Polybond 3200* producido por *Chemtura* se utilizó como agente compatibilizante, y se identificó como *PP-f-AM*.² Las características principales de este material se presentan en la *tabla 3.2*.

Tabla 3.2. Especificaciones técnicas del PP modificado con Anhídrido Maleico.²

Material	MFI ^a (g/10min)	Densidad ^b (g/cm ³)	Nivel de Injerto de AM (% en peso)
PP-f-AM	115	0,91	1

^a Norma ASTM D1238 (190°C/2,16kg) ^b Norma ASTM D792

3.1.2 Aditivos

Espumantes Químicos

Inicialmente, de una gama de espumantes químicos que existen en el mercado y luego de un balance de disponibilidad y costes, se seleccionaron, evaluaron y caracterizaron dos espumantes químicos endotérmicos comerciales. A partir de esta información se procedió a elegir el más idóneo a ser usado en los diferentes sistemas de espumado planteados, como se expondrá en el *Capítulo 4*. Ambos espumantes vienen en presentación de *masterbatch* o *concentrado*, el primero de ellos posee alrededor de 70% de componente espumante y lleva por nombre comercial *OnCap™ BA UN 8949* distribuido por *Polyone Corporation*; el segundo posee menor cantidad, tan solo un 40% de espumante, de nombre comercial *Hydrocerol CF40E* y es distribuido por *Clariant*. Una vez seleccionado el espumante químico se le denominó con sus siglas abreviadas (EQ).

Microesferas expandibles de plástico

Al igual que para los espumantes químicos, se seleccionaron dos tipos de microesferas expandibles de plástico con la intención de obtener un agente espumante alternativo para los diferentes sistemas de espumado evaluados. Para conseguir discriminar entre las opciones de microesferas disponibles comercialmente, se realizó un análisis previo y evaluación de su desempeño como agente espumante de dos grados comerciales de microesferas en su presentación original (polvo), como se indicará en el *Capítulo 4*. Entre las opciones evaluadas se seleccionaron las microesferas de nombre comercial *Expancel 930 DU 120* de *AkzoNobel NV* y las microesferas de nombre comercial *Advancell EM501* y su equivalente en *masterbatch Advancell P501M1* de *Sekisui Chemical*. El tipo de

microesferas expandibles de plástico seleccionadas finalmente para los sistemas planteados se denominaron como *MEP*.

Microesferas huecas de vidrio

En relación a las microesferas huecas de vidrio, se buscaba un grado comercial que cumpliera con una densidad baja y una alta resistencia al colapso para garantizar la integridad de las partículas durante el procesado. Entre las opciones disponibles en el mercado, se consideró que las microesferas de nombre comercial *iM30K* de *3M™* eran las más indicadas para utilizarlas como carga ligera y elemento modificante en los diferentes sistemas de espumado. Este aditivo se identificó como *MEV* para efectos de este trabajo. Las principales características de las microesferas seleccionadas se presentan en la *tabla 3.3*.

Tabla 3.3. Propiedades físicas típicas para el tipo de microesferas de vidrio seleccionado.³

Material	Resistencia al Colapso (bar)	Densidad real (g/cm ³)	Diámetro medio (μm)	Tipo de Partículas
MEV	1930	0,60	18	polvo

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Extrusión del Master de Microesferas Huecas de Vidrio

Originalmente, las microesferas huecas de vidrio son distribuidas comercialmente en polvo. Para su incorporación en el material polimérico se hizo necesaria la fabricación de un masterbatch. El masterbatch de microesferas huecas de vidrio se obtuvo en una extrusora *doble husillo corrotante* modelo *Micro 27GL* de *Leistritz*, con una configuración engranada de husillos estándar y una relación *L/D* de 36, dos tolvas de alimentación y apertura de desgasificación con posibilidad de aplicar vacío (*ver figura 3.1*). Se partió de una mezcla física de un 88% de *PP* y 2% de *PP-f-AM* añadida a la tolva principal; y un 10% de *MEV* incorporadas en la segunda tolva (*zona 3*). Para conseguir realizar el masterbatch más adecuado se partió de la información recopilada de mezclas similares⁴ y de la experiencia del grupo de investigación en la

elaboración de compuestos de base polimérica^{5,6}, con la idea de mantener la integridad de las microesferas huecas de vidrio y conseguir la mejor distribución de estas partículas en el polímero fundido.

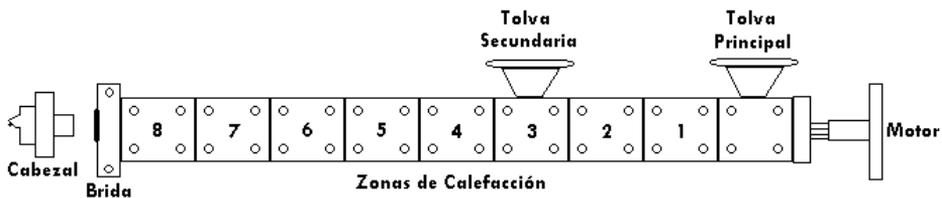


Figura 3.1. Imagen real (superior) y esquema (inferior) de la extrusora doble husillo empleada para la preparación del masterbatch de MEV.

En la *tabla 3.4* se presentan los principales parámetros de procesamiento utilizados en la preparación del masterbatch de MEV.

Tabla 3.4. Principales parámetros de extrusión del masterbatch de MEV.

Velocidad de rodar (rpm)	Perfil de Temperatura (°C)	Caudal total (kg/h)
60	190 ^A – 210 ^B	6

^A Zona 1 - ^B Zonas 2-8, brida y cabezal

Una vez obtenido el masterbatch de MEV y con el uso de las técnicas adecuadas de caracterización, se verificó la cantidad real de microesferas de vidrio MEV añadidas sobre el PP y se evaluó la

integridad de las microesferas de vidrio en el masterbatch, además de sus principales características, como se explicará más adelante.

3.2.2 Selección y preparación de los sistemas de Espumado

Para elaborar un estudio detallado del efecto de las variables de procesado sobre el espumado del *PP* en moldeo por inyección, se establecieron diferentes sistemas de espumado, distinguidos por dos elementos importantes: el *elemento espumante* y el *elemento modificante*.

El objetivo que se persigue con el *elemento espumante* está relacionado con la reducción de densidad en el material base luego del moldeo por inyección, con el menor efecto sobre el desempeño mecánico del material final. Para ello se consideraron dos elementos espumantes, que son el espumante químico *EQ* y las microesferas expandibles de plástico *MEP*, seleccionados en una fase previa del estudio. Por otra parte, el objetivo principal del *elemento modificante* es contribuir a las propiedades finales del material obtenido sin afectar en gran medida la reducción de densidad alcanzada luego del moldeo, bien por influir a nivel estructural al material base, como ocurre con el *HMS PP*, o por sus características de carga reforzante como sucede con las *MEV*. A partir de la combinación de los 2 elementos espumantes y los 2 elementos modificantes, se diseñaron 4 *sistemas de espumado* diferentes, siguiendo el esquema presentado en la *figura 3.2*.

Dichos sistemas fueron evaluados posteriormente para conseguir las condiciones óptimas de procesado bajo una metodología secuencial basada en *diseño de experimentos*, mediante el software estadístico de nombre comercial *MINITAB® 16*, como se explicará en detalle en los *Capítulos 5 y 6*. En esta fase del estudio se abordó la *exploración* y la *optimización* de todos los sistemas, como se indicó en el *Capítulo 2*, relacionado con el efecto de las variables involucradas en el espumado del *PP* mediante moldeo por inyección, sobre las propiedades contempladas (*módulo en flexión y densidad*), con el objetivo de conseguir

un material que combine un comportamiento de flexión específico similar o superior al material sin espumar, con la mayor reducción en densidad posible.

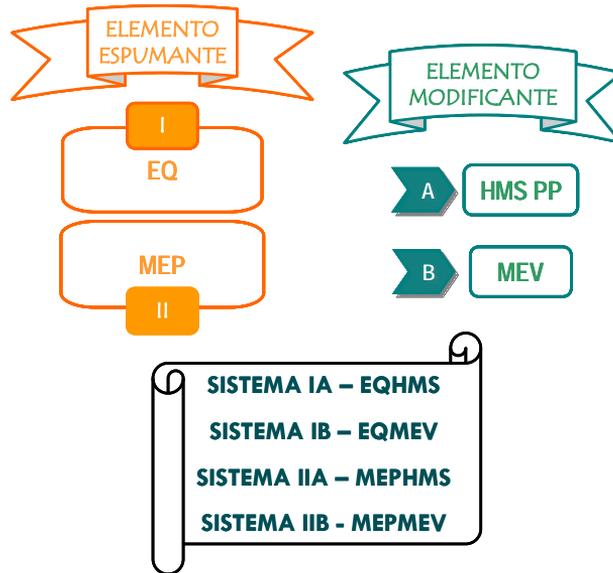


Figura 3.2. Sistemas de Espumado estudiados mediante diseño de experimentos.

3.2.3 Espumado por Inyección convencional

Para llevar a cabo el estudio de cada uno de los sistemas mediante diseño de experimentos, se consideraron diferentes variables o parámetros de moldeo por inyección convencional.⁷ Entre los parámetros considerados se encuentran:

- ❖ Temperatura de masa fundida (T_m), temperatura del material polimérico fundido justo antes de su inyección en el molde, que está relacionada con el rango de temperaturas que permiten obtener una fluidez favorable del material para procesarlo. En la máquina de inyección se suele fijar un perfil de temperaturas que desemboca en una temperatura de masa determinada.

- ❖ Temperatura de molde (T_{md}), temperatura a la cual se colocan las paredes del molde, incluyendo la cavidad o cavidades, que viene determinada por el material utilizado, el espesor de la pieza y las

características deseadas en el material final. Generalmente se hace pasar agua con un caudal variable por canales mecanizados en el molde (canales de enfriamiento), y la eficiencia en la disipación de calor está relacionada estrechamente con la turbulencia que se genera en el flujo. En este caso, el control de la temperatura del molde se efectuó mediante el uso de un atemperador.

- ❖ Velocidad de Inyección (V_{iny}), velocidad de desplazamiento axial del husillo cuando se transfiere la cantidad del material necesaria para el llenado adecuado de la cavidad o cavidades. Este parámetro tiene una estrecha relación con la presión de inyección, presión a la cual es sometido el material durante el llenado del molde.

- ❖ Velocidad de rodar (V_r), es el número de revoluciones por minuto con que gira el husillo de la máquina de inyección durante la plastificación del material, de forma que se llene de material fundido el reservorio ubicado al final del barril de la máquina, donde se mantiene en fundido la cantidad de material que será inyectado en el siguiente ciclo. Es una de las variables que afecta a la velocidad y calidad de plastificación del mismo.

- ❖ Contrapresión (BP), presión que se opone al libre flujo del material fundido y que incrementa el mezclado y homogeneizado del material a inyectar. Ésta se promueve con la resistencia al movimiento hacia atrás del husillo durante la preparación de una nueva cantidad de material en fundido a inyectar. La presión es ejecutada sobre el husillo mientras se alimenta material en el reservorio (zona delantera).

- ❖ Presión sostenida o de compactación (HP), presión ejercida por el husillo sobre el material, una vez llenada la cavidad o cavidades del molde hasta alcanzar la solidificación de las diferentes entradas. Controla la compactación del material y la contracción final de las piezas moldeadas.

❖ Recorrido de dosificación o “*shot size*”, corresponde a la cantidad de material a plastificar en cada ciclo de inyección. Se incluye la cantidad necesaria para realizar la inyección y alrededor de un 10% adicional de material que conformaría el *cojín* o “*melt cushion*”, porción del recorrido que contribuiría con una mejor transmisión de presión al material durante la fase de compactación hasta que solidifique.

Adicionalmente, se consideraron todos los tiempos involucrados durante el proceso de inyección, donde destacan el tiempo de enfriamiento (t_{enf}) y el tiempo de compactación (t_{HP}), relacionados con el tiempo necesario para que ocurra el enfriamiento del material en el molde y el tiempo de duración de la presión de compactación, respectivamente.

El moldeo por inyección se llevó a cabo en una máquina de inyección Modelo KM 200-700/90CZ de Krauss Maffei, con la incorporación de una boquilla obturada (*shutt off nozzle*), que reducía el goteo y escape del material de la sección de plastificación durante la etapa posterior a la inyección. Las principales características de la máquina utilizada se presentan en la *tabla 3.5*.

Tabla 3.5. Características principales de la máquina de inyección KM 200-700/90CZ.

Capacidad de Trabajo ^A	Fuerza de Cierre Máxima (kN)	Diámetro del Husillo (mm)	Presión de Inyección máxima (bar)
700	2000	50	1892

^A Designación internacional de magnitudes, calculada a partir de la multiplicación de la carrera máx. (cm³) y presión máx. Inyección (bar) dividido por 1000.

El moldeo por inyección llevado a cabo en este trabajo, aparte de incluir el uso de una boquilla obturada, tiene leves diferencias en relación al procedimiento tradicional durante el moldeo por inyección convencional. Para los diferentes sistemas de espumado se partió del mezclado físico de los elementos de cada sistema (elementos espumantes y modificantes) y se realizó un llenado parcial de la cavidad con el material fundido durante la inyección, de forma que por la expansión del espumante se consiguiera el llenado total de la cavidad. Por tanto, en este caso en particular, no fue necesario incluir la presión de compactación

(HP) ni el tiempo de compactación (t_{HP}), ya que la función de estos parámetros fue cubierta por la acción del espumante sobre el material dentro de la cavidad. En la *figura 3.3* se presenta un diagrama general del proceso ejecutado en esta investigación.

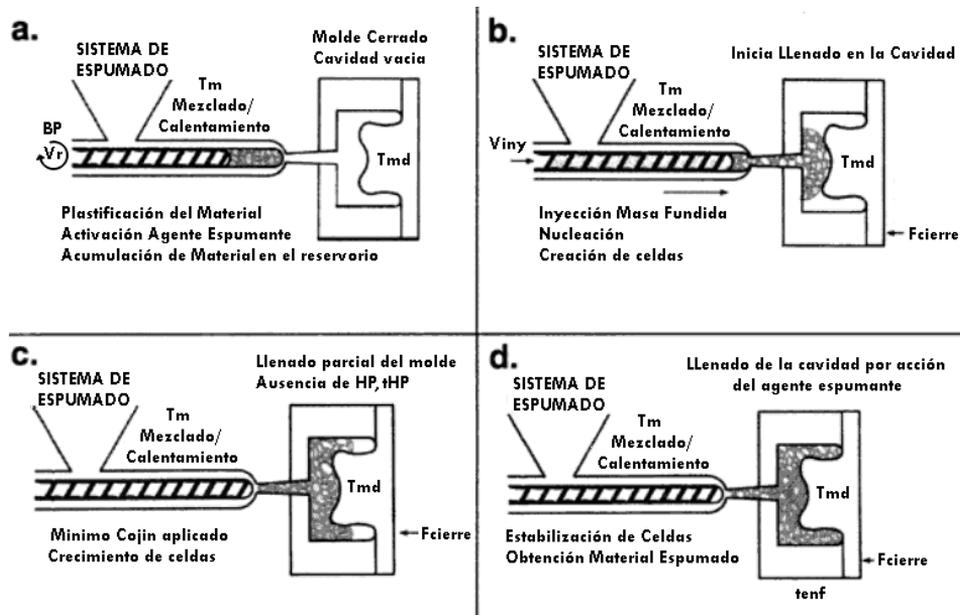


Figura 3.3. Diagrama del espumado mediante moldeo por inyección realizado. (Modificado ref.8)

3.2.4 Preparación de Probetas

Una vez identificado y definido el procedimiento a ejecutar y las variables de proceso a evaluar para cada sistema de espumado, se procedió al moldeo por inyección de placas de $166\text{mm} \times 120\text{mm}$ y $2,5\text{mm}$ de espesor. Se estableció este espesor fijo como predeterminado por tratarse del espesor nominal estándar utilizado en la mayoría de piezas interiores de automoción. Para ello se usó un molde de dos cavidades con entrada submarina y canales fríos (ver *figura 3.4*). En una etapa posterior a la inyección de las placas se procedió a evaluar la mejor configuración para el mecanizado de las probetas, de manera que pudiese servir para la comparación entre los experimentos definidos en cada diseño de experimentos.

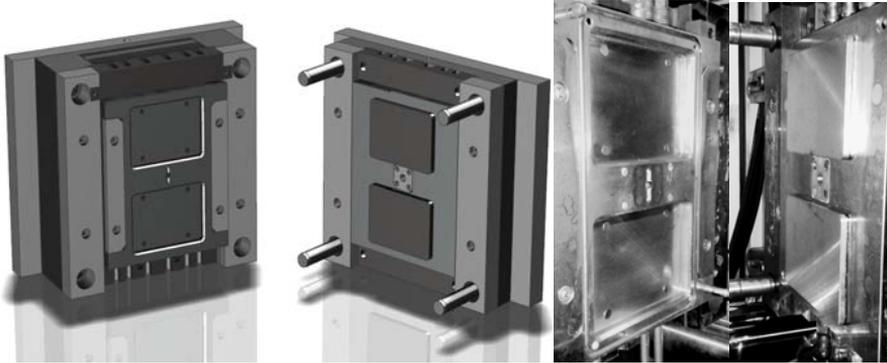


Figura 3.4. Imágenes de CAD (Izquierda) y reales (derecha) del molde usado en inyección, donde las cavidades (placas) quedan colocadas en la placa móvil del molde.

La disposición de las probetas en las placas se determinó mediante un estudio preliminar realizado a las placas de menor densidad (*condición crítica*) obtenidas en cada sistema, enfocado en el análisis del módulo de flexión y la densidad, de lo que se obtuvo la configuración de probetas presentada en el esquema de la *figura 3.5*. Debido a que existe una distribución de tamaños de celdas y espesores de pared en las placas inherentes al proceso, esta distribución de probetas permite caracterizar ambas propiedades (*módulo de flexión y densidad*) en la situación más crítica, tal que se pueda descartar efectos diferentes a los producidos por las variables de proceso en sí, para todos los experimentos realizados.

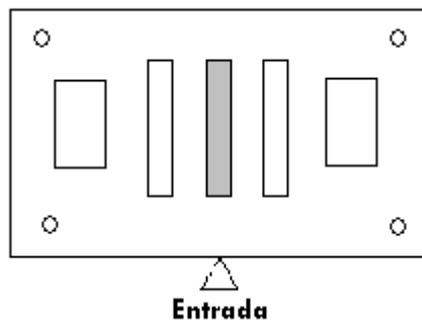


Figura 3.5. Configuración de probetas en las placas, en los extremos se ubicaron las probetas para la determinación del módulo flexión, y a partir de la probeta sombreada se determinó la densidad media de la placa.

A continuación se detallan las especificaciones para los diferentes ensayos de caracterización realizados en este trabajo, distinguidos por análisis térmico, análisis ópticos y espectroscópicos, análisis mecánico y otros análisis.

3.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION

Para la caracterización de los materiales poliméricos (*PP*, *HMS PP*), del masterbatch de *PP* con *MEV*, de las placas espumadas de los diferentes sistemas y de las placas seleccionadas para el estudio de la relación estructura-propiedades, se utilizaron diferentes técnicas experimentales descritas a continuación. Es importante señalar que muchas de las propiedades de los materiales espumados se encuentran evaluadas bajo los estándares existentes para materiales sólidos, debido a que uno de los fines principales de la investigación está centrado en la sustitución de materiales sólidos de uso actual en piezas interiores de la industria de la automoción con estos materiales espumados.

3.3.1 Análisis Térmico

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (*DSC*) se utilizó para identificar las diferentes transiciones térmicas de los polímeros usados y cuantificar la energía de cada una de ellas cuando es sometido el material a un protocolo de calentamiento. De aquí se determinaron las temperaturas de fusión (T_f) y de cristalización (T_c), el porcentaje de cristalinidad ($\%X_c$) y la entalpía de fusión (ΔH_f). El equipo utilizado fue un calorímetro marca *Mettler Toledo*, modelo *DSC821e* acoplado a un ordenador con *STARe Software (Mettler Toledo STARe Thermal Analysis System)*. Se usó una entalpía de fusión para el *PP* de 207 J/g .

Los ensayos se realizaron en una atmósfera inerte, bajo un flujo de nitrógeno de 200 ml/min y con una velocidad de calentamiento de 20°C/min en un rango de temperatura de 25 a 230°C . Luego se mantuvo en 230°C durante cinco minutos para eliminar la historia térmica de la muestra. Seguidamente se realizó el enfriamiento controlado hasta 25°C y un segundo calentamiento hasta 230°C a la misma velocidad. De esta manera se podía reportar los resultados del segundo barrido.

En el caso de los espumantes químicos evaluados, el *DSC* se usó para la determinación de las principales endotermas en calentamiento correspondientes a la base polimérica (*carrier*) y las transiciones asociadas a la generación de los gases liberados de ambos espumantes. También se diseñó un protocolo de calentamiento para determinar el comportamiento a temperatura constante (*isoterma*) para ambos espumantes. Para ello, se sometió la muestra a un ciclo que partía de 25°C hasta 130 °C a 40 °C/*min*. Inmediatamente, se llevó la muestra a 220°C durante 15 minutos, en atmósfera inerte. En este caso se determinaron los siguientes tiempos: tiempo de descomposición promedio (t_1), medido desde el inicio hasta el final de la endoterma y el tiempo de descomposición máximo (t_2), medido desde el inicio de la endoterma hasta la recuperación de la línea base.

Técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA)

Esta técnica permite la obtención de resultados cualitativos de la distribución de las cadenas ramificadas, ya que es posible caracterizar materiales cuya cristalización ocurre en un amplio rango de temperaturas.

El principio de la técnica es similar al aplicado en el *DSC*; la diferencia radica en que las muestras son sometidas a ciclos que poseen barridos de calentamiento, pasos isotérmicos y barridos de enfriamiento, para finalmente realizar un barrido total de fusión. Estos ciclos permiten la segregación fundido/fundido y fundido/sólido que promueven procesos de auto nucleación, cristalización y recocido que podrá ser visualizado en las endotermas.^{9,10,11}

Una vez analizados los ensayos previos de *DSC* para cada material polimérico, se determinaron los parámetros del ensayo de SSA. Las curvas de SSA han servido para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la cantidad de ramificaciones y su distribución en el caso del HMS PP en comparación con el PP. El ensayo fue realizado en el mismo equipo para *DSC* y con el mismo software.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se puede utilizar para estudiar alteraciones másicas asociadas con cambios físicos y químicos de la muestra cuando es sometida a un protocolo de calentamiento. Los ensayos se realizan bajo una atmósfera controlada y se registra la masa en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento.

Esta técnica se usó para la determinación de la cantidad final de MEV añadida en el masterbatch preparado, material inorgánico que suele permanecer intacto luego de superada la temperatura de descomposición del PP usado como base. El TGA se llevó a cabo en un equipo *Mettler Toledo TGA-DSC1* equipado con un sistema automático de control y una terminal de adquisición y tratamiento de datos. El protocolo utilizado fue un barrido de temperaturas desde 50°C hasta 850°C bajo atmósfera inerte (nitrógeno) y a una velocidad de 20°C/min.

El ensayo de TGA también ha permitido evaluar las temperaturas de descomposición media de los espumantes químicos. Para ello se realizó el calentamiento desde 25 °C hasta 900 °C a 20 °C/min en atmósfera inerte en un equipo *Mettler Toledo TGA 851e*.

Temperatura de Deflexión bajo Carga (HDT)

Este ensayo se ha utilizado para realizar un estudio comparativo de la temperatura a la cual el material sometido a un esfuerzo mecánico fijado alcanza una determinada deformación. En el caso de estudio, esta técnica se aplicó sólo para comparar los materiales espumados, debido a que las probetas utilizadas se encuentran fuera del estándar correspondiente, por tanto, se diseñó un protocolo de ensayo acorde a las necesidades del estudio.

El equipo utilizado fue un *CEAST modelo HDT-3 VICAT P/N 6911/000*, que permite realizar el ensayo con tres probetas en un baño de aceite de silicona a una temperatura inicial de 30°C y calentadas a

2°C/min, mientras se aplica una carga igual para todos los casos de 0,657N y una distancia entre apoyos de 64mm, asociado a un esfuerzo aproximado de 1MPa para el espesor de probeta trabajado. El equipo registra la temperatura a la cual se produce una deformación en flexión de 0,2%.

3.3.2 Análisis Ópticos y Espectroscópicos

Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

El uso de esta técnica permite identificar las vibraciones moleculares a través de la absorción de radiación infrarroja por la muestra; como el equipo utilizado cuenta con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), se puede realizar el análisis de muestras en diversas presentaciones (polvo, gránulos, probetas, etc). El objetivo principal del análisis espectroscópico mediante FTIR-ATR es identificar las especies presentes en los diferentes elementos espumantes utilizados. Para ello, se utilizó un espectrómetro FTIR marca Bruker, modelo Vertex 70 y un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). El espectro fue realizado desde 600cm^{-1} a 4000cm^{-1} para todas las muestras.

Microscopía Óptica (OM)

La microscopía óptica (OM) o de luz clásica permite obtener imágenes de muestras haciendo pasar una fuente de luz visible (difractada, reflejada o refractada en el sujeto de estudio) a través de lentes ópticos simples o múltiples, para lograr una vista ampliada de la muestra.¹²

Una de las aplicaciones de la microscopía óptica en este trabajo vino determinada por el seguimiento del comportamiento de los dos tipos de microesferas expandibles de plástico estudiadas con la temperatura, y así, poder estimar visualmente parámetros importantes como la temperatura de inicio de la expansión (T_{inicio}) y la temperatura mínima cuando inicia la contracción o colapso (T_{colapso}). Para ello se capturó un video del crecimiento de los dos tipos de microesferas en polvo con la

temperatura, a partir de una temperatura de 140°C hasta 230°C y a una velocidad de calentamiento igual a 10°C/min sobre una pletina de calentamiento marca *Linkam TH600* acoplada a un sistema de control *Linkam TMS93*. El seguimiento de las imágenes se hizo mediante un software de adquisición de imágenes *Omnimet Enterprise Versión 4.0* acoplado a un microscopio óptico marca *Olympus modelo BX60M*. Por otro lado, el análisis de las imágenes instantáneas permitió estimar el diámetro medio inicial de las microesferas ($\langle D \rangle_{\text{inicio}}$), el diámetro medio alcanzado a la T_{colapso} ($\langle D \rangle_{\text{colapso}}$) y el diámetro máximo alcanzado ($D_{\text{máximo}}$) para cada tipo de microesferas expandibles de plástico.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) tiene una gran profundidad de campo, lo que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Mediante esta técnica se obtienen imágenes de alta resolución, proporcionando información acerca de la morfología de la muestra.¹² En este caso, el SEM se ha empleado para obtener información sobre la morfología alcanzada en los materiales espumados (tamaño de celdas, densidad de celdas, tipos de celdas y espesor de pared) y para observar la integridad de las microesferas una vez preparado el masterbatch de MEV.

Para la obtención de las microfotografías de SEM fue necesario recubrir los materiales mediante una capa fina de oro para hacer conductor al material. Estas han sido tomadas en un microscopio electrónico marca *Hitachi S3400N II*. En todas las microfotografías se ha empleado un voltaje de aceleración de 5kV y 10kV, y rangos de magnificación entre 55 y 700x.

3.3.3 Análisis Mecánico

Propiedades en Flexión

Entre las propiedades mecánicas consideradas para evaluar el comportamiento de los materiales empleados para piezas internas de

automoción, se encuentran las propiedades en flexión. La principal propiedad en flexión determinada y base del análisis de los diferentes diseños de experimentos, fue el *módulo en flexión*. Para determinar el módulo de flexión se realizó un ensayo de flexión en 3 puntos a una velocidad de 1 mm/min en una máquina de ensayos universales *Instron* de doble columna modelo 3365 con una celda de carga de 500 N y basados en la norma *ISO 178*.¹³ El ensayo se realizó a un mínimo de 6 probetas rectangulares de $50\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ por referencia analizada, mecanizadas de las placas espumadas de aproximadamente $2,5\text{ mm}$ de espesor. La adquisición de los datos y la determinación del módulo se hicieron utilizando el software *Bluehill 3* de *Instron*.

Propiedades en Tracción

Aunque durante el estudio secuencial basado en diseño de experimentos no se contemplan, las propiedades en tracción fueron otras de las propiedades mecánicas analizadas, con el objetivo de completar el pliego de propiedades necesarias para los materiales espumados con miras a la aplicación final seleccionada. Los ensayos de tracción se realizaron en la máquina de ensayos universales utilizada para el ensayo de flexión, acoplada con unas mordazas de cuña.

Se realizó un ensayo en tensión para determinar el esfuerzo de tensión a la rotura (σ_r) a una velocidad de 50 mm/min para un mínimo de 7 probetas del tipo *1BA* por referencia, mecanizadas a partir de las placas espumadas de $2,5\text{ mm}$. Para ello se utilizó la máquina de ensayos universales anterior y se siguieron las indicaciones de la norma *ISO 527*.^{14,15}

Impacto Charpy

Otra propiedad importante para determinar el desempeño mecánico de piezas es la energía de absorción al impacto. El ensayo de *impacto Charpy* seleccionado permite la configuración de impacto en la cara ancha de la probeta, de manera que se pueda realizar un estudio

comparativo del efecto del cambio de espesor de pared en las probetas con la energía absorbida. Para ello, se realizó el ensayo a un mínimo de 7 probetas rectangulares de 2,5mm de espesor siguiendo las indicaciones presentadas en la norma ISO 179-1.¹⁶ A pesar que la resistencia al impacto es una propiedad importante en muchas piezas usadas en automoción, en la investigación realizada fue descartada del estudio secuencial realizado mediante diseño de experimentos, aunque luego fue considerada para completar el pliego de propiedades necesarias para los materiales espumados en relación a su aplicación final.

Impacto multiaxial instrumentado – Puncture Test

El impacto multiaxial instrumentado o “*puncture test*” se hizo con el objetivo de determinar la energía absorbida en un ensayo de impacto multiaxial a altas velocidades, que se asemeja a las posibles condiciones de trabajo a las que podrían estar sometidos estos materiales en piezas de alto requerimiento de impacto.

En este ensayo normalizado se ha empleado un equipo instrumentado MTS-831 a una velocidad de 4.4 m/s a temperatura ambiente. Tras sujetar la probeta entre dos anillos de anclaje (diámetro interno de 40mm), se impacta con una carga justo en el centro de la probeta, de abajo hacia arriba (diámetro del percutor de 20mm). La curva de fuerza-deflexión para cada probeta se registra y se procesa posteriormente para la obtención de los parámetros deseados (Energía de perforación y fuerza máxima de rotura). A pesar de que durante el ensayo se registra la curva, también es importante la descripción del modo de fallo de las probetas fracturadas, según se describe en la norma ISO 6603-2.¹⁷

3.3.4 Otros Análisis

Densidad

La densidad (o *densidad aparente*) es una de las propiedades importantes a determinar para los materiales espumados obtenidos en

esta investigación, ya que esta propiedad es base fundamental del estudio estadístico realizado mediante diseño de experimentos, y por ende, determinante en la selección de las condiciones óptimas de cada sistema. El valor de densidad se obtuvo a partir del método de desplazamiento de agua establecido en la norma *ISO 1183-1*.¹⁸ Para ello se tomaron muestras de la zona central de las placas espumadas de 2,5mm de espesor y se utilizó la balanza *Mettler Toledo modelo AX205DR*. Se consiguió el valor medio de un mínimo de 3 muestras de 10mmx10mm por referencia.

Reometría Dinámica

El ensayo de reometría dinámica permite establecer el efecto de la estructura en el comportamiento en fundido del material polimérico a bajas velocidades de deformación. En el caso de esta investigación se realizó un ensayo de reometría dinámica a una temperatura fija de 190°C y 220°C, en un rango de frecuencias entre 0,01-10Hz. Para realizar el ensayo se usó un reómetro dinámico marca *HAAKE, modelo RS-600* acoplado a un ordenador con el software *Rheowin 4*. Se utilizó una geometría placa – placa de 35 mm de diámetro y separación entre placas de 1mm. Se ensayaron probetas circulares troqueladas a partir de placas de los materiales poliméricos utilizados, es decir, de *PP* y de *HMS PP*. De este ensayo se recopilaron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad compleja (η^*) en un barrido de frecuencias especificado.

Reometría Capilar

El ensayo de reometría capilar brinda información del comportamiento de los polímeros en fundido en un amplio rango de velocidades de deformación, mediante la determinación de la curva de fluidez. Para ello, los ensayos de reometría capilar de los materiales poliméricos base se realizaron a dos temperaturas 190°C y 220°C, en un reómetro capilar de doble barril *Ceast Rheologic 5000 twin bore*, con capilares de relación de L/D de 30/1 y 10/1, que permiten hacer las

correcciones respectivas (*Corrección de Bagley*)¹⁹ de forma inmediata. Para el control y análisis de cada ensayo se usó el software *CEAST VisualRHEO*, instalado en un ordenador que está acoplado al equipo. Además, se realizó la estimación de la *viscosidad elongacional* (η_e) mediante el método de *Cogswell*²⁰, que permite hacer el cálculo a partir de la caída de presión a la entrada del capilar (ΔP_e) y mediante el uso de las expresiones 10 y 11, con el esfuerzo de corte en la pared (τ_w) y la velocidad de deformación por corte aparente ($\dot{\gamma}_a$) determinados a partir del ensayo de reometría capilar.

$$\eta_e = \frac{3(n+1)\Delta P_e}{8\dot{\epsilon}} \quad (10)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{4\tau_w\dot{\gamma}_a}{3(n+1)\Delta P_e} \quad (11)$$

3.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Polyolefins Data Sheet. Borealis AG. En línea. Disponible en www.borealisgroup.com/e-services/datasheet. Consultado: Enero **2013**

² Polymer Modifiers. Chemtura Corporation. En línea. Disponible en www.chemtura.com. Consultado: Enero **2013**

³ 3M™ Glass Bubbles. En línea. Disponible en http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_EU/EU-EAMD/Home/OurProducts/GlassBubbles. Consultado: Enero **2013**

⁴ U.S Patent 0116942 A1. *Filled Composite*. 3M Innovative Properties Company, **2007**

⁵ R. Gallego, D. García-López, S. López-Quintana, I. Gobernado-Mitre, J. C. Merino, J. M. Pastor. *Influence of Blending Sequence on Micro- and Macrostructure of PA6/mEPDM/EPDMgMA Blends Reinforced with Organoclay*. *Journal of Applied Polymer Science* 109:1556, **2008**

-
- ⁶ D. García-López, I. Gobernado-Mitre, J. C. Merino, J. M. Pastor. *Effect of amount and functionalization grade of PPgMA compatibilization agent in polypropylene/clay nanocomposites*. Polymer Bulletin 59:667, **2007**
- ⁷ Dominick V. Rosato, Donald V. Rosato, Marlene G. Rosato. *Injection Molding Handbook*. Kluwer Academic Publishers. USA. **2000**. 1-220
- ⁸ Jack Avery. *Injection Molding Alternatives: A Guide for Designers and Product Engineers*. Hanser Publishers. Germany. **1998**. 62-80
- ⁹ A. Müller, M. Hernández, M. Arnal, J. Sánchez. *Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization*. Polymer Bulletin 39:465, **1997**
- ¹⁰ P. Starck. *Studies of the Comonomer Distributions in Low Density Polyethylenes Using Temperature Rising Elution Fractionation and Stepwise Crystallization by DSC*. Polymer International 40:111, **1996**
- ¹¹ B. Fillon, J. Wittmann, B. Lotz, A. Thierry. *Self-Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene (α Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry*. Journal of Polymer Science 31:1383, **1993**
- ¹² Linda C. Sawyer, David T. Grubb. *Polymer Microscopy*. Chapman & Hall. UK. **1996**. 17-47
- ¹³ Norma Española UNE-EN-ISO 178. *Determinación de las propiedades de flexión*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **2003**
- ¹⁴ Norma Española UNE-EN-ISO 527-1. *Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **1996**
- ¹⁵ Norma Española UNE-EN-ISO 527-2. *Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **1997**
-

¹⁶ Norma Española UNE-EN-ISO 179-1. *Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **2001**

¹⁷ Norma Española UNE-EN-ISO 6603-2. *Determinación del comportamiento de los plásticos rígidos a la perforación por efecto de un impacto. Parte 2: Ensayo de impacto instrumentado*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **2001**

¹⁸ Norma Española UNE-EN-ISO 1183-1. *Métodos para determinar la densidad de plásticos no celulares. Parte 1: Método de inmersión, método del picnómetro líquido y método de valoración*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **2004**

¹⁹ Dealy J.M, Saucier P.C. *Rheology in plastics quality control*. Carl Hanser Verlag, Germany. **2000**

²⁰ F. N. Cogswell. *Converging flow of polymer melts in extrusion dies*. *Polymer Engineering and Science* 12:64, **1972**

4

En este capítulo se expone la caracterización del material base (*PP*), la selección y evaluación de los *elementos espumantes* utilizados para los diferentes sistemas de estudio. El objetivo que se plantea está relacionado con la selección de alternativas de espumado que puedan ser factibles, competitivas y rentables en el momento de la fabricación de piezas espumadas mediante un proceso de inyección tradicional. Adicionalmente, se presenta la caracterización y evaluación del polipropileno de alta resistencia en fundido (*HMS PP*) y de las microesferas huecas de vidrio (*MEV*) utilizadas en los diferentes sistemas de espumado como *elementos modificantes*, que posteriormente permitirán entender el efecto sobre las características finales de los materiales espumados, obtenidos mediante los parámetros óptimos de procesado.

Contenido

4.1	Caracterización del Material Base	77
4.2	Elementos Espumantes	79
4.2.1	Espumantes Químicos (EQ)	79
	Descripción y Composición	79
	Comportamiento con la Temperatura	82
	Selección del EQ	86
4.2.2	Microesferas expandibles de Plástico (MEP)	87
	Descripción y Composición	87
	Comportamiento con la temperatura	89
	Selección de las MEP	92
4.3	Elementos Modificantes	93
4.3.1	Polipropileno de alta resistencia en Fundido (HMS PP)	93
	Análisis Térmico	94
	Análisis Reológico	96
4.3.2	Microesferas huecas de Vidrio (MEV)	100
	Caracterización General	100
	Evaluación del Masterbatch de MEV	101
4.4	Conclusiones	103
4.5	Referencias bibliográficas	103

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

A la hora de seleccionar el polipropileno (*PP*) base de este estudio, se consideró un material comercial grado inyección que usualmente, por sus propiedades y características, tiene su aplicación final en piezas de interior en automoción, y que, después de caracterizarlo, se estimara un buen comportamiento dentro de los diferentes sistemas de espumado planteados mediante moldeo por inyección.

La caracterización realizada a este material viene dada por su análisis térmico mediante *DSC*. En la *figura 4.1* se muestran los termogramas de enfriamiento y calentamiento para este material. En ambos termogramas se corrobora que el *PP* utilizado es un copolímero

(ver Capítulo 3). Esto se evidencia por la aparición de un pequeño hombro a bajas temperaturas, señalados con una flecha en los termogramas, que está relacionado con las fracciones etilénicas presentes en un *PP* de tipo copolímero, fracciones que brindan una mejor resistencia al impacto al material en relación a un homopolímero.^{1,2} También se puede ver un pico relativamente agudo en la cristalización, que está vinculado con la distribución cristalina estrecha presente en el material.

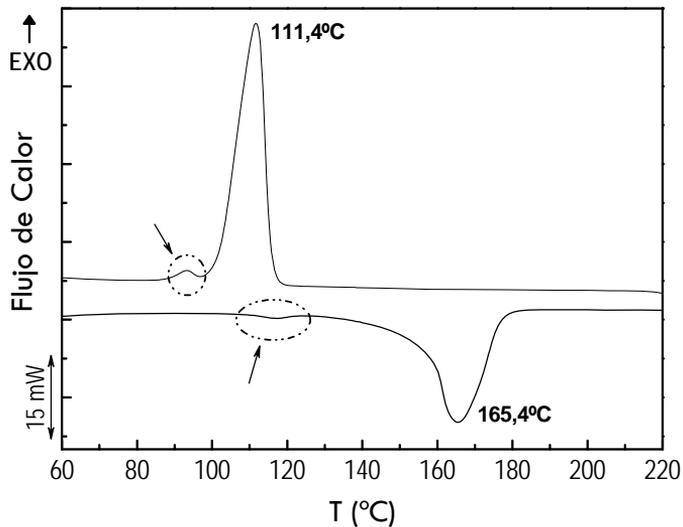


Figura 4.1. Termogramas de calentamiento y enfriamiento obtenidos por DSC para el *PP* base.

Adicionalmente, la fusión del material se inicia una vez superado los 100°C (fracciones etilénicas) hasta conseguir alcanzar la fusión completa a 180°C , con una temperatura de fusión pico de $165,4^{\circ}\text{C}$ y un porcentaje de cristalinidad del $56,3\%$, calculado a partir de su entalpía de fusión ($\Delta H_f = 116,6 \text{ J/g}$).

Sin embargo, con el análisis térmico no es suficiente para conocer como será en detalle su comportamiento ante el espumado. Por tanto, para completar la caracterización del *PP* base se realizó un análisis térmico usando la técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (*SSA*) y un análisis reológico del material, que se presentarán más adelante en la sección 4.3.1.

4.2 ELEMENTOS ESPUMANTES

4.2.1 Espumantes Químicos (EQ)

Actualmente, en el mercado de los agentes químicos de aplicación potencial en el espumado de Polipropileno (PP) bajo moldeo por inyección, existe una diversa gama de espumantes disponibles, comercializados por un gran número de industrias (*Clariant International, Tramaco GmbH, PolyOne Corporation, entre otras*). Entre todas las opciones disponibles, existen dos espumantes químicos endotérmicos de nombre comercial *Hydrocerol CF40E* y *OnCap™ BA UN 8949*, identificados como EQ_a y EQ_b respectivamente, que son apropiados para esta investigación. A partir de los resultados obtenidos, se optará por aquel que mejor permita conseguir los objetivos previstos y se le denominará como espumante químico definitivo (EQ).

Descripción y Composición

Es importante destacar que sólo se consideraron *espumantes químicos endotérmicos* con el objetivo de tener un mejor control de su descomposición durante el procesado. El carácter endotérmico de la reacción de descomposición para estos aditivos, permite controlar la temperatura durante la liberación del gas en el procesado y reduce el tiempo de ciclo. Esto permitiría conseguir un tamaño y distribución de tamaño de celdas más uniforme en el material espumado. Además, para favorecer su incorporación durante el proceso, se consideraron sólo materiales concentrados o en *masterbatch* del espumante en una base termoplástica afín al material usado como base (PP).³

Esto llevó a la selección y evaluación de los espumantes antes descritos y denominados como EQ_a y EQ_b . En primer lugar, se realizó el análisis de la composición de cada concentrado con la identificación de los principales grupos funcionales mediante espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) y posteriormente se completó el análisis con la caracterización térmica (DSC, TGA) de ambos espumantes. Toda esta información

contribuyó a la selección del espumante más conveniente para los diferentes sistemas de espumado planteados en esta investigación, con la premisa de conseguir un espumante de descomposición controlada con la temperatura, con generación y expansión del gas de manera efectiva, durante el espumado del PP mediante moldeo por inyección.

Para identificar los grupos funcionales correspondientes a la base polimérica (*carrier*) y al compuesto químico que genera el gas en los diferentes concentrados, se utilizaron los espectros presentados en la figura 4.2. En general, se observa que los espectros de ambos espumantes tienen bandas cercanas entre sí que varían en intensidad, por tanto se realizó una ampliación a dos intervalos de número de onda importantes (*región I* y *región II*) para hacer un estudio en detalle de los espectros (ver figura 4.3).

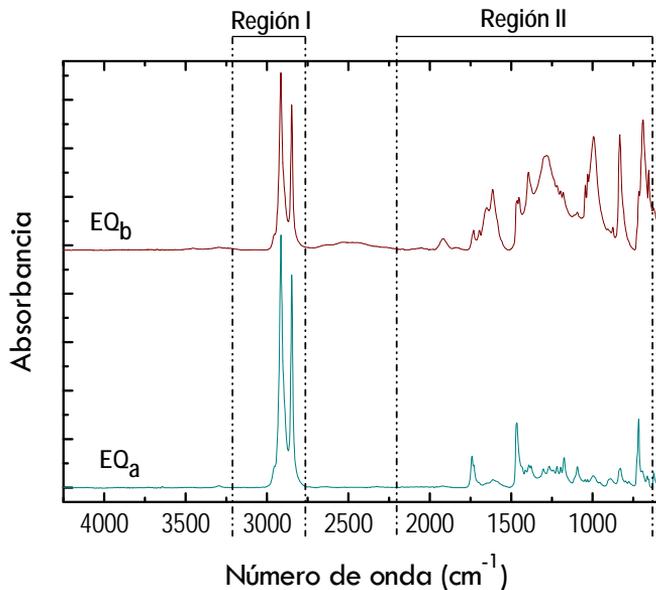


Figura 4.2. Espectros FTIR-ATR para los espumantes químicos analizados: *Hydrocerol CF40E* (EQ_a) y *Oncap BA UN 8949* (EQ_b).

Del análisis de los espectros de ambos espumantes en la *región I*, se identifican las bandas a 2916cm^{-1} y 2848cm^{-1} , que se complementan con las bandas que aparecen a 720cm^{-1} y 1460cm^{-1} de la *región II*; en conjunto son bandas típicas asociadas a un polietileno (PE), material

utilizado como base polimérica del concentrado (*carrier*).⁴ Es interesante acotar que existe un ligero aumento en el valor de la absorbancia de las bandas anteriores para el espumante EQ_a , lo que daría un indicio de una presencia mayor del material polimérico usado como base para este espumante. Sin embargo, más adelante se podrá verificar el contenido del *carrier* mediante el estudio del TGA.

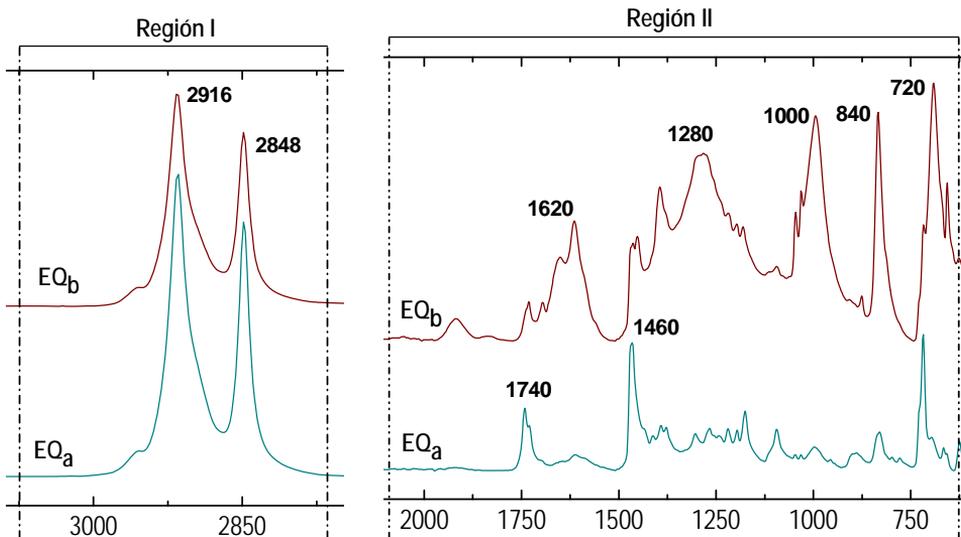


Figura 4.3. Aumento de las regiones I y II de los Espectros FTIR-ATR para EQ_a y EQ_b .

El compuesto químico usado para la generación del gas a partir de cada concentrado, en la mayoría de los masterbatch de espumantes químicos endotérmicos que existen en el mercado, se basa en *bicarbonato de sodio* sólo o combinado con otros compuestos como *ácido cítrico*.⁵ La identificación de este tipo de compuestos mediante FTIR-ATR puede ser compleja, sin embargo, al hacer una comparación entre los espectros de los dos espumantes estudiados, se pueden distinguir algunas bandas diferentes.

En ambos espumantes, se reflejan bandas alrededor de 800cm^{-1} , 1000cm^{-1} y 1600cm^{-1} que se pueden relacionar con la presencia de bicarbonato (HCO_3^-) en ambos concentrados, a pesar que no muestran la misma intensidad de banda. Por otro lado, en el caso del espumante EQ_a se aprecia una banda a 1740cm^{-1} que estaría vinculada con la presencia

del grupo carbonilo (-CO) de un ácido carboxílico, y que no está presente para el caso del espumante EQ_b .⁶ Si se parte del hecho que tanto el bicarbonato de sodio como un ácido carboxílico, entre ellos el ácido cítrico, común para este tipo de espumantes, poseen grupos funcionales similares (-CO,-COH), es importante destacar que en el espectro del espumante EQ_a el grupo -CO identificado a ese número de onda correspondería a un carbonilo de estructuras del tipo (RCOOH), que incluye a compuestos como el ácido cítrico, compuesto presente en este espumante según se ha reportado en la bibliografía.⁵

A partir de esta información, se puede concluir que el espumante EQ_a posee un sistema combinado de espumantes, a pesar de que no es posible asegurar la identificación exacta de estos compuestos. Para ello, habría que recurrir a técnicas como espectroscopía de resonancia magnética nuclear (1H -RMN, ^{13}C -RMN).⁷

Adicionalmente, se consigue estimar qué tipo de gas se libera durante la descomposición para ambos espumantes químicos, en este caso dióxido de carbono (CO_2), como ocurre para compuestos de esta naturaleza química (ver Capítulo 2) y que fue verificado con una banda pronunciada típica del CO_2 a $2350cm^{-1}$ en espectros obtenidos por FTIR a las diferentes temperaturas de descomposición de los compuestos que generan el gas, mediante ensayos de FTIR realizados acoplado al TGA.

Para efectos de esta investigación, es suficiente con verificar el posible origen del espumante de ambos concentrados, permitiendo así tener una idea de su efectividad en los sistemas de espumado planteados bajo diferentes condiciones de procesado, que se encuentra estrechamente relacionado con su comportamiento con la temperatura y el tipo de gas liberado.

Comportamiento con la Temperatura

Toda la información que se pueda extraer del comportamiento de los espumantes EQ_a y EQ_b con la temperatura, permite estimar cómo sería su

acción durante el procesado. Por tanto, es importante identificar todos los parámetros posibles a partir de los valores recolectados de las diferentes técnicas de análisis térmico utilizadas.

Para ello se realizó la comparación de los barridos de calentamiento mediante DSC (ver figura 4.4). De los barridos realizados se pueden distinguir claramente, en ambos espumantes, una endoterma ubicada en el rango de fusión del polietileno ($100-125^{\circ}\text{C}$), material usado como base en los dos concentrados, identificado anteriormente en los espectros de FTIR-ATR. Adicionalmente, se puede observar que para ambos espumantes existen otras endotermas a temperaturas superiores a la fusión del material base o *carrier*, que están relacionadas con el tipo de reacción de descomposición del tipo de espumante químico escogido.⁸

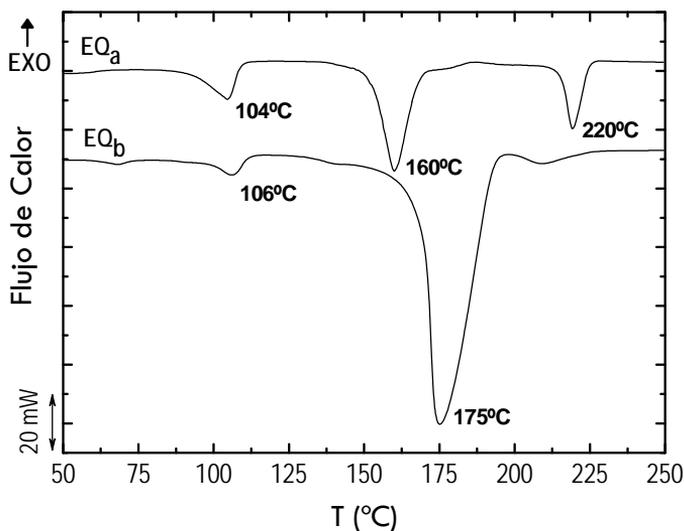


Figura 4.4. Termogramas de fusión de los espumantes EQ_a y EQ_b obtenidos por DSC.

Sin embargo, el espumante EQ_a muestra una descomposición de los compuestos que generan el gas en un rango de temperaturas más amplio que EQ_b y separado en dos endotermas bien diferenciadas, una a 160°C (mayor calor de descomposición) y otra a 220°C . En el caso del espumante EQ_b, tan sólo se distingue una endoterma a una temperatura de 175°C que abarca la región de temperaturas entre 160°C y 195°C . En el espumante EQ_b se observa un calor de descomposición mucho mayor,

lo que corrobora una menor proporción de base polimérica en este concentrado.

Los resultados obtenidos por *DSC* se pueden verificar mediante el análisis de las curvas obtenidas por *TGA* de ampos espumantes, como se muestra en la *figura 4.5*, ya que son medidas complementarias; esto permite utilizar cualquiera de las dos técnicas como válidas para la caracterización de este tipo de espumantes.⁹

Los resultados obtenidos mediante *TGA*, como se aprecia en la *figura 4.5*, verifican las temperaturas de descomposición de los compuestos químicos que generan el gas, obtenidas mediante el análisis de *DSC*, 160 y 220°C para el espumante EQ_a y 175°C para EQ_b . También se corrobora la presencia de un polietileno como base de los masterbatch, con una temperatura de descomposición alrededor de 490°C, típica de este tipo de materiales a la velocidad de calentamiento usada para el ensayo (ver *Capítulo 3*).^{10,11} Este resultado permite, junto con el de *DSC* y *FTIR-ATR*, asumir que los polietilenos usados como base en cada espumante son semejantes.

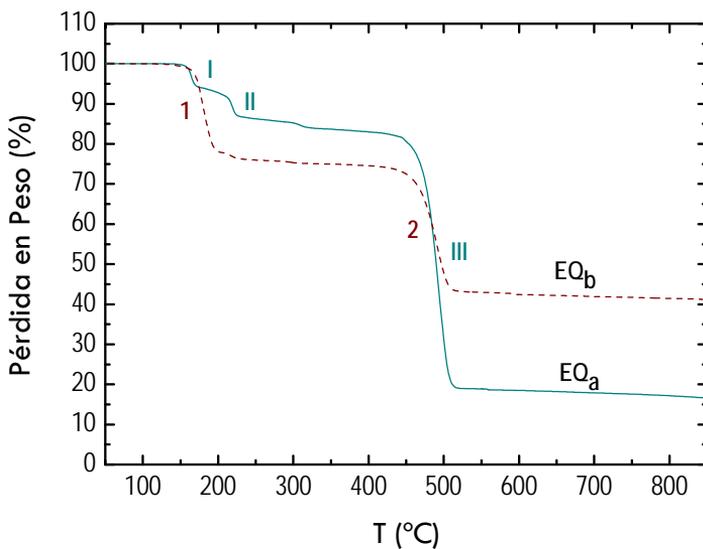


Figura 4.5. Curvas obtenidas mediante *TGA* para los espumantes EQ_a y EQ_b .

Adicionalmente, los resultados de TGA permiten asociar las diferentes temperaturas de descomposición con el porcentaje de pérdida en peso para cada agente espumante. Los valores correspondientes a las temperaturas de descomposición señaladas se presentan en la *tabla 4.1*.

Tabla 4.1. Pérdidas en peso en las temperaturas de descomposición señaladas por TGA.

Espumante	Pérdida en Peso (%)		
	I	II	III
EQ _a	7,29	8,87	57,64
	1		2
EQ _b	24,24		31,86

Como se presenta en la *tabla 4.1*, los porcentajes de pérdida en peso en relación al material base de cada espumante permiten estimar su proporción en el concentrado final y verificar la información dada por los fabricantes e indicada en el *Capítulo 3*. Sin embargo, los porcentajes de pérdida en peso detectados a las temperaturas de descomposición donde se libera el gas, tanto para el espumante EQ_a como para el espumante EQ_b, estarían asociados a la cantidad aproximada de gas liberado (CO₂). Además, el residuo resultante del ensayo de TGA, correspondería a la fracción de compuestos residuales, productos de la reacción de descomposición de los espumantes e inertes a la condición bajo la cual se realizaron los ensayos de TGA.

Para completar la información obtenida mediante el análisis térmico (DSC, TGA), se realizó una estimación del tiempo de descomposición del compuesto químico que libera el gas para cada espumante. Para ello, se aplicó un método isotérmico por DSC a una temperatura de 220°C. Este método de ensayo permitió extraer el tiempo medio (t_1) y el tiempo máximo (t_2) de descomposición, para cada espumante (ver *tabla 4.2*).

Tabla 4.2. Tiempos de descomposición determinados mediante método isotérmico en DSC.

Espumante	t_1 (min)	t_2 (min)
EQ _a	0,8	2,0
EQ _b	2,0	2,8

Los valores presentados en la *tabla 4.2* destacan un menor tiempo máximo (t_2) para el espumante EQ_a, junto con un tiempo medio (t_1) más

bajo en comparación a los conseguidos para el espumante EQ_b . Esto complementa a los resultados anteriores de que el espumante EQ_a posee una liberación de gas (CO_2) más controlada y con una mayor velocidad de descomposición global en comparación con el espumante EQ_b , a una temperatura estándar de procesado del *PP* bajo moldeo por inyección. El análisis térmico realizado hasta este punto, brinda las herramientas necesarias para la selección del espumante químico más adecuado para este estudio.

Selección del EQ

En el proceso de selección de un *espumante químico* para el espumado de un material polimérico específico mediante una determinada tecnología, en este caso el *PP* seleccionado bajo moldeo por inyección, se debe cumplir con una serie de requisitos⁵:

- ✓ La temperatura de descomposición del espumante debe ser compatible con la temperatura de procesado del polímero.
- ✓ La descomposición no debe ser autocatalizada, para impedir acumulaciones de calor que puedan generar daño térmico sobre el material a espumar.
- ✓ El gas generado debe ser inerte, entre ellos nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2) son los más comunes.
- ✓ El espumante debe permitir que exista una incorporación fácil y homogénea en el polímero, asegurando que exista compatibilidad entre ambos.

En relación a la investigación realizada, se han cumplido directamente con los tres últimos requisitos al seleccionar dos concentrados de espumante químico del tipo endotérmico con liberación de un gas conocido (CO_2) para ambos casos.

Una vez realizado el análisis térmico del *PP* y de los espumantes EQ_a y EQ_b , se tomó en consideración aquel espumante que tuviese una liberación gradual y efectiva del gas expansivo a las temperaturas usadas en los diferentes sistemas de espumado (*Temperaturas mayores a 180°C*). Se seleccionó por consiguiente al espumante EQ_a como el más indicado para el estudio, ya que el masterbatch al contener más de un componente espumante, genera una liberación de gas efectiva en un tiempo corto de exposición al calor; además de tener un menor efecto sobre la apariencia del material inyectado, que se verificó con ensayos preliminares a materiales espumados con ambos espumantes. Por lo tanto, el espumante seleccionado es el *Hydrocerol CF40E*, a partir de ahora denominado como *EQ*.

4.2.2 Microesferas expandibles de Plástico (MEP)

Al igual que para los espumantes químicos, se evaluaron diferentes tipos de *microesferas expandibles de plástico* como aditivo espumante alternativo. El mercado de este tipo de microesferas para aplicaciones como el espumado de *PP* bajo moldeo por inyección está controlado por *AkzoNobel NV* y *Sekisui Chemical*. Para esta investigación, se ha considerado la evaluación de dos de sus microesferas comerciales que se adecuan al proceso estudiado, las microesferas *Advancell EM501 (Sekisui)* y las microesferas *Expancel 930 DU 120 (AkzoNobel)*, identificadas como MEP_a y MEP_b respectivamente, para efectos del análisis comparativo. Una vez seleccionado el tipo de microesferas y para facilitar su incorporación en el proceso, se evaluó la posibilidad de utilizar un masterbatch comercial de base polimérica de las microesferas expandibles de plástico seleccionadas; a este elemento espumante se le denominó como *MEP*.

Descripción y Composición

En la selección previa de las microesferas consideradas para este estudio, se tomaron en cuenta las características detalladas en sus respectivas hojas técnicas, de manera que pudiese adecuarse al procesado en el espumado del *PP* usado como base.^{12,13} Como se hizo

anteriormente, se empezó con un análisis previo de las microesferas MEP_a y MEP_b , para luego proceder a su análisis térmico utilizando una pletina de calentamiento acoplada al microscopio óptico, como sustituto al análisis termomecánico (TMA) recomendado.

Como se explicó en el *Capítulo 2*, estas microesferas están compuestas por una corteza polimérica que rodea a un hidrocarburo de bajo peso molecular dentro de su núcleo. Para identificar los grupos funcionales correspondientes al material polimérico que forma la corteza de los dos tipos de microesferas expandibles de plástico, se utilizaron los espectros infrarrojos presentados en la *figura 4.6*. En general, se observa que existen algunas bandas similares entre ambos espectros, debido a la naturaleza química similar entre los compuestos poliméricos utilizados como corteza de las microesferas (ver *Capítulo 2*).

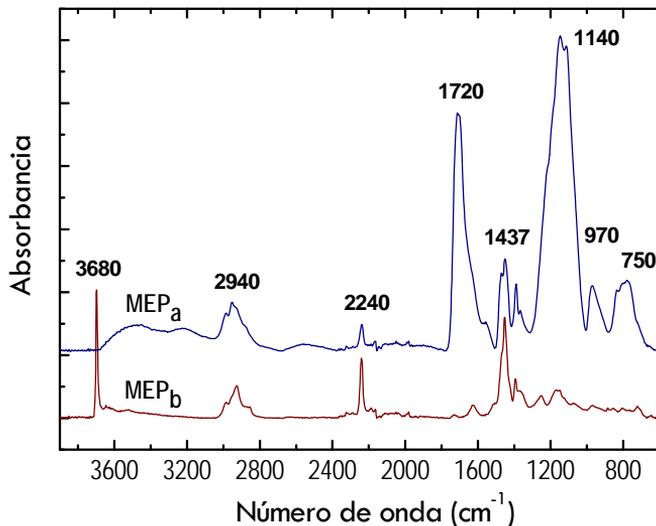


Figura 4.6. Espectros FTIR-ATR para las microesferas expandibles de plástico analizadas: Advancell EM501 (MEP_a) y Expancel 930 DU 120 (MEP_b).

En el espectro de las microesferas MEP_a , aparecen bandas características del grupo acrilato a 970 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} (carbonilo), que junto con las bandas que aparecen a 750 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} (intensa) y los dobletes cercanos a 1437 cm^{-1} y 2940 cm^{-1} se podría identificar al grupo

metil metacrilato ($CH_2=CCH_3COOR$) como principal material presente en la corteza de las microesferas MEP_α .^{4,6}

Como bien se indicó en el *Capítulo 2*, el material que compone la corteza de este tipo de microesferas puede ser un copolímero de *acrilatos* y *acrilonitrilo*, evidencia que queda reflejada en la banda de poca intensidad en 2240cm^{-1} presente en las microesferas MEP_α , vinculada con este último grupo funcional ($-C\equiv N$).^{14, 15} Si se hace la comparativa con las microesferas MEP_b , tan sólo coinciden algunas bandas entre ambos tipos de microesferas (2940cm^{-1} , 2240cm^{-1} , 1437cm^{-1}), que permite concluir que el material polimérico de la corteza está compuesto principalmente por poliacrilonitrilo (*PAN*) para el caso de las microesferas MEP_b .⁴

Comportamiento con la Temperatura

El comportamiento de los dos tipos de microesferas con la temperatura es importante para conocer su mecanismo de acción durante el procesado; para ello, usualmente se hace la caracterización de las microesferas mediante la técnica de *TMA*¹⁶, técnica que permite hacer un seguimiento a la expansión térmica de las microesferas mediante parámetros como la temperatura de inicio de la expansión (T_{start}), la temperatura cuando ocurre la expansión máxima (T_{max}) y el máximo desplazamiento o diámetro máximo de expansión (D_{max}).

Para efectos de esta investigación, el análisis térmico de las *MEP* se realizó con el seguimiento de la expansión de las microesferas con la temperatura mediante microscopía óptica, como se indicó en el *Capítulo 3*. Mediante este ensayo se recolectó una serie de parámetros que permitían caracterizar y comparar los dos tipos de microesferas evaluadas, estos datos se presentan en la *tabla 4.3*.

Tabla 4.3. Parámetros determinados mediante el análisis de expansión de las *MEP*.

Microesferas	T_{inicio} (°C)	$T_{colapso}$ (°C)	$\langle D \rangle_{inicio}$ (μm) *	$\langle D \rangle_{colapso}$ (μm)	$D_{m\acute{a}ximo}$ alcanzado (μm)
MEP$_\alpha$	155	215	22	91	175
MEP$_b$	<140	190	29	106	187

* Diámetro medio de las microesferas medido antes del ensayo.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, las microesferas MEP_a poseen mayor estabilidad ante la temperatura, ya que se necesita una temperatura superior a 215°C para que se inicie el colapso o contracción de las primeras partículas expandidas. Sin embargo, tanto el diámetro medio a la temperatura de inicio del colapso ($\langle D \rangle_{\text{colapso}}$) como el diámetro máximo alcanzado son ligeramente superiores para las microesferas MEP_b , aunque se parte de microesferas de mayor diámetro medio inicial ($\langle D \rangle_{\text{inicio}}$). Este comportamiento se encuentra estrechamente relacionado con la resistencia y capacidad de expansión del material que forma la corteza de estas microesferas, que en el caso de las microesferas MEP_a podrían tener mejores propiedades con la temperatura por estar compuestas de un copolímero basado en acrilonitrilo y metil metacrilato, que permiten un mejor control del proceso de expansión, a pesar que se limite a un menor diámetro de expansión en comparación a las microesferas MEP_b . En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran la secuencia de imágenes de la expansión para las microesferas MEP_b y MEP_a .

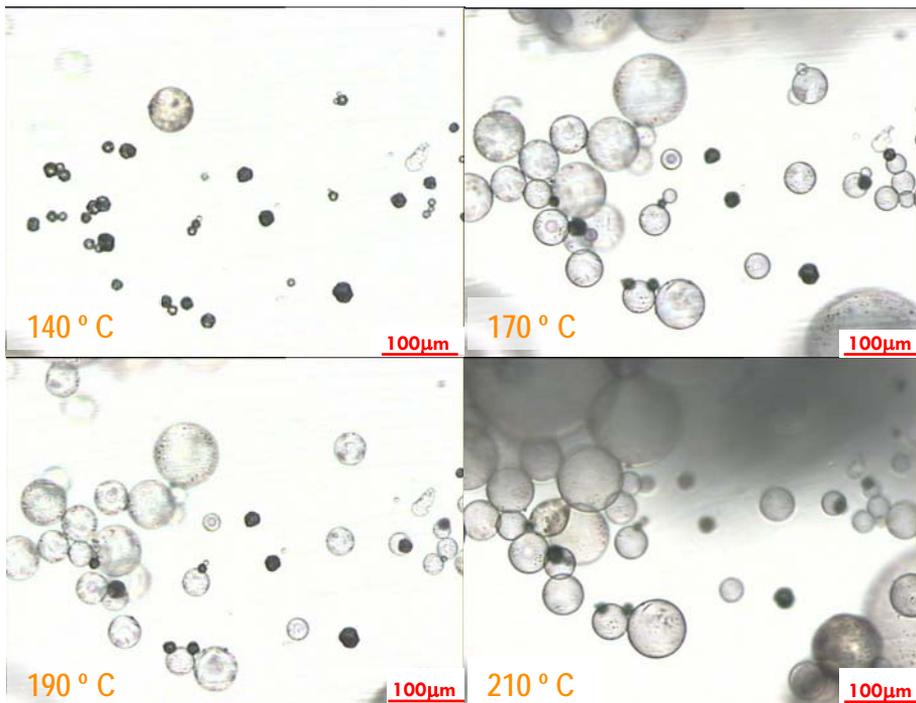


Figura 4.7. Imágenes del microscopio óptico recolectadas durante la expansión térmica de las microesferas MEP_b .

Si se observan las secuencias de imágenes de ambas figuras, a rasgos generales, se puede apreciar un crecimiento más uniforme para las microesferas MEP_a con el aumento de la temperatura, mientras que en las microesferas MEP_b se nota que muchas de las microesferas han crecido rápidamente, que provoca el colapso antes de que el promedio de las mismas haya alcanzado su máxima expansión.

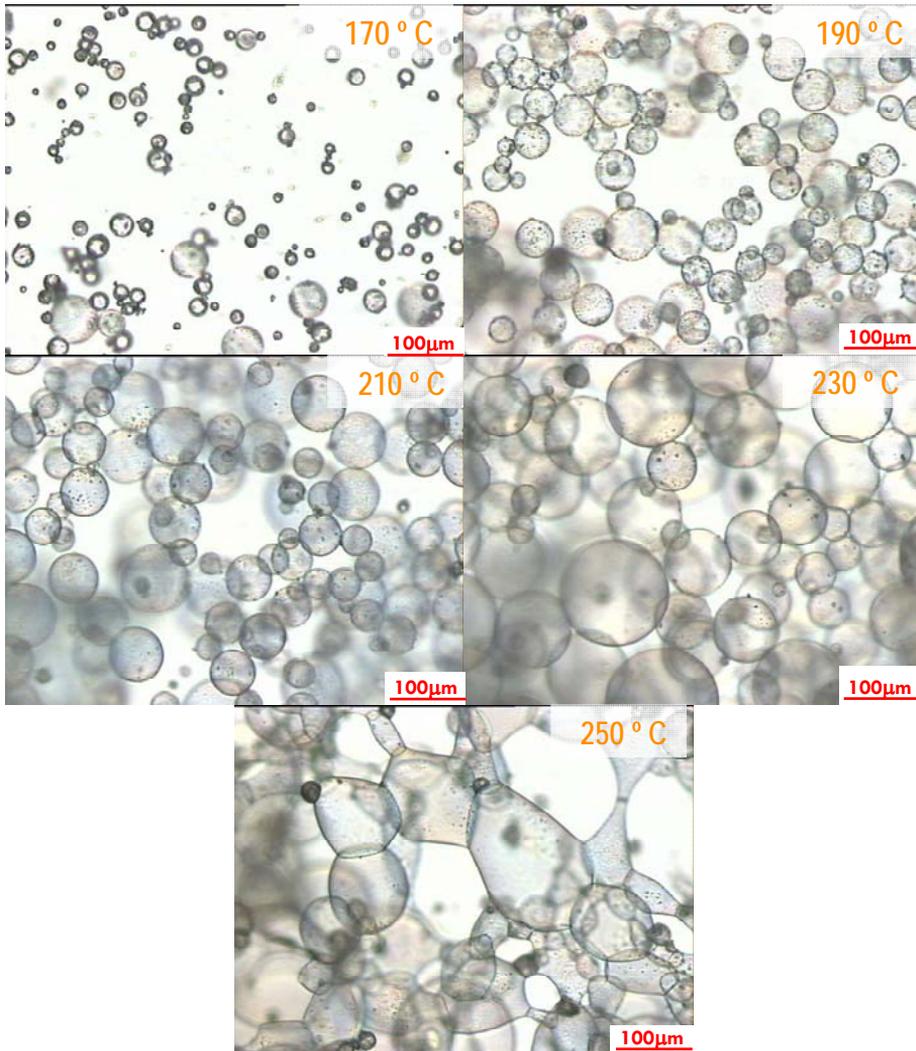


Figura 4.8. Imágenes del microscopio óptico recolectadas durante la expansión térmica de las microesferas MEP_a .

En relación al comportamiento térmico de la corteza según el tipo de material utilizado, Kawaguchi y colaboradores¹⁷ encontraron que existía un efecto positivo sobre la estabilidad térmica de las MEP , con la

incorporación de *grupos metacrílicos (MAA)* en la polimerización del material de las cortezas, en comparación a aquellas microesferas con cortezas basadas en acrilonitrilo. Otros factores que influyen sobre el comportamiento con la temperatura de la corteza polimérica son, el grado de entrecruzamiento que se alcance en el material y sus propiedades viscoelásticas, de los cuales existen varios estudios realizados recientemente.^{18,19}

Selección de las MEP

Una vez conocido el comportamiento con la temperatura de los dos tipos de microesferas, se optó por seleccionar aquellas que pudieran tener un buen desempeño en el espumado del *PP* mediante moldeo por inyección, de manera que pudieran ofrecer la mayor estabilidad térmica posible a las diferentes temperaturas de procesado para los sistemas de espumado propuestos. Esto lleva a la selección de las microesferas *MEP_α* como las más indicadas para esta investigación, debido al espectro de uso con la temperatura y a la estabilidad de las microesferas durante la expansión, que permite un crecimiento de éstas de forma más uniforme.

Sin embargo, la presentación original de estas microesferas es en polvo y esto dificultaría su incorporación en el proceso de espumado. Por lo que se seleccionó el grado comercial equivalente de estas microesferas que se distribuye en forma de concentrado al 48% de microesferas colocadas en una matriz de un copolímero de etil metil metacrilato (*EMMA*) y que cumple con las mismas características, conocido comercialmente como *Advancell P501M1* y a partir de ahora denominado como *MEP*. En la *figura 4.9* se presentan los espectros *FTIR-ATR* de ambos tipos de presentación de las microesferas seleccionadas (*MEP_α* y *MEP*), donde se distingue una intensidad de banda mayor a 2920cm^{-1} , 2840cm^{-1} y 720cm^{-1} para el master de microesferas (*MEP*) seleccionado, bandas vinculadas con la fracción etilénica presente en el masterbatch.⁴

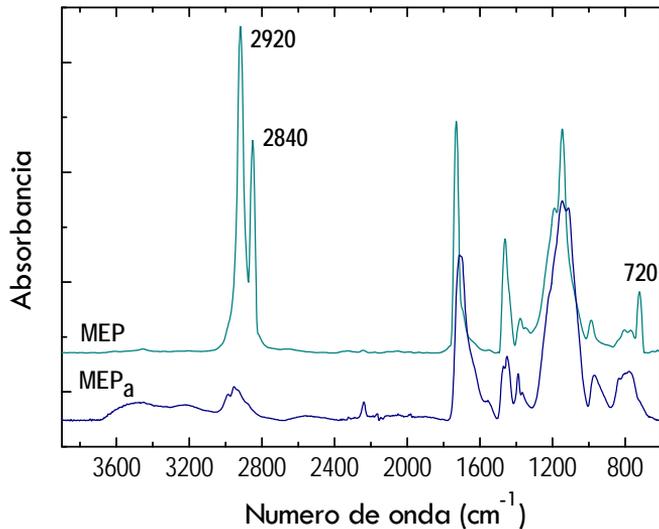


Figura 4.9. Espectros FTIR-ATR para las microesferas Advacell EM501 (MEP_a) y P501M1 (MEP).

4.3 ELEMENTOS MODIFICANTES

En los sistemas de espumado planteados para esta investigación se consideraron dos elementos modificantes importantes, como se indicó en el *Capítulo 3*; por una parte se analizó un polipropileno de alta resistencia en fundido denominado como *HMS PP*, que se presenta como un material de alto contenido de ramificaciones largas y que se distribuye como un grado comercial dentro del mercado de las resinas. Por otro lado, se evaluaron las principales características de unas microesferas huecas de vidrio (*MEV*) distribuidas como una carga ligera a nivel comercial, para la elaboración de un concentrado que se utilizará en los diseños de experimentos especificados en el *Capítulo 5*.

4.3.1 Polipropileno de alta resistencia en Fundido (*HMS PP*)

El primer elemento modificante usado en los sistemas de espumado es el polipropileno de alta resistencia en fundido o *HMS PP*. Como bien se indicó en la *sección 4.1*, el material utilizado como base es un copolímero de *PP* que posee fracciones etilénicas en su estructura. Sin embargo, no hay ninguna garantía de que el material base presente un comportamiento estable durante el espumado a partir de la inyección del

material en fundido, por lo tanto se consideró la incorporación de un polipropileno estructuralmente modificado para conseguir una mayor estabilidad en el fundido. A continuación, se presentan el análisis térmico y reológico de manera comparativa para el *PP* y el *HMS PP*, con la finalidad de conocer las principales diferencias y similitudes de ambos materiales y como afectarían al procesado del material final.

Análisis Térmico

El análisis térmico, tanto del *HMS PP* como del *PP*, se inició evaluando los termogramas del barrido de calentamiento obtenidos por *DSC*, una vez borrada la historia térmica. En la *figura 4.10* se presentan ambos termogramas, donde se puede diferenciar una distribución cristalina más amplia para el *HMS PP* en comparación al *PP*, que se identifica luego de comparar las endotermas de fusión entre los dos materiales.

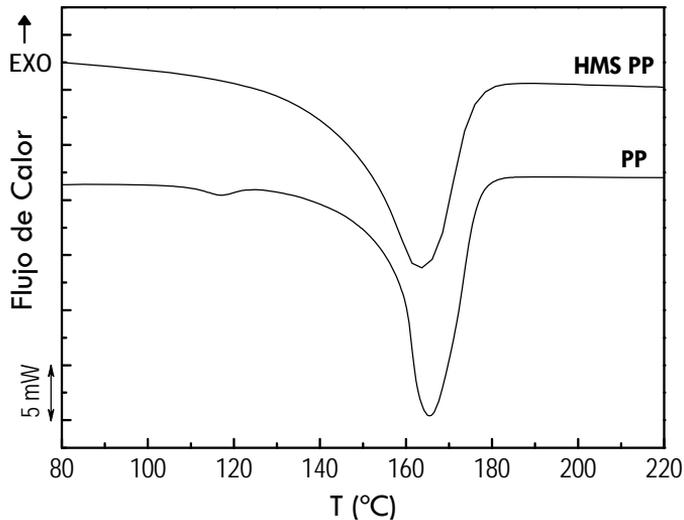


Figura 4.10. Termogramas de calentamiento obtenidos por *DSC* para el *PP* base y el *HMS PP*.

Este comportamiento estaría asociado a la presencia de ramificaciones largas (*long chain branching*) en el *HMS PP* que provocaría una heterogeneidad en el tamaño de los cristales de este material. Además, el porcentaje de cristalinidad en ambos materiales es diferente, en el caso del *HMS PP* es 46,2% ($\Delta H_f = 95,7 \text{ J/g}$), aproximadamente un

10% menor a la cristalinidad del PP usado como base (ver sección 4.1), debido fundamentalmente a las diferencias estructurales que existen entre el HMS PP y el copolímero de PP usado como base.²⁰

Para ver en detalle las diferentes fracciones cristalinas en ambos materiales, en la figura 4.11 se muestran las curvas obtenidas mediante DSC utilizando la técnica de SSA. Si se comparan las curvas del HMS PP y del PP a temperaturas menores de 160°C, se pueden distinguir diferentes endotermas continuas sobre los 120°C para el HMS PP, lo que da señal de la fusión de un mayor número de fracciones cristalinas menos perfectas en comparación al PP. En este material (PP) se observan endotermas amplias a mayores temperaturas, asociadas a fracciones cristalinas más perfectas capaces de formar cristales de mayor grosor.²¹

Adicionalmente, en el termograma del PP se identifican las endotermas correspondientes a las poblaciones cristalinas de las fracciones etilénicas a menor temperatura. Todo esto hace referencia al cambio estructural provocado por la presencia de ramificaciones largas en el HMS PP, que impide la formación de cristales más gruesos para este material.

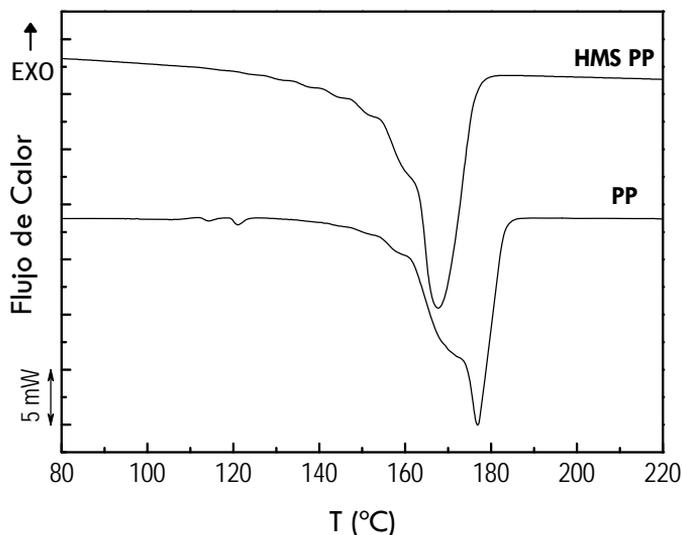


Figura 4.11. Curvas de SSA obtenidos por DSC para el PP base y el HMS PP.

Con la finalidad de complementar el análisis térmico, enfocado al estudio del efecto de las diferencias estructurales entre el *PP* y el *HMS PP*, se llevó a cabo el análisis reológico de ambos materiales.

Análisis Reológico

Mediante la reometría dinámica se puede describir para un material polimérico en fundido, la relación que existe entre la cantidad de energía almacenada y la cantidad de energía disipada por unidad de volumen, con la determinación del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G''). La gráfica del $\text{Log } G'$ en función del $\text{Log } G''$ puede considerarse como la representación de la *elasticidad del fundido*, que sólo depende de parámetros moleculares como el peso molecular, la distribución de pesos moleculares o el grado de ramificaciones largas, y la estructura química para un homopolímero flexible en fundido; además de ser independiente de la temperatura.²² Esto permite evaluar cualitativamente o comparativamente efectos moleculares como la cantidad de ramificaciones largas entre los materiales poliméricos usados en este estudio.

Para garantizar una comparación correcta entre los materiales utilizados, se procedió a graficar las curvas de G' en función de G'' para el *PP* y *HMS PP*, en escala logarítmica, tomando en consideración una temperatura de ensayo de 220°C, para evitar cualquiera influencia de la temperatura en el comportamiento del copolímero de *PP* usado (ver figura 4.12).²³

En la figura 4.12 se puede observar un comportamiento de mayor elasticidad en fundido para el *HMS PP* en comparación al *PP*, que se refleja con una curva a valores mayores de módulo G' , lo que permite intuir que puede ser consecuencia del mayor grado de ramificaciones largas presente en el *HMS PP*.²⁴ Este resultado corroboraría el comportamiento observado en el análisis térmico. Para completar la información del comportamiento en fundido se procedió al análisis de las curvas de fluidez obtenidas para ambos materiales.

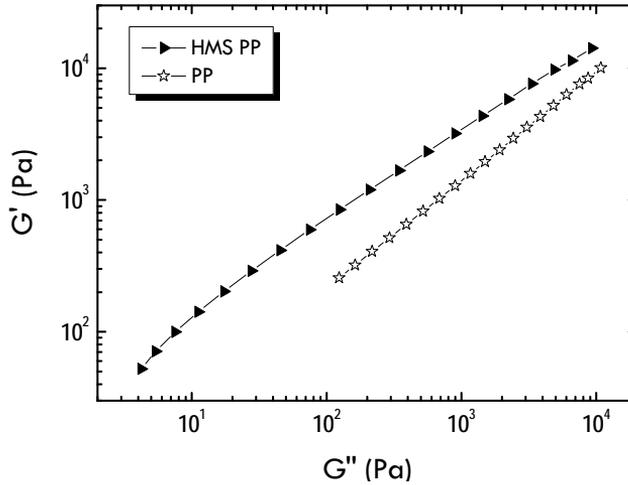


Figura 4.12. Curvas de G' en función de G'' para los dos polipropilenos (PP, HMS PP) a 220°C.

En la figura 4.13 se presentan las curvas de viscosidad compleja en función de la frecuencia para los dos materiales (PP y HMS PP) determinadas por *reometría dinámica*, donde se aprecia el efecto de las ramificaciones en el comportamiento pseudoplástico mostrado por el HMS PP para el rango de frecuencia seleccionado. En cambio, la curva para el PP refleja un comportamiento newtoniano para este material, en todo el rango de frecuencias y ubicado a un menor valor de viscosidad.

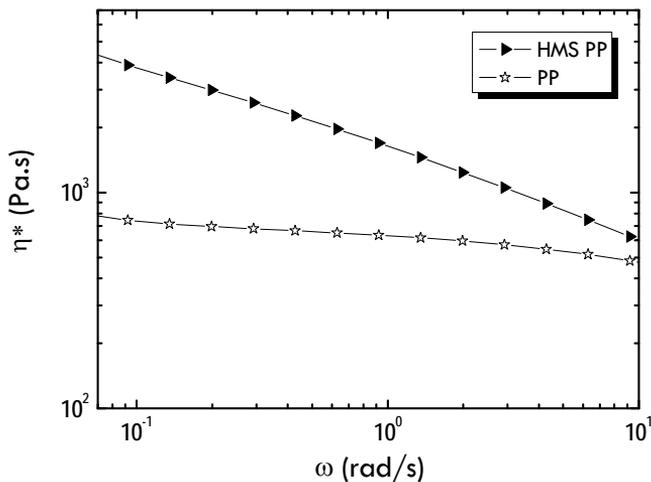


Figura 4.13. Viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia (ω) para los dos polipropilenos (PP, HMS PP) a 220°C.

Sin embargo, esta información no es suficiente para saber el efecto estructural sobre el comportamiento en fundido de ambos materiales

(PP y HMS PP) bajo condiciones típicas de procesado. Para ello, se determinaron las curvas de fluidez mediante *reometría capilar* de estos materiales a una temperatura seleccionada de 220°C (ver figura 4.14). En esta ocasión, se tiene que existe una viscosidad por cizalla ligeramente superior para el HMS PP, en todo el rango de velocidades de deformación. Esto quiere decir que el efecto de las ramificaciones y de la estructura del material a mayores velocidades de cizalla no es tan evidente como en la figura 4.13.²²

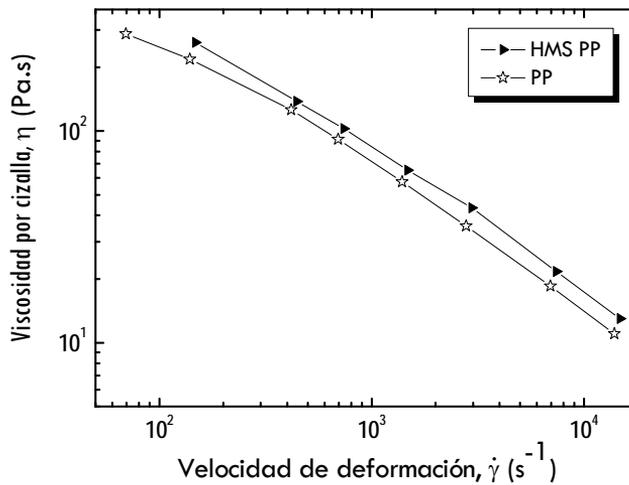


Figura 4.14. Curvas de fluidez para los dos polipropilenos (PP, HMS PP) a 220°C.

Sin embargo, si se considera la ley de la Potencia, que viene representada por la ecuación (12), se pueden determinar los valores del índice n y de la constante K mediante un ajuste potencial de los datos de las curvas de fluidez (ver tabla 4.4). Estos resultados permiten estimar el carácter pseudoplástico de cada material en el rango de velocidades de deformación seleccionado.

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (12)$$

Tabla 4.4. Ley de la potencia aplicada a las curvas de fluidez a 220°C del PP y HMS PP.

Material	n	K (Pa.s ⁿ)
PP	0,3045	8634
HMS PP	0,3480	7323

Al comparar los resultados obtenidos, se observa un índice (n) menor para el *PP*, que refleja un comportamiento más pseudoplástico para este material bajo estas velocidades de cizalla. En el rango de velocidades de cizalla usuales para el moldeo por inyección (10^2 - 10^3 s^{-1}) resulta en una diferencia de viscosidad por cizalla entre ambos materiales en un rango aproximado del 10 al 20%, donde el *HMS PP* muestra siempre el mayor valor de viscosidad. Esto significa que ambos materiales tienen comportamientos muy similares al momento de ser procesados a esta temperatura.

Sin embargo, cuando se relacionan los valores obtenidos por el modelo de Cogswell²⁵ para la viscosidad elongacional de ambos materiales a la misma temperatura de 220°C , se tiene un comportamiento elongacional newtoniano para el *PP* y con un valor de viscosidad de $1068 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; y por otro lado, un comportamiento no newtoniano para el *HMS PP*, con un valor de viscosidad elongacional al menos 4 veces mayor en comparación con el *PP*, en el rango de velocidades de deformación estudiado, entre 10^1 y 10^3 s^{-1} (Ver figura 4.15).

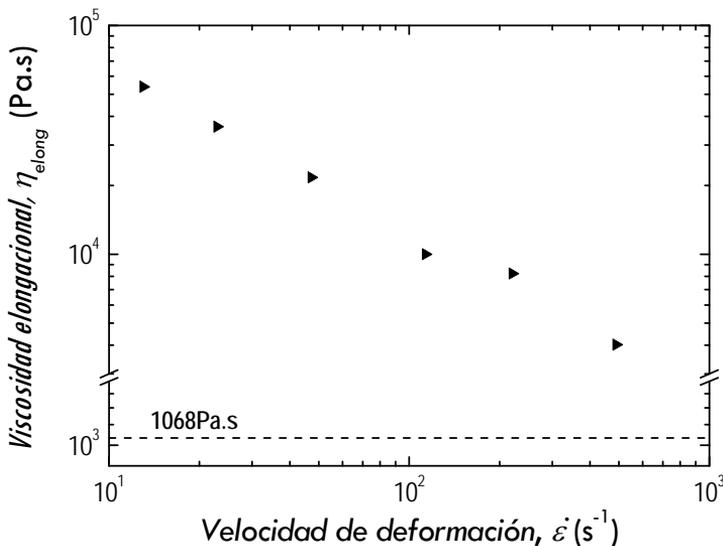


Figura 4.15. Curva de viscosidad elongacional para el *HMS PP* a 220°C (método de Cogswell).

Este comportamiento para la viscosidad elongacional para el *HMS PP* evidencia su mayor resistencia en fundido frente al *PP*, resistencia que

cobra mayor importancia durante el proceso de espumado, ya que es determinante si se desea conseguir una formación estable de celdas con uniformidad de tamaños, y por ende mejores propiedades en el material espumado final.²⁶

4.3.2 Microesferas huecas de Vidrio (MEV)

El segundo elemento modificante usado en los sistemas de espumado es el de las microesferas huecas de vidrio (MEV). Como bien se indicó en el *Capítulo 2*, este tipo de microesferas poseen doble función, un efecto reforzante sobre la matriz polimérica y su desempeño principal como el componente fundamental de las espumas sintácticas.²⁷ A continuación, se muestran imágenes tomadas del SEM para las microesferas seleccionadas y sus principales características. Además, se evalúa el efecto de su incorporación en un concentrado donde el PP cumplió como base.

Caracterización general

Se verificó la integridad de las microesferas a utilizar, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en su presentación en polvo. Como se observa en la *figura 4.16*, las microesferas vienen con un pequeño porcentaje de rotas inicialmente, además que se aprecia una distribución de tamaños en las partículas asociada a su fabricación.

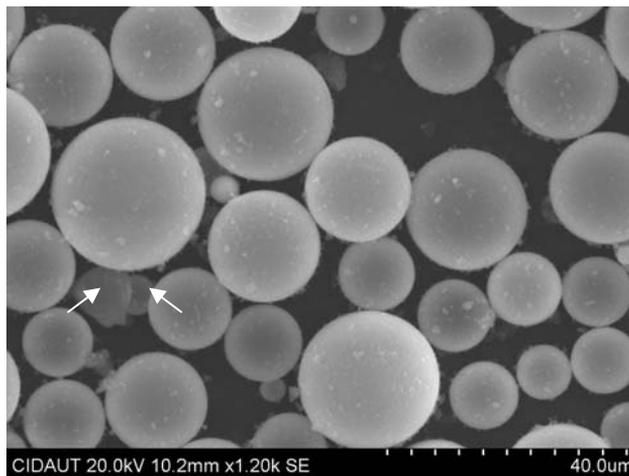


Figura 4.16. Imagen de SEM de las microesferas de vidrio utilizadas en su presentación original.

Una vez identificada su integridad se procedió a la fabricación del masterbatch en la extrusora, con la adición de un agente compatibilizante (PP-f-AM) para mejorar la interacción polímero-carga.²⁸

Evaluación del Masterbatch de MEV

Se realizó un análisis mediante TGA del masterbatch elaborado vía extrusión, para evaluar el contenido real de carga presente en el material polimérico base (ver figura 4.17), del análisis de varias muestras aleatorias se verificó un pequeño porcentaje de diferencia al estimado, entre 8,7% y 9,9% (originalmente del 10%).

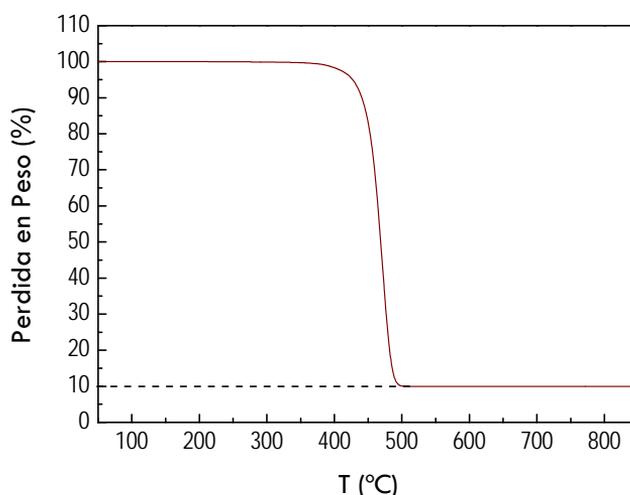


Figura 4.17. Curva de TGA representativa para el concentrado elaborado de MEV.

Además, se hizo un análisis mediante SEM de la integridad de las microesferas posterior a la elaboración del concentrado y calcinación de una muestra de este material. En la figura 4.18 se presenta una imagen obtenida por SEM de una muestra del masterbatch de MEV, después de la calcinación.

De la figura 4.18 se puede estimar que tan sólo hay un porcentaje mínimo de esferas rotas durante el procesado en la extrusora, generalmente menos del 1% en estudios realizados por la empresa fabricante, para condiciones óptimas de procesado.²⁹

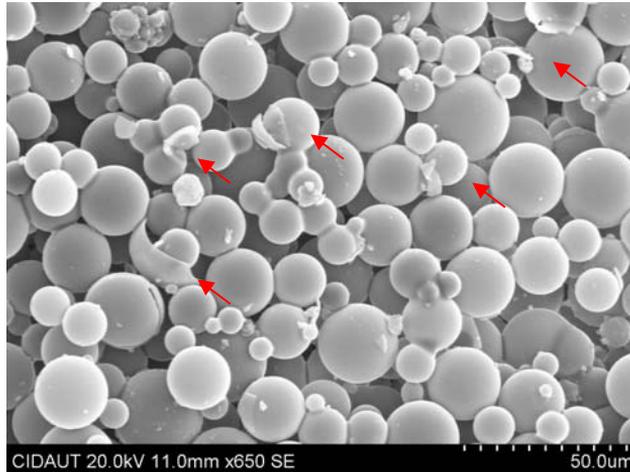


Figura 4.18. Imagen de SEM de las microsferas extraídas de la calcinación del concentrado.

Finalmente, se determinó como afectaba la incorporación de las microsferas (MEV) a la viscosidad por cizalla del PP, a través de su curva de *fluidez*, obtenida por reometría capilar. En la *figura 4.19*, se observan comportamientos muy similares a altas velocidades de deformación. Esto implica que con este contenido máximo de MEV, la viscosidad por cizalla en el sistema no se verá muy afectada. Esto podría deberse a sus mejores características de flujo en relación a cargas de alta relación de aspecto, por tanto, existe una menor relación superficial, que produce un efecto mínimo en la viscosidad a mayores contenidos de carga.^{30, 31}

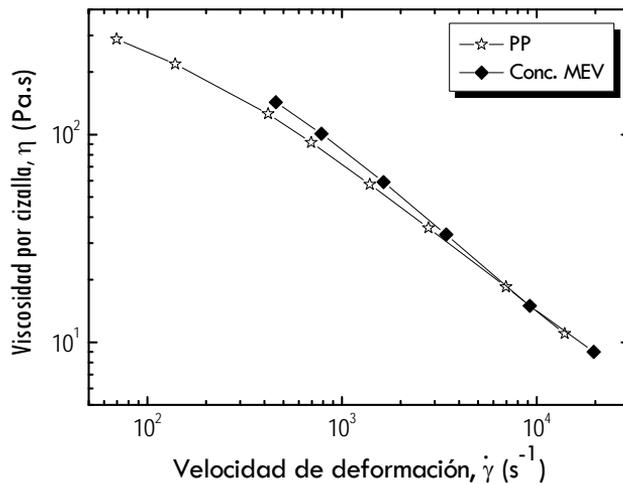


Figura 4.19. Curvas de fluidez para el PP y el concentrado de MEV a 220°C.

4.4 CONCLUSIONES

El análisis térmico mediante *DSC* o *TGA* permitió identificar las transiciones térmicas importantes en la reacción de descomposición de los agentes espumante químicos, además se pudo estimar la cantidad de gas liberado en el proceso de descomposición del espumante.

La estabilidad térmica de las microesferas expandibles de plástico ha sido la principal limitante en el momento de seleccionarlas para un proceso determinado. En el caso del moldeo por inyección del *PP*, se restringe su uso sólo hasta temperaturas de 210°C.

En la selección de los elementos espumantes para los diferentes sistemas de espumado, se obtuvo que la mejor opción para utilizar en los diferentes sistemas fue el material con una mejor descomposición y desprendimiento del gas con la temperatura (EQ_{α}); o aquel que presentaba mayor estabilidad para las temperaturas de procesado utilizadas (MEP_{α}).

Se verificó que los cambios estructurales realizados para el *HMS PP* permiten mejorar la resistencia en fundido del material durante su procesado, con el objetivo de obtener un material espumado de mejores propiedades y morfología de celdas más uniforme.

Las microesferas de vidrio se pudieron incorporar en una matriz polimérica bajo condiciones óptimas de extrusión, manteniendo su integridad y sin sacrificar la densidad final del material, al menos hasta un 10% de microesferas.

4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Harutun G. Karian. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Marcel Dekker, Inc. USA. 1999. 15-38

² Zhenhua Sun, Fusheng Yu and Yuchen Qi. *Characterization, morphology and thermal properties of ethylene-propylene block copolymers*. Polymer 32:1059, **1991**

³ Rhomie L. Heck, III. *A Review of Commercially Used Chemical Foaming Agents for Thermoplastic Foams*. Journal of Vinyl & Additive Technology 4: 113, **1998**

⁴ Guénaëlle A.L. Verleye, Noël P.G. Roeges, Marc O. De Moor. *Easy Identification of Plastics and Rubbers*. Rapra Tecnology Limited. UK. **2001**, 23-106

⁵ H. Hurnik. *Chemical Blowing Agents en Plastics Additives Handbook*. Zweifel, Ralph D. Maier, Michael Schiller. Hanser Publishers. Germany. **2009**, 719-743

⁶ George Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. John Wiley & Sons Ltd. UK. **2001**, 283-327

⁷ R.J. Young & P.A. Lovell. *Introduction to polymers*. Nelson Thornes Ltd. UK. **2002**, 221-235

⁸ Thomas Mergenhagen. *Chemical Foaming of Thermoplastics*. 10th International Conference of Foams Processing & Technology FOAMS 2012 papers. Society of Plastics Engineers SPE. Spain. **2012**

⁹ Lars Wahlen. *Chemical blowing agents – properties and applications*. 8th International Conference - Blowing Agents and Foaming Processes 2006 proceedings. Smithers Rapra Ltd. Germany. **2006**

¹⁰ PerkinElmer. *Application Note - Thermal analysis*. En línea. Disponible en <http://www.perkinelmer.com/tools/technicallibrarylandingpage.aspx>. Consultado: Febrero **2013**

¹¹ I. Kayacan, Ö. M. Dogan. *Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics*. Energy Sources, Part A, 30:385, **2008**

¹² AkzoNobel “Expancel Microspheres”. En línea. Disponible en www.akzonobel.com/expancel/products. Consultado: Octubre **2012**

- ¹³ Sekisui “Advancell Functional Microspheres”. En línea. Disponible en www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/advancell. Consultado: Octubre **2012**
- ¹⁴ U.S Patent 3615972. *Expansible thermoplastic polymer particles containing volatile fluid foaming agent and method of foaming the same*. The Dow Chemical Company, **1971**
- ¹⁵ U.S Patent 0203756 A1. *Microspheres*. Akzo Nobel N.V, **2011**
- ¹⁶ D. Campbell, R.A. Pethrick y J.R. White. *Polymer Characterization. Physical Techniques*. Stanley Thornes Publishers, Ltd. UK. **2000**, 362-407
- ¹⁷ Yasuhiro Kawaguchi, Yosuke Itamura, Kenjiro Onimura, Tsutomu Oishi. *Effects of the Chemical Structure on the Heat Resistance of Thermoplastic Expandable Microspheres*. Journal of Applied Polymer Science 96:1306, **2005**
- ¹⁸ Magnus Jonsson, Ove Nordin, Eva Malmström. *Increased Onset Temperature of Expansion in Thermally Expandable Microspheres through Combination of Crosslinking agents*. Journal of Applied Polymer Science 121:369, **2011**
- ¹⁹ Yasuhiro Kawaguchi, Daichi Ito, Yoshiyuki Kosaka, Masazumi Okudo, Takeshi Nakachi, Hiroshi Kake, Jae Kyung Kim, Haruo Shikuma, Masahiro Ohshima. *Thermally Expandable Microcapsules for Polymer Foaming—Relationship Between Expandability and Viscoelasticity*. Polymer Engineering and Science 50:835, **2010**
- ²⁰ Jinghua Tian, Wei Yu, Chixing Zhou. *Crystallization Behaviors of Linear and Long Chain Branched Polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science 104:3592, **2007**
- ²¹ Shijie Song, Jiachun Feng, Peiyi Wu. *Annealing of Melt-Crystallized Polyethylene and Its Influence on Microstructure and Mechanical Properties: A Comparative Study on Branched and Linear Polyethylenes*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 49:1347, **2011**
- ²² Chang Dae Han. *Rheology and processing of polymeric materials. Volume 1: Polymer Rheology*. Oxford University Press, Inc. USA. **2007**, 203-368
-

²³ C.D. Han, D. M. Baek, J. K. Kim, S.G. Chu. *Rheological behaviour of block copolymers in the disordered state: effects of molecular weight and block length ratio*. Polymer 33:294. **1992**

²⁴ Han CD, Jhon MS. *Correlations of the first normal stress difference with shear stress and of the storage modulus with loss modulus for homopolymers*. Journal of Applied Polymer Science 32:3809. **1986**

²⁵ F. N. Cogswell. *Converging flow of polymer melts in extrusion dies*. Polymer Engineering and Science 12:64, **1972**

²⁶ Henk Ruinaard. *Elongational Viscosity as a Tool to Predict the Foamability of Polyolefins*. Journal of Cellular Plastics 42:207, **2006**

²⁷ Bibin John, C.P. Reghunadhan Nair. *Update on Syntactic Foams*. Smithers Rapra. UK. **2010**. 1-22

²⁸ Benjamin H. Rutz, John C. Berg. *A review of the feasibility of lightening structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties Fillers for Plastics*. Advances in Colloid and Interface Science 160:56, **2010**

²⁹ 3M Glass Bubbles. En línea. Disponible en http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Energy-Advanced/Materials/Products/Glass_Bubbles. Consultado: Enero **2013**

³⁰ Marino Xanthos. *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH. Germany. **2005**. 381-386

³¹ Karen Wood. *Microspheres: Fillers filled with possibilities*. Composites World April, **2008**

Capítulo

5

SISTEMAS DE ESPUMADO FASE EXPLORATORIA

En este capítulo se presenta el estudio exploratorio o caracterización del procesado para cada sistema de espumado, mediante la aplicación de diseño de experimentos. A partir del estudio exploratorio realizado, se obtienen los factores significativos del proceso para cada sistema y se determina el rango de estudio de interés para conseguir cumplir con el objetivo general planteado en la investigación.

Contenido

5.1 Consideraciones Generales	107
5.2 Estudio Exploratorio de los Sistemas de Espumado	110
5.2.1 Sistema IA - EQHMS	112
Selección de Factores Significativos	116
Selección del rango de estudio	118
5.2.2 Sistema IB - EQMEV	122
Selección de Factores Significativos	124
Selección del rango de estudio	126
5.2.3 Sistema IIA – MEPHMS	129
Selección de Factores Significativos	131
Selección del rango de estudio	133
5.2.4 Sistema IIB – MEPMEV	136
Selección de Factores Significativos	138
Selección del rango de estudio	139
5.3 Conclusiones	142
5.4 Referencias bibliográficas	143

5.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Una vez seleccionados y caracterizados los elementos espumantes y modificantes para cada sistema de espumado, se procedió al estudio del efecto de las variables de proceso, de la cantidad del elemento espumante y del elemento modificante sobre el espumado del *PP* en inyección. El estudio realizado para cada uno de los sistemas se hizo de manera secuencial; en una primera etapa se realizó un estudio exploratorio expuesto en este capítulo y luego un posterior estudio de optimización que se detallará en el *Capítulo 6*.

Se debe recordar que en el *Capítulo 3*, se seleccionaron 4 sistemas de estudio, que se diferencian por el elemento espumante y el elemento modificante utilizado. Estos sistemas se distinguen por los elementos presentes, por lo que su denominación se vincula con las siglas de los

elementos usados en cada caso, es decir, *EQHMS (Sistema IA)*, *EQMEV (Sistema IB)*, *MEPHMS (Sistema IIA)* y *MEPMEV (Sistema IIB)*.

En esta fase de la investigación, se planteó el estudio exploratorio del efecto de las variables de procesado en cada sistema. Para ello se consideró evaluar el efecto de la variación de parámetros como temperatura de masa (T_m), velocidad de inyección (V_{iny}), contrapresión (BP), temperatura de molde (T_{md}) y velocidad de rodar (V_r), debido a que representan los parámetros de procesado de mayor interés para el estudio realizado.¹ El resto de parámetros se mantuvieron fijos en un valor determinado para todos los casos. Además, para realizar un estudio más completo a la hora de elaborar el diseño de experimentos, se consideró evaluar el efecto de la cantidad de cada uno de los elementos usados (elemento espumante y modificante) para cada sistema.

Las variables de control utilizadas en todos los casos, fueron dos propiedades significativas en aplicaciones potenciales para los materiales espumados obtenidos, es decir, la densidad (ρ) y el módulo de flexión (E_f). En cuanto al efecto sobre el módulo de flexión, se consideró su relación con la densidad o módulo de flexión específico (E_f/ρ) como variable de control directa, ya que aporta información interesante a la hora de seleccionar un material para aplicaciones determinadas como en el caso de esta investigación, en piezas de interior para automoción.²

La fase exploratoria, en un estudio de manera secuencial, se hace con la finalidad de determinar los factores que ejercen un efecto más notorio sobre la respuesta (*factores significativos*) y un rango de estudio adecuado, donde se cumpla con un módulo de flexión específico igual o superior al material de partida (PP), asociado a la menor densidad posible.

El uso de diseño de experimentos (*DOE*) en este tipo de investigación permite implementar las pruebas de forma sistemática y realizar un análisis estadístico de los resultados. Para esta fase del estudio, una vez seleccionados los factores y las variables de control, se determinaron los

ensayos necesarios para cada sistema de espumado mediante el uso del software *MINITAB 16*®. Esta herramienta estadística, muy común en este tipo de estudios, permite elaborar y analizar cada *DOE* de manera que se puedan determinar los factores significativos y el rango de estudio para la siguiente fase de la investigación.³

En esta fase exploratoria del estudio se utilizó un diseño *factorial fraccionado tipo Taguchi*, específicamente en dos tipos de análisis de datos. En primer lugar, se realizó un análisis de los efectos principales, estudiando la influencia que cada variable tiene sobre cada una de las respuestas analizadas. En segundo lugar, se evaluó el efecto individual de cada uno de los niveles seleccionados por factor sobre las variables de control, tal que permita escoger el rango de estudio más adecuado para la fase de optimización.

Es importante resaltar que la herramienta estadística utilizada permite evaluar el efecto de los niveles de cada factor en la robustez (repetitividad) de las respuestas analizadas, mediante una característica desarrollada por *Taguchi* denominada “Relación Señal/Ruido” (*relación S/R*).⁴ Cuanto mayor sea la relación *S/R*, mayor será la robustez de la respuesta o salida *y*, por lo tanto, más estable. La estrategia habitual para elegir adecuadamente los niveles de trabajo para cada factor en estudio consiste en llegar a un compromiso entre la media de la salida o respuesta (*señal*) y su variabilidad (*ruido*).

La normativa que se utilizó en la determinación de las propiedades consideradas como variables de control en la fase exploratoria (E_f y ρ)^{5,6}, indica un mínimo de repeticiones para cada ensayo. Esto permite un análisis exhaustivo de la robustez del proceso mediante la relación *S/R*. En este trabajo, aparte de considerar el efecto positivo de los factores estudiados sobre la media aritmética de cada respuesta, se recurrió al estudio de la relación *S/R* como herramienta de apoyo en la selección de los niveles de estudio para la fase de optimización.

5.2 ESTUDIO EXPLORATORIO DE LOS SISTEMAS DE ESPUMADO

El estudio exploratorio presentado a continuación para cada sistema de espumado, se llevó a cabo según la siguiente metodología de evaluación de resultados:

- ❖ Inicialmente, se prepararon los materiales según las condiciones planteadas en el diseño de experimentos seleccionado para cada sistema de espumado. A su vez, se determinó su módulo de flexión (E_f) y la densidad (ρ), información que se detalla en una tabla al principio de cada sección.
 - ❖ Seguidamente, con los resultados obtenidos para las propiedades estudiadas y mediante el uso del programa de análisis estadístico MINITAB 16®, se hizo el estudio de las medias de los efectos principales. Para este análisis se presentan los efectos principales de forma gráfica y la jerarquización de la influencia de los factores estudiados en cada sistema de espumado. Con esta información se determinaron los *factores significativos*, basado en el siguiente criterio: se considera variable significativa aquella cuyo efecto sea al menos la sexta parte del efecto de la variable más significativa.⁷
 - ❖ Finalmente, se determinó la relación S/R a través del MINITAB 16® en dos características de calidad diferentes; en el caso del *módulo de flexión específico* (E_f/ρ) se enfocó en la característica de calidad “*mayor es mejor*” y para el caso de la *densidad* (ρ) en la de “*menor es mejor*” (ver Apéndice). En ambos casos, se buscaron los niveles donde se tenía una mayor relación S/R , y que corresponderían a los niveles donde se consigue el valor deseado con la menor variación. A partir de esta información y del análisis de los efectos principales, se definieron los factores y el rango de estudio para la fase de optimización de cada sistema de espumado.
-

Para el análisis exploratorio de los diferentes sistemas se buscó una matriz ortogonal o equilibrada de las recomendadas por el Dr. Taguchi, específicamente la configuración $L_{16}(e)$, como se presenta en la tabla 5.1.⁸ La selección de esta matriz para el estudio estuvo condicionada por la cantidad de información que se pudiera sacar de cada sistema, en un rango amplio de niveles de estudio, y que está asociado a los grados de libertad del diseño; es decir, el número de comparaciones que es necesario hacer entre los niveles para tener una buena estimación del mejor nivel y de la calidad del mismo. Por tanto, se busca un diseño donde los grados de libertad de la matriz sean igual o mayor al número de factores estudiados.

Tabla 5.1. Matriz equilibrada $L_{16}(e)$ de Taguchi.⁸

Nº Experimento	Factores							Niveles
	A	B	C	D	E	F	G	
1	1	1	1	1	1	1	1	
2	1	2	2	2	1	2	2	
3	1	3	3	3	2	1	2	
4	1	4	4	4	2	2	1	
5	2	1	2	3	2	2	1	
6	2	2	1	4	2	1	2	
7	2	3	4	1	1	2	2	
8	2	4	3	2	1	1	1	
9	3	1	3	4	1	2	2	
10	3	2	4	3	1	1	1	
11	3	3	1	2	2	2	1	
12	3	4	2	1	2	1	2	
13	4	1	4	2	2	1	2	
14	4	2	3	1	2	2	1	
15	4	3	2	4	1	1	1	
16	4	4	1	3	1	2	2	

Para la matriz presentada en la tabla 5.1, se tiene un total de 16 experimentos, donde 4 factores se pueden estudiar a 4 niveles y 3 factores a 2 niveles, que hacen un total de 7 factores. Esto se traduce en 15 grados de libertad para esta matriz equilibrada, que son más que suficientes para el estudio exploratorio que se desea realizar en cada sistema de espumado. En el caso particular de la investigación realizada, las variables consideradas más relevantes en un proceso de espumado fueron analizadas en 4 niveles, es decir, la temperatura de masa (T_m),

velocidad de inyección (V_{iny}), cantidad del elemento espumante y cantidad del elemento modificante; en cambio, la contrapresión (BP), temperatura de molde (T_{md}) y velocidad de rodar (V_r) fueron consideradas a dos niveles. Por último, la presión sostenida (HP) y el tiempo de presión sostenida (t_{HP}) fueron suprimidas del proceso de espumado por inyección y el tiempo de enfriamiento (t_{enf}) fijado a 30s, para todos los sistemas (ver Capítulo 3).

A continuación, en la sección 5.2.1, se explicará detalladamente el significado de las gráficas y tablas presentadas para el sistema IA. Una vez detallada la metodología de estudio para ese sistema, y por ser similar para los demás sistemas, en las secciones siguientes se expondrán los resultados directamente y las conclusiones generales obtenidas para el resto de sistemas.

5.2.1 Sistema IA - EQHMS

Para el sistema EQHMS (Sistema IA) se utilizó el espumante químico (EQ) seleccionado (ver Capítulo 4) como elemento espumante y el polipropileno de alta resistencia en fundido (HMS PP) como elemento modificante. Los factores y niveles utilizados en el diseño de experimentos para este sistema de espumado se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IA.

Factor	Variable	Unidad	Niveles			
			1	2	3	4
A	T_m	°C	190	210	230	250
B	EQ	%	0,5	1,3	2,1	3
C	V_{iny}	mm/s	15	50	85	120
D	HMS PP	%	0	10	20	30
E	BP	bar	20	80		
F	T_{md}	°C	30	60		
G	V_r	rpm	50	100		

En relación a la selección de los niveles, señalados en la tabla anterior, para el estudio exploratorio del sistema IA se tomó en cuenta lo siguiente:

- En el caso de la temperatura de masa (T_m), se fraccionó el rango de temperaturas usualmente utilizado para el procesado del *PP* seleccionado en cuatro valores, considerando como mínimo valor la temperatura donde ya se ha alcanzado la descomposición del elemento espumante y liberación consiguiente del gas (ver *Capítulo 4*), y como máximo valor a aquella temperatura que permite un proceso estable en cuanto a estabilidad dimensional y apariencia.
- En cuanto a las cantidades del elemento espumante *EQ*, se consideró un rango amplio que abarca los valores recomendados por el comerciante (2-3%).⁹
- Para la velocidad de inyección (V_{iny}), se tomaron niveles comprendidos entre el mínimo y máximo de los valores típicos usados en la inyección de *PP* en la máquina seleccionada.
- La cantidad de *HMS PP* utilizada fue seleccionada según la menor cantidad necesaria establecida para alcanzar un buen comportamiento del material en el espumado, según lo consultado en la bibliografía.¹⁰
- La contrapresión (*BP*), temperatura de molde (T_{md}) y velocidad de rodar (V_r) fueron evaluados en niveles que permitieran distinguir entre casos extremos de homogeneización del fundido y tiempo de residencia (*BP*, V_r) y enfriamiento de la pieza (T_{md}).

En la *tabla 5.3*, se presentan las condiciones y los valores obtenidos para las variables de control, módulo de flexión específico Ef/ρ y densidad ρ en cada uno de los materiales fabricados a partir del diseño de experimentos del *sistema IA*. Seguidamente, a partir de los datos obtenidos y mediante el uso del software, se construyeron las gráficas relacionadas con la contribución de cada una de las variables (factores) al módulo de flexión específico y a la densidad del material espumado (ver *figuras 5.1 y 5.2*). En ellas se indica una línea base que pasa por el

valor medio de la propiedad de todos los experimentos realizados en el diseño, valor que coincide con el de la *tabla 5.3*.

Tabla 5.3. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IA.

Nº Exp.	Notación	T_m	% EQ	V_{iny}	% HMS PP	BP	T_{md}	V_r	E_f (MPa)	ρ (g/cm³)	E_f/ρ
1	EQHMS 1	190	0,5	15	0	20	30	50	1189	0,9033	1317
2	EQHMS 2	190	1,3	50	10	20	60	100	1493	0,8677	1721
3	EQHMS 3	190	2,1	85	20	80	30	100	1382	0,8587	1609
4	EQHMS 4	190	3,0	120	30	80	60	50	1494	0,8563	1744
5	EQHMS 5	210	0,5	50	20	80	60	50	1469	0,9067	1620
6	EQHMS 6	210	1,3	15	30	80	30	100	1590	0,8677	1833
7	EQHMS 7	210	2,1	120	0	20	60	100	1209	0,8153	1483
8	EQHMS 8	210	3,0	85	10	20	30	50	1372	0,8260	1662
9	EQHMS 9	230	0,5	85	30	20	60	100	1575	0,8460	1862
10	EQHMS 10	230	1,3	120	20	20	30	50	1438	0,8217	1750
11	EQHMS 11	230	2,1	15	10	80	60	50	1491	0,8410	1773
12	EQHMS 12	230	3,0	50	0	80	30	100	980	0,7910	1239
13	EQHMS 13	250	0,5	120	10	80	30	100	1397	0,8457	1652
14	EQHMS 14	250	1,3	85	0	80	60	50	1185	0,8017	1478
15	EQHMS 15	250	2,1	50	30	20	30	50	1534	0,8250	1860
16	EQHMS 16	250	3,0	15	20	20	60	100	1564	0,8297	1885
Media									1398	0,8440	1655

Módulo de Flexión Específico - Sistema EQHMS

Efectos principales de los factores estudiados

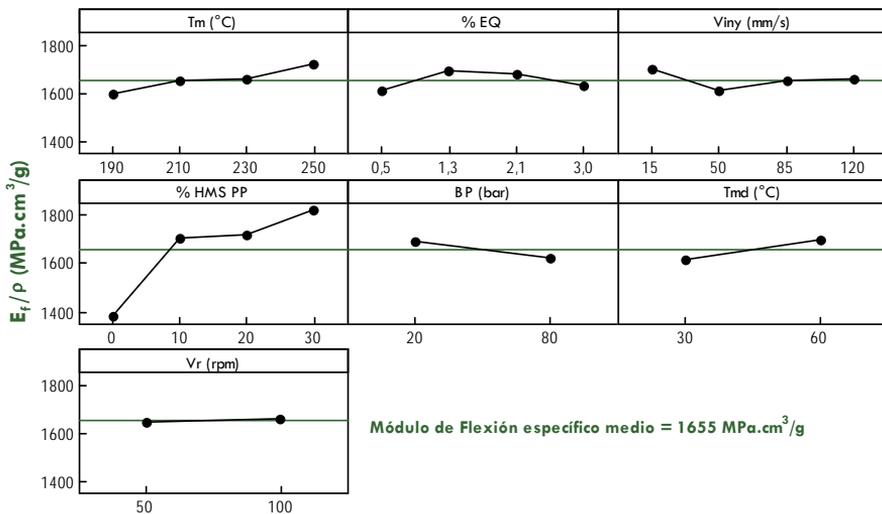


Figura 5.1. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IA – EQHMS, según el estudio exploratorio.

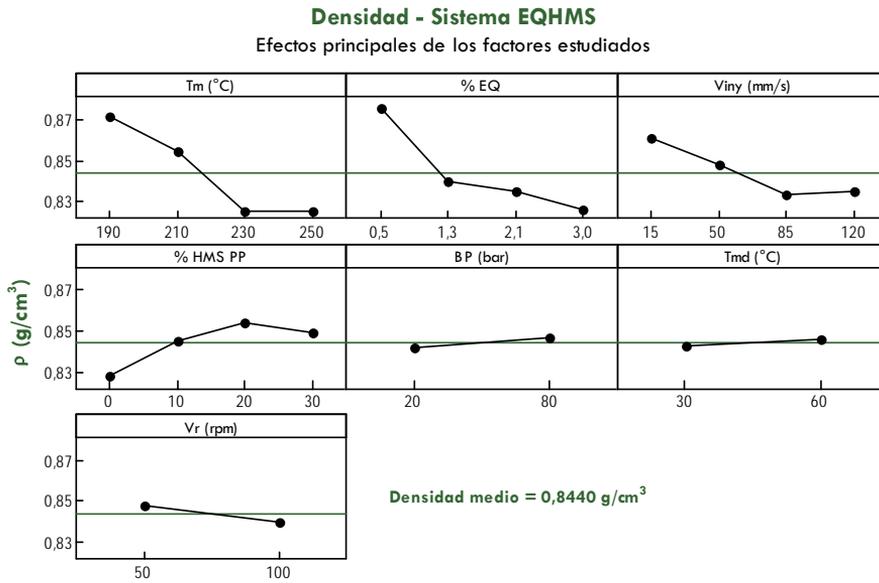


Figura 5.2. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IA – EQHMS, según el estudio exploratorio.

Se puede apreciar en todas las gráficas, la desviación que existe entre el valor medio de cada nivel con respecto a la línea base, además del rango de variación que provoca cada factor de estudio sobre cada parámetro de control. Por ejemplo, en el caso del comportamiento de la densidad con la T_m , se tiene que la media de densidad de los experimentos en los cuales la temperatura de masa era 190°C ha sido $0,8715\text{ g/cm}^3$, es decir un aumento de $0,0275\text{ g/cm}^3$ respecto a la línea base (media aritmética general). De esta manera se podría estudiar el efecto asociado a cada variable/nivel.

En el caso del estudio exploratorio realizado, se consideró el efecto global de cada factor en la respuesta obtenida, de manera que se pudiese cumplir con el objetivo de un material de módulo específico alto con una baja densidad asociada. De este análisis se podrían conseguir los *factores significativos* o aquellos que tienen un efecto importante sobre la propiedad analizada.

Estos factores significativos se pueden clasificar en *progresivos*, *saturados* y *singulares*. Los primeros son aquellos en los que un aumento (o

disminución) en el nivel provoca un aumento (o disminución) significativo en la respuesta, los segundos corresponden a los que después de determinado nivel (valor de saturación) no provocan un aumento significativo en la respuesta y los últimos, corresponden a aquellos en donde no existe una relación directa entre el aumento del nivel y la respuesta.¹¹

La jerarquización de las variables estudiadas se realizó tomando los valores medios obtenidos en la respuesta y calculando la diferencia o *delta* que se produce entre niveles consecutivos, asociado a cada factor de estudio. Para ello se definieron los *deltas localizados* (Δ_{ij}) según la ecuación (13).

$$\Delta_{ij} = (\text{Valor medio nivel } j) - (\text{Valor medio nivel } i) \quad (13)$$

Selección de Factores Significativos

Para seleccionar los factores significativos se trabajó con los valores presentados en la *tabla 5.4* y *5.5*. En ambas tablas se presentan los valores medios de cada variable de control, correspondiente a los diferentes niveles evaluados en cada factor del *DOE*. Adicionalmente, en la franja sombreada de ambas tablas, se muestran el delta total o amplitud de variación entre las respuestas alcanzadas en los diferentes niveles estudiados por factor.

Tabla 5.4. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IA – EQHMS.

Nivel	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T _m	% EQ	V _{iny}	% HMS PP	BP	T _{md}	V _r
1	1598	1613	1702	1379	1692	1615	1650
2	1649	1695	1610	1702	1619	1696	1660
3	1656	1681	1653	1716			
4	1718	1632	1657	1825			
Delta	121	83	92	445	74	81	10
Orden	2	4	3	1	6	5	7

Tabla 5.5. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IA – EQHMS.

Nivel	Densidad (g/cm ³)						
	T _m	% EQ	V _{iny}	% HMS PP	BP	T _{md}	V _r
1	0,8715	0,8754	0,8604	0,8278	0,8418	0,8424	0,8477
2	0,8539	0,8397	0,8476	0,8451	0,8461	0,8456	0,8402
3	0,8249	0,8350	0,8331	0,8542			
4	0,8255	0,8257	0,8347	0,8488			
Delta	0,0466	0,0497	0,0273	0,0264	0,0043	0,0032	0,0075
Orden	2	1	3	4	6	7	5

A partir de esta información se hizo una selección de los factores significativos, considerando a aquellas variables que cumplieran con el requisito de ser, al menos, la sexta parte de amplitud de respuesta conseguida por la variable más significativa. La variable más significativa está numerada con un uno (1) en la fila denominada como orden en la tabla 5.5 y sucesivamente se enumeran las siguientes variables basado en la jerarquización. Aquellos factores no significativos se señalaron con color rojo y los factores significativos de color azul, para ambas propiedades usadas como variables de control.

Aunque este procedimiento no da información del comportamiento de la respuesta entre cada par de niveles por factor estudiado, sirve para discriminar los factores no significativos. Como se puede observar en las tablas 5.4 y 5.5, el factor significativo más influyente en el módulo de flexión específico (E_f/ρ) es la cantidad de HMS PP añadida al sistema, que tiene una variación de 445 MPa.cm³/g entre el mínimo y máximo valor medio de módulo de flexión específico. Al igual que para el caso de la densidad (ρ), el factor más significativo es la cantidad de EQ utilizada.

Para la selección de los factores a usar en la fase de optimización, se tomó en cuenta la jerarquización global realizada para el módulo de flexión específico, y posteriormente la correspondiente a la densidad. De allí que para el sistema IA (EQHMS), se seleccionaran todas las variables para la siguiente fase del estudio, exceptuando la contrapresión (BP) y la

velocidad de rodar (V_r); factores que tampoco son significativos en el comportamiento de la densidad.

Selección de rango de estudio

En la elección del rango óptimo de estudio de los factores seleccionados para la fase de optimización del sistema IA - EQHMS se tuvieron en cuenta varias consideraciones:

- El estudio de jerarquización realizado entre el rango de niveles por cada factor estudiado, mediante la determinación y análisis del valor de delta parcial según se indicó anteriormente.
- El estudio de la relación señal/ruido (S/R), que en el caso del módulo de flexión específico (E_f/ρ) se enfocó en la característica de calidad “mayor es mejor” y para el caso de la densidad (ρ) en la de “menor es mejor”.
- Otras condiciones limitantes como coste del material, o limitantes del procesado relacionadas con el desempeño de la máquina o calidad de piezas obtenidas.

Para llevar a cabo esta parte del estudio, se determinó el valor del *delta localizado* de las propiedades de control, para las diferentes regiones delimitadas por los niveles indicados en el diseño de experimentos realizado (Ver tabla 5.6). Se ha trabajado el valor de delta con su signo asociado, sin considerar el valor absoluto, ya que un signo negativo daría un indicativo de una disminución en el valor medio de la propiedad en ese sector; de igual manera se tendría en la forma inversa para cuando ocurre un aumento de la propiedad.

De los valores determinados para cada variable de control, se pueden observar regiones donde se tiene un cambio favorable del módulo de flexión específico, y que se resaltan en la tabla 5.6 con letra **negrita**, de igual forma ocurre para la densidad. Además, las filas que

aparecen sombreados en la *tabla 5.6* corresponden a los deltas determinados para los factores no significativos.

Tabla 5.6. Jerarquización de los factores en función de los deltas de módulo de flexión específico y densidad para el sistema IA – EQHMS en la fase exploratoria.

Delta	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T_m	% EQ	V_{iny}	% HMS PP	BP	T_{md}	V_r
Δ_{1-2}	51	82	-92	323	-73	81	10
Δ_{2-3}	7	-14	43	14			
Δ_{3-4}	62	-49	4	109			

Delta	Densidad (g/cm ³)						
	T_m	% EQ	V_{iny}	% HMS PP	BP	T_{md}	V_r
Δ_{1-2}	-0,0176	-0,0357	-0,0128	0,0173	0,0043	0,0032	-0,0075
Δ_{2-3}	-0,0290	-0,0047	-0,0145	0,0091			
Δ_{3-4}	0,0006	-0,0093	0,0016	-0,0054			

Si se observan los valores expuestos en la *tabla 5.6*, en relación al módulo de flexión específico, se distingue un rango de variación mayor entre los dos primeros niveles para los factores significativos señalados (exceptuando T_m y V_{iny}). En cuanto a la densidad, no hay ninguna coincidencia en las regiones asociadas a una mayor caída para esta respuesta entre los diferentes factores significativos, ya que se observa una disminución significativa entre los niveles 1 y 2 para la cantidad de EQ, aunque para factores como T_m y V_{iny} ocurre entre los niveles 2 y 3.

Sin embargo, la información presentada no es suficiente para estimar el mejor rango de estudio para la fase de optimización, considerado el objetivo general de la investigación. Para ello, se trabajó el análisis de la *relación S/R*. El valor determinado para la relación S/R para cada nivel del diseño de experimentos se presenta en la *tabla 5.7*.

Para estimar el valor de la relación S/R para cada variable de control, se consideraron dos características de calidad que poseen cálculos diferentes (ver *Apéndice*), que permiten relacionar un mayor valor de esta relación con los niveles donde se alcanza el mayor aumento o disminución

de la variable de respuesta, según sea el caso, con la mayor repetitibilidad.¹² Los mayores valores obtenidos para la relación S/R por cada factor estudiado se señalan en letras negritas en la *tabla 5.7*.

Tabla 5.7. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IA –EQHMS.

Factores ▾	NIVEL 1						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	V_{iny}	% EQ	T_{md}	BP	V_r
E_f/ρ	62,74	64,00	64,52	64,07	64,06	64,50	64,30
ρ	1,65	1,20	1,31	1,16	1,50	1,50	1,44
Factores ▾	NIVEL 2						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	V_{iny}	% EQ	T_{md}	BP	V_r
E_f/ρ	64,61	64,31	64,01	64,55	64,55	64,11	64,31
ρ	1,46	1,38	1,45	1,52	1,46	1,46	1,52
Factores ▾	NIVEL 3						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	V_{iny}	% EQ			
E_f/ρ	64,66	64,25	64,32	64,47			
ρ	1,38	1,68	1,59	1,57			
Factores ▾	NIVEL 4						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	V_{iny}	% EQ			
E_f/ρ	65,21	64,66	64,36	64,13			
ρ	1,43	1,67	1,57	1,67			

En la *tabla 5.7* se organizaron los factores en orden de la importancia de su efecto sobre el módulo de flexión específica (E_f/ρ); además, aparecen sombreadas las columnas de valores correspondientes a los factores no significativos. Sin embargo, el valor obtenido para la relación S/R podría estimar cual de los dos niveles sería el más indicado para cumplir con los requerimientos que se persiguen y de mayor estabilidad. En el caso del sistema IA –EQHMS un valor de BP igual a 20 bares (nivel 1) y de V_r igual a 100 rpm (nivel 2), contribuiría a los objetivos que se desean alcanzar de mayor E_f/ρ a un menor ρ .

Como se puede observar, el mayor valor de S/R no coincide en ninguno de los niveles utilizados para evaluar la influencia de los

diferentes factores en las variables de control. Sin embargo, si se combina la información recogida para la relación S/R y los deltas localizados, y se incluyen las limitantes que existen para cada uno de los factores durante el espumado, se podría extraer como rango adecuado de estudio para la fase de optimización del sistema IA - EQHMS, el siguiente:

- ❖ En relación a la cantidad de HMS PP, se consideró como rango de estudio entre 10 y 20% (niveles 2-3), regido por los niveles donde existe un balance entre los valores de S/R conseguidos para las variables de control consideradas y el coste asociado a la incorporación de este material en el sistema.
 - ❖ Con respecto a la temperatura de masa fundida (T_m), se incluyó el rango donde se alcanzaban los mayores valores de S/R para ambos parámetros control, es decir, entre 230 y 250°C (niveles 3-4), aunque la temperaturas se han bajado en 10°C para evitar defectos asociados al procesado, como la contracción y estabilidad dimensional, aparte de conseguir una mejor apariencia.
 - ❖ En relación a la velocidad de inyección (V_{iny}) se estableció como región de estudio la comprendida entre 50 y 90mm/s (niveles 2-3), que correspondía al sector donde ocurría la mayor variación hacia lo deseado para ambas variables de control, con una relación S/R bastante alta para el módulo y muy alta para la densidad. Esto se debe a que en el caso del módulo específico más alto, no existe una disminución de la densidad suficientemente alta.
 - ❖ Para evaluar el efecto de la cantidad del elemento espumante EQ en la siguiente fase, se decidió trabajar entre 1,5 y 2,5%; rango derivado de la región 1,3 y 2,1% (niveles 2-3), donde destaca una mayor relación S/R para el caso del módulo de flexión específico e incluye a los niveles con menor densidad del material obtenido, sin llevar la cantidad de espumante EQ a porcentajes que puedan afectar demasiado al comportamiento del módulo y el aspecto final
-

del material espumado. Finalmente, en el caso de la temperatura de molde (T_{md}) se utilizó como rango de análisis entre 30 y 60°C.

5.2.2 Sistema IB - EQMEV

El sistema EQMEV (Sistema IB) está compuesto por el mismo elemento espumante (EQ) que el sistema anterior y microesferas huecas de vidrio (MEV) como elemento modificante. Los factores y niveles utilizados en el diseño de experimentos para este sistema de espumado se presentan en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IB.

Factor	Variable	Unidad	Niveles			
			1	2	3	4
A	T_m	°C	190	210	230	250
B	EQ	%	0,5	1,3	2,1	3
C	V_{iny}	mm/s	15	50	85	120
D	MEV	%	0	2	4	6
E	BP	bar	20	80		
F	T_{md}	°C	30	60		
G	V_r	rpm	50	100		

En la selección de los niveles para el estudio del sistema IB se hicieron las mismas consideraciones anteriores, sólo que en el caso de la cantidad de MEV se tomó en cuenta la mínima cantidad de esta carga ligera que se pudiese añadir, para lograr reforzar el sistema sin cambios significativos en la densidad del material final. Por lo tanto, se establecieron niveles desde 0 al 6% de MEV en el material final.

En la tabla 5.9, se presentan las condiciones y los valores obtenidos para las variables de control, módulo de flexión específico Ef/ρ y densidad ρ , en cada uno de los materiales fabricados a partir del diseño de experimentos del sistema IB.

De igual manera que para el caso anterior, se construyeron las gráficas que relacionan la contribución de cada una de los factores en el

módulo de flexión específico y en la densidad del material espumado (ver figuras 5.3 y 5.4).

Tabla 5.9. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IB.

N° Exp.	Notación	T_m	% EQ	V_{iny}	% MEV	BP	T_{md}	V_r	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E_f/ρ
1	EQMEV1	190	0,5	15	0	20	30	50	1295	0,8994	1440
2	EQMEV2	190	1,3	50	2	20	60	100	1376	0,8792	1565
3	EQMEV3	190	2,1	85	4	80	30	100	1337	0,8346	1603
4	EQMEV4	190	3,0	120	6	80	60	50	1441	0,8334	1729
5	EQMEV5	210	0,5	50	4	80	60	50	1460	0,8682	1682
6	EQMEV6	210	1,3	15	6	80	30	100	1462	0,8492	1722
7	EQMEV7	210	2,1	120	0	20	60	100	1273	0,8672	1468
8	EQMEV8	210	3,0	85	2	20	30	50	1244	0,8316	1496
9	EQMEV9	230	0,5	85	6	20	60	100	1474	0,8514	1731
10	EQMEV10	230	1,3	120	4	20	30	50	1287	0,8264	1557
11	EQMEV11	230	2,1	15	2	80	60	50	1362	0,8518	1599
12	EQMEV12	230	3,0	50	0	80	30	100	1220	0,8408	1451
13	EQMEV13	250	0,5	120	2	80	30	100	1343	0,8704	1543
14	EQMEV14	250	1,3	85	0	80	60	50	1327	0,8766	1514
15	EQMEV15	250	2,1	50	6	20	30	50	1380	0,8046	1715
16	EQMEV16	250	3,0	15	4	20	60	100	1391	0,8202	1696
Media									1355	0,8503	1594

Módulo de Flexión Específico - Sistema EQMEV

Efectos principales de los factores estudiados

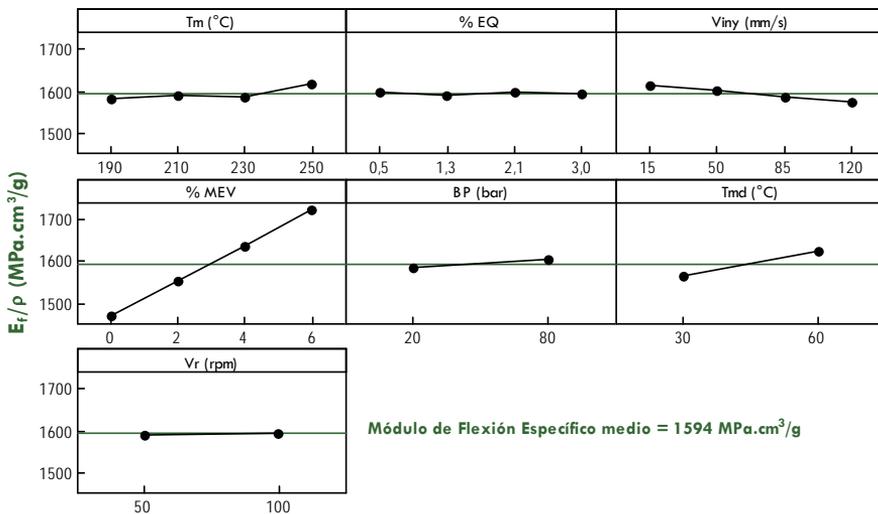


Figura 5.3. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IB – EQMEV, según el estudio exploratorio.

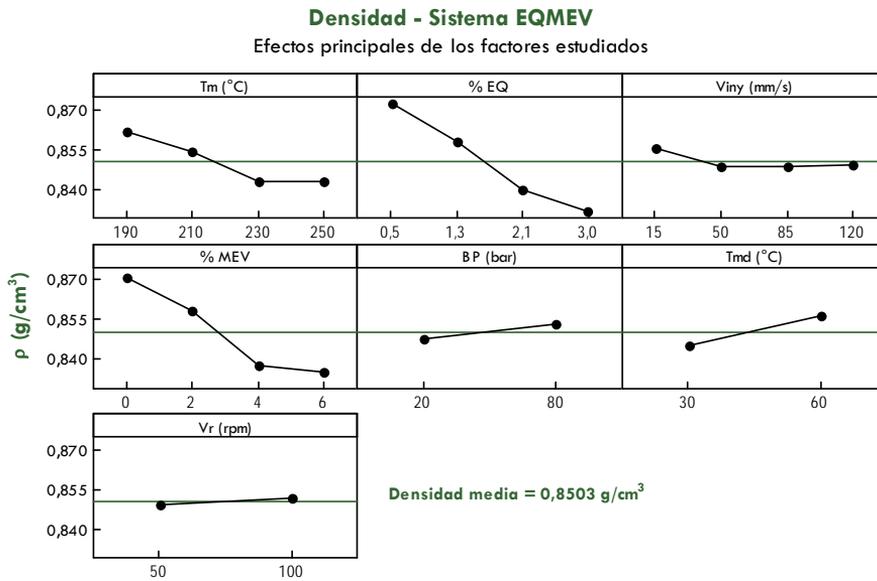


Figura 5.4. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IB – EQMEV, según el estudio exploratorio.

Se puede apreciar en las gráficas correspondientes al módulo de flexión específico de la figura 5.3, el efecto significativo sobre la respuesta de la cantidad de MEV como factor significativo progresivo. Sin embargo, la densidad pareciese estar regida por la cantidad de elemento espumante y modificante, EQ y MEV, respectivamente. La línea base para el sistema IB para ambas variables de control, se encuentra ubicada en un menor valor medio de módulo de flexión específico ($1594 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$) y un mayor valor medio de densidad ($0,8503 \text{ g}/\text{cm}^3$), si se comparan con el sistema IA ($1655 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ y $0,8440 \text{ g}/\text{cm}^3$).

Selección de Factores significativos

Para seleccionar los factores significativos se consideraron los valores presentados en la tabla 5.10 y 5.11. Estos valores corresponden a las medias de cada variable de control según los niveles y factores considerados en el DOE para el sistema IB. Además, en la franja sombreada en azul se muestra la amplitud de variación entre las respuestas alcanzadas evaluadas por factor de estudio.

Tabla 5.10. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IB – EQMEV.

Nivel	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T_m	% EQ	V_{iny}	% MEV	BP	T_{md}	V_r
1	1584	1599	1614	1468	1584	1566	1592
2	1592	1589	1603	1551	1605	1623	1597
3	1585	1596	1586	1635			
4	1617	1593	1574	1724			
Delta	33	10	40	256	22	57	6
Orden	4	6	3	1	5	2	7

Tabla 5.11. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IB – EQMEV.

Nivel	Densidad (g/cm^3)						
	T_m	% EQ	V_{iny}	% MEV	BP	T_{md}	V_r
1	0,8617	0,8723	0,8551	0,8710	0,8475	0,8446	0,8490
2	0,8540	0,8579	0,8482	0,8582	0,8531	0,8560	0,8516
3	0,8426	0,8396	0,8485	0,8374			
4	0,8429	0,8315	0,8494	0,8346			
Delta	0,0191	0,0408	0,0069	0,0364	0,0056	0,0114	0,0026
Orden	3	1	5	2	6	4	7

Como se puede observar en la *tabla 5.10*, se verifica una influencia bastante significativa de la cantidad de MEV sobre el comportamiento de E_f/ρ , lo que resulta en tan solo dos factores significativos para esta variable de control en este sistema (%MEV y T_{md}), que tienen una amplitud de respuesta o delta de 256 y 57MPa, respectivamente. Por tanto, para el estudio global del sistema IB, el comportamiento de la densidad desempeña un papel importante en la selección de los factores de estudio para la fase de optimización.

En la *tabla 5.11*, se tiene que para el caso de la densidad (ρ) los factores significativos más relevantes corresponden a la cantidad de EQ y de MEV, seguidas de variables de procesamiento como son la temperatura de masa (T_m) y temperatura de molde (T_{md}), variables que fueron consideradas para la fase de optimización del sistema IB (EQMEV).

Selección de rango de estudio

En la elección del rango óptimo de estudio para la fase de optimización del sistema IB - EQMEV se tuvieron en cuenta las mismas consideraciones que para el sistema anterior.

Los valores del delta localizado de las propiedades de control obtenidas en las diferentes regiones delimitadas entre los niveles indicados en el DOE, se agruparon en la tabla 5.12, con la distinción entre los factores no significativos ubicados en las columnas sombreados en gris.

Tabla 5.12. Jerarquización de los factores en función de los deltas de densidad y módulo de flexión específico para el sistema IB – EQMEV en la fase exploratoria.

Delta	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T _m	% EQ	V _{iny}	% MEV	BP	T _{md}	V _r
Δ ₁₋₂	8	-10	-11	83	21	57	5
Δ ₂₋₃	-7	7	-17	84			
Δ ₃₋₄	32	-3	-12	89			

Delta	Densidad (g/cm ³)						
	T _m	% EQ	V _{iny}	% MEV	BP	T _{md}	V _r
Δ ₁₋₂	-0,0077	-0,0144	-0,0069	-0,0128	0,0056	0,0114	0,0026
Δ ₂₋₃	-0,0114	-0,0183	0,0003	-0,0208			
Δ ₃₋₄	0,0003	-0,0081	0,0009	-0,0028			

De los valores determinados para el módulo de flexión específico, se puede observar que la cantidad de MEV provoca cambios favorables de magnitud similar en todas las regiones definidas, con un aumento ligeramente mayor entre los valores medios de los niveles 3 y 4. En cuanto a la densidad, la mayor variación se obtuvo en la región contemplada entre los niveles 2 y 3.

Como bien se indicó anteriormente, la información presentada no es suficiente para estimar el mejor rango de estudio para la fase de optimización. Para ello, se trabajó el análisis de la señal/ruido (S/R). El

valor determinado para la relación S/R para cada nivel del DOE del sistema IB se presenta en la tabla 5.13.

Tabla 5.13. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IB –EQMEV.

Factores ∇		NIVEL 1					
Relación S/R (dB) ∇	% MEV	T_{md}	% EQ	T_m	V_{iny}	BP	V_r
E_f/ρ	63,33	63,88	64,05	63,98	64,14	63,97	64,02
ρ	1,20	1,47	1,19	1,30	1,36	1,44	1,43
Factores ∇		NIVEL 2					
Relación S/R (dB) ∇	% MEV	T_{md}	% EQ	T_m	V_{iny}	BP	V_r
E_f/ρ	63,81	64,19	64,01	64,02	64,08	64,10	64,05
ρ	1,33	1,35	1,34	1,37	1,44	1,38	1,40
Factores ∇		NIVEL 3					
Relación S/R (dB) ∇	% MEV		% EQ	T_m	V_{iny}		
E_f/ρ	64,26		64,05	63,98	63,99		
ρ	1,54		1,52	1,48	1,43		
Factores ∇		NIVEL 4					
Relación S/R (dB) ∇	% MEV		% EQ	T_m	V_{iny}		
E_f/ρ	64,73		64,02	64,16	63,93		
ρ	1,57		1,60	1,49	1,42		

En la tabla 5.13 se organizaron los factores con el mismo criterio seleccionado para el sistema IA . De igual forma, se sombrearon las columnas de los factores no significativos para cada una de las variables de control. En el caso del sistema IB –EQMEV, la determinación del mejor nivel para trabajar, en el caso de los factores no significativos, correspondería a un valor de V_{iny} igual a 15mm/s (nivel 1), una BP igual a 80 bares (nivel 2) y una V_r igual a 100 rpm (nivel 2); valores que contribuirían al objetivo de alcanzar un mayor E_f/ρ ; sin embargo, existe un comportamiento inverso de la relación S/R en el caso de la ρ , para factores como BP y V_r . Por tanto, en el caso de la selección del valor fijo de estos factores para la fase de optimización se optó por BP igual a 20 bares (nivel 1), un V_r igual a 75 rpm. En el caso particular de la V_{iny} se

seleccionó un valor fijo de 70mm/s para trabajar en un valor intermedio en cuanto a su estabilidad y delta obtenido.

Una vez analizada la información de la relación S/R y los deltas localizados, y considerando las limitantes que existen para cada uno de los factores durante el espumado, se podría tener como rango de estudio para la fase de optimización del sistema $IB - EQMEV$, lo siguiente:

- ❖ En relación a la cantidad de MEV , se consideró como rango de estudio entre 2 y 4% (niveles 2-3), regido por los niveles donde existe un balance interesante entre los valores de S/R conseguidos, el delta localizado en las variables de control y el coste asociado a la incorporación de este material en el sistema.

 - ❖ Con respecto al efecto de la cantidad del elemento espumante EQ en la siguiente fase, se decidió trabajar entre $1,5$ y $2,5\%$; rango derivado de la región $1,3$ y $2,1\%$ (niveles 2-3), donde destaca una mayor relación S/R para el caso del módulo de flexión específico e incluye a los niveles con menor densidad del material obtenido, sin tener una cantidad de EQ que pueda afectar demasiado al comportamiento del módulo y el aspecto final del material espumado. Además de incluir la región donde ocurre un cambio positivo del delta relacionado con el módulo específico E_f/ρ .

 - ❖ En cuanto a la temperatura de masa fundida (T_m), se incluyó el rango donde se alcanzaban los mayores valores de S/R para ambos parámetros control, es decir, entre 230 y 250°C (niveles 3-4), aunque las temperaturas se han bajado en 10°C para evitar defectos asociados al procesado, como la contracción y estabilidad dimensional, aparte de conseguir una mejor apariencia. Finalmente, en el caso de la temperatura de molde (T_{md}) se utilizó como rango de análisis entre 30 y 60°C .
-

5.2.3 Sistema IIA - MEPHMS

El sistema MEPHMS (Sistema IIA) está compuesto por el otro elemento espumante en estudio, es decir, las microesferas expandibles de plásticos (MEP) seleccionadas (ver Capítulo 4) y el polipropileno de alta resistencia en fundido (HMS PP) como elemento modificante. En la tabla 5.14 se presentan los factores y niveles utilizados en el diseño de experimentos para este sistema.

Tabla 5.14. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IIA.

Factor	Variable	Unidad	Niveles			
			1	2	3	4
A	T_m	°C	170	185	200	215
B	MEP	%	0,5	1,3	2,1	3
C	V_{iny}	mm/s	15	50	85	120
D	HMS PP	%	0	10	20	30
E	BP	bar	20	80		
F	T_{md}	°C	30	60		
G	V_r	rpm	50	100		

La selección de los niveles para el estudio del sistema IIA se hizo con las mismas consideraciones usadas para el sistema IA, exceptuando la temperatura de masa (T_m), para la cual se tomó en cuenta un rango de temperaturas inferior, donde las microesferas pudiesen actuar sin llegar al colapso o contracción total por efectos térmicos. La cantidad de MEP utilizada en el diseño se basó en el mismo rango porcentual usado para EQ, ya que coincidía con las recomendaciones realizadas por el fabricante de las microesferas, en relación al contenido necesario para conseguir un material espumado óptimo.¹³

En la tabla 5.15, se presentan las condiciones y los valores obtenidos para el módulo de flexión específico E_f/ρ y densidad ρ , en cada uno de los materiales fabricados a partir del DOE del sistema de espumado IIA.

De igual manera que para el caso anterior, se construyeron las gráficas presentadas en las figuras 5.5 y 5.6, donde se refleja el aporte de cada uno de los factores al módulo de flexión específico y a la densidad del material espumado.

Tabla 5.15. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IIA.

Nº Exp.	Notación	T_m	% MEP	V_{iny}	% HMS	BP	T_{md}	V_r	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E_f/ρ
1	MEPHMS1	170	0,5	15	0	20	30	50	1207	0,8983	1344
2	MEPHMS2	170	1,3	50	10	20	60	100	1365	0,8680	1573
3	MEPHMS3	170	2,1	85	20	80	30	100	1472	0,8540	1724
4	MEPHMS4	170	3,0	120	30	80	60	50	1352	0,8273	1635
5	MEPHMS5	185	0,5	50	20	80	60	50	1558	0,8813	1768
6	MEPHMS6	185	1,3	15	30	80	30	100	1560	0,8797	1773
7	MEPHMS7	185	2,1	120	0	20	60	100	1180	0,8413	1402
8	MEPHMS8	185	3,0	85	10	20	30	50	1246	0,8033	1551
9	MEPHMS9	200	0,5	85	30	20	60	100	1564	0,8803	1776
10	MEPHMS10	200	1,3	120	20	20	30	50	1426	0,8307	1717
11	MEPHMS11	200	2,1	15	10	80	60	50	1443	0,8950	1612
12	MEPHMS12	200	3,0	50	0	80	30	100	1094	0,8160	1341
13	MEPHMS13	215	0,5	120	10	80	30	100	1307	0,8710	1501
14	MEPHMS14	215	1,3	85	0	80	60	50	1147	0,8570	1338
15	MEPHMS15	215	2,1	50	30	20	30	50	1441	0,8660	1664
16	MEPHMS16	215	3,0	15	20	20	60	100	1426	0,8610	1656
Media									1362	0,8581	1586

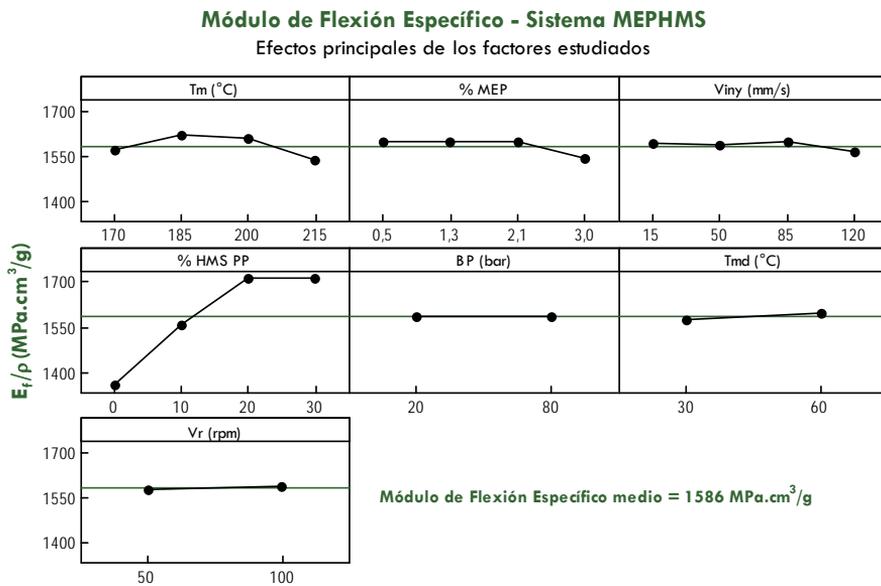


Figura 5.5. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IIA – MEPHMS, según el estudio exploratorio.

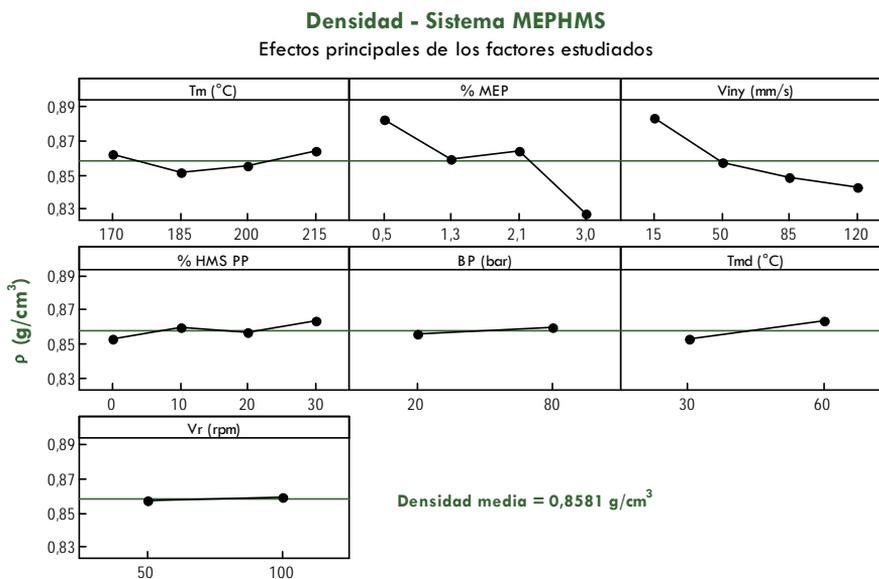


Figura 5.6. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IIA – MEPHMS, según el estudio exploratorio.

Se puede apreciar en las gráficas del módulo de flexión específico de la figura 5.5, el efecto importante sobre la respuesta de la cantidad de HMS PP como factor significativo saturado. A valores mayores del 20% de HMS PP, la respuesta se satura alrededor de un valor fijo. Por otro lado, luego de evaluar las gráficas obtenidas para ambas respuestas con la temperatura de masa, se observa que existe un valor tope y óptimo para el aumento del valor medio del módulo y disminución del valor medio de densidad, ubicado entre 185 y 200°C. La línea base para el sistema de espumado IIA para las variables de control, se encuentra ubicada en un valor medio de módulo de flexión específico igual a 1586 MPa.cm³/g y un valor medio de densidad igual a 0,8581g/cm³; valores menos favorables que en el sistema IA, lo cual indica menor efectividad del sistema IIA para conseguir el objetivo perseguido.

Selección de Factores significativos

A partir de los valores presentados en las tablas 5.16 y 5.17, se seleccionaron los factores significativos para el sistema IIA. Como en ocasiones anteriores, en la franja sombreada se muestra el delta total

entre las respuestas alcanzadas en los diferentes niveles estudiados por factor.

Tabla 5.16. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIA – MEPHMS.

Nivel	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T _m	% MEP	V _{iny}	% HMS PP	BP	T _{md}	V _r
1	1569	1597	1596	1356	1585	1577	1578
2	1624	1600	1586	1559	1586	1595	1593
3	1611	1600	1597	1716			
4	1540	1545	1564	1712			
Delta	84	55	34	360	1	18	15
Orden	2	3	4	1	7	5	6

Tabla 5.17. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIA – MEPHMS.

Nivel	Densidad (g/cm ³)						
	T _m	% MEP	V _{iny}	% HMS PP	BP	T _{md}	V _r
1	0,8619	0,8827	0,8835	0,8532	0,8561	0,8524	0,8574
2	0,8514	0,8588	0,8578	0,8593	0,8602	0,8639	0,8589
3	0,8555	0,8641	0,8487	0,8567			
4	0,8638	0,8269	0,8426	0,8633			
Delta	0,0123	0,0558	0,0409	0,0102	0,0041	0,0115	0,0015
Orden	3	1	2	5	6	4	7

Como se puede observar en la *tabla 5.16*, se verifica una variación bastante significativa con la cantidad de *HMS PP* sobre el comportamiento del módulo E_f/ρ , lo que resulta en tan solo dos factores significativos para esta variable de control en este sistema (*%HMS PP* y T_m), que tienen una amplitud de respuesta o delta de 360 y 84MPa, respectivamente. Por tanto, para el estudio global del *sistema IIA*, al igual que ocurrió para el *sistema IB*, el comportamiento de la densidad desempeña un papel importante en la selección de los factores de estudio para la fase de optimización.

En la *tabla 5.17*, se tiene que para el caso de la densidad (ρ), el factor significativo más importante es la cantidad de *MEP* principalmente; sin embargo, el resto de factores fueron considerados para la fase de optimización del *sistema IIA (MEPHMS)* por ser factores significativos para la densidad, exceptuando la contrapresión (*BP*) y la velocidad de rodar (V_r).

Selección de rango de estudio

Una vez más, en la elección del rango de estudio de los factores seleccionados para la fase de optimización del *sistema IIA - MEPHMS* se tuvieron en cuenta las mismas consideraciones que para los casos anteriores.

En la *tabla 5.18* se agrupan los valores del delta localizado para las propiedades de control en las diferentes regiones delimitadas por los niveles indicados en el *DOE* realizado, con la diferenciación de los factores no significativos ubicados en las columnas sombreadas en gris.

Tabla 5.18. Jerarquización de los factores en función de los deltas de densidad y módulo de flexión específico para el *sistema IIA – MEPHMS* en la fase exploratoria.

Delta	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T_m	% MEP	V_{iny}	% HMS PP	BP	T_{md}	V_r
Δ_{1-2}	55	3	-10	203	1	18	15
Δ_{2-3}	-13	0	11	157			
Δ_{3-4}	-71	-55	-33	-4			

Delta	Densidad (g/cm ³)						
	T_m	% MEP	V_{iny}	% HMS PP	BP	T_{md}	V_r
Δ_{1-2}	-0,0105	-0,0239	-0,0257	0,0061	0,0041	0,0115	0,0015
Δ_{2-3}	0,0041	0,0053	-0,0091	-0,0026			
Δ_{3-4}	0,0083	-0,0372	-0,0061	0,0066			

De los valores determinados para el módulo de flexión específico, se puede observar que la cantidad de *HMS PP* provoca un cambio significativo sobre la respuesta en las dos primeras regiones, sin embargo

ocurre una saturación, reflejado en una caída de sólo 4MPa, en la región comprendida entre los niveles 3 y 4, como se indicó anteriormente. En cuanto a la densidad, la mayor variación entre los valores medios no se ubicó en ninguna región en especial del rango de estudio, como se puede observar en los deltas de la *tabla 5.18*.

Ahora, para el análisis de la señal/ruido (S/R), se agruparon los valores obtenidos para cada nivel del diseño de experimentos y se presentan en la *tabla 5.19*.

Tabla 5.19. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IIA – MEPHMS.

Factores ▾	NIVEL 1						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	% MEP	V_{iny}	T_{md}	BP	V_r
E_f/ρ	62,63	63,87	63,98	64,01	63,90	63,96	63,91
ρ	1,39	1,30	1,08	1,08	1,39	1,35	1,34
Factores ▾	NIVEL 2						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	% MEP	V_{iny}	T_{md}	BP	V_r
E_f/ρ	63,84	64,16	64,02	63,94	64,00	63,95	63,99
ρ	1,32	1,40	1,32	1,34	1,27	1,31	1,32
Factores ▾	NIVEL 3						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	% MEP	V_{iny}			
E_f/ρ	64,67	64,09	64,06	64,01			
ρ	1,35	1,36	1,27	1,43			
Factores ▾	NIVEL 4						
Relación S/R (dB) ▾	% HMS PP	T_m	% MEP	V_{iny}			
E_f/ρ	64,66	63,70	63,75	63,85			
ρ	1,28	1,27	1,65	1,49			

En el caso del sistema IIA – MEPHMS, si se desea determinar el mejor nivel para trabajar para los factores no significativos, correspondería a un valor de BP igual a 20 bares (*nivel 1*) y un V_r igual a 100 rpm (*nivel 2*); valores que contribuirían con el objetivo de alcanzar un mayor E_f/ρ . Sin embargo, existe un comportamiento inverso de la relación S/R para la V_r , cuando se analizan los valores determinados para la

densidad ρ . Por tanto, en el caso de la selección del valor fijo de estos factores para la fase de optimización se optó por BP igual a 20 bares (*nivel 1*) y un V_r igual a 75rpm.

A partir del análisis de la información recogida para la relación S/R y de los deltas localizados, con la inclusión de las limitantes que existen para cada uno de los factores durante el espumado, se extrae como rango adecuado de estudio para la fase de optimización del sistema IIA - MEPHMS, lo siguiente:

- ❖ Para la cantidad de HMS PP, se consideró entre 10 y 20% (*niveles 2-3*) como rango de estudio, regido por los niveles donde existe un balance entre los valores de S/R conseguidos y el coste asociado a la incorporación de este material en el sistema, además de una valoración favorable en el delta conseguido en este rango de estudio para el caso de la densidad.
 - ❖ Con respecto a la temperatura de masa fundida (T_m), se incluyó el rango donde se alcanzaban los mayores valores de S/R para ambos parámetros control, es decir, entre 185 y 200°C (*niveles 2-3*), aunque el rango se amplió en 5°C para efectos del estudio de optimización (180-200°C).
 - ❖ Para evaluar el efecto de la cantidad del elemento espumante MEP, se decidió trabajar entre 1,5 y 2,5% en la siguiente fase; rango derivado de la región 1,3 y 2,1% (*niveles 2-3*). En este rango destaca una mayor relación S/R para el caso del módulo de flexión específico a pesar de que no incluye el nivel de menor densidad, ya que existía una caída en la relación S/R apreciable para el módulo en ese nivel de mínima densidad (*nivel 4*).
 - ❖ En relación a la velocidad de inyección (V_{iny}) se estableció la región comprendida entre 50 y 90mm/s (*niveles 2-3*), que correspondía al sector donde ocurría la mayor variación en positivo
-

para el módulo, con una relación S/R bastante alta para la densidad. Finalmente, en el caso de la temperatura de molde (T_{md}) se utilizó como rango de análisis entre 30 y 60°C.

5.2.4 Sistema IIB - MEPMEV

Por último, el sistema MEPMEV (Sistema IIB) está compuesto por las mismas microesferas expandibles de plástico anteriores (MEP) como elemento espumante y las microesferas huecas de vidrio (MEV) como elemento modificante. Los factores y niveles utilizados en el DOE para este sistema de espumado se presentan en la tabla 5.20.

Tabla 5.20. Factores y niveles considerados para el estudio exploratorio del sistema IIB.

Factor	Variable	Unidad	Niveles			
			1	2	3	4
A	T_m	°C	170	185	200	215
B	MEP	%	0,5	1,3	2,1	3
C	V_{iny}	mm/s	15	50	85	120
D	MEV	%	0	2	4	6
E	BP	bar	20	80		
F	T_{md}	°C	30	60		
G	V_r	rpm	50	100		

La selección de los niveles para el estudio del sistema IIB se hizo con las mismas consideraciones usadas para los sistemas IIA y IB. En la tabla 5.21, se presentan las condiciones y los valores obtenidos para las variables de control, según los experimentos realizados en base al DOE para el sistema IIB.

Las gráficas de la contribución de cada una de las variables a los parámetros de control, es decir, módulo de flexión específico y densidad del material espumado se presentan en las figuras 5.7 y 5.8. En relación a las gráficas del módulo de flexión específico de la figura 5.7, se distingue un efecto significativo y contrario de la temperatura de masa fundida T_m y la cantidad de MEV sobre la respuesta. En cambio, si se observa el comportamiento de la densidad en la figura 5.8, se tiene un efecto de casi igual relevancia por parte de las cantidades de MEV y de MEP en el

material, alcanzado menores valores de densidad con mayor cantidad del elemento modificante y espumante.

Tabla 5.21. Módulo de Flexión (E_f) y densidad (ρ) para el DOE exploratorio del sistema IIB.

N° Exp.	Notación	T_m	% MEP	V_{iny}	% MEV	BP	T_{md}	V_r	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E_f/ρ
1	MEPMEV1	170	0,5	15	0	20	30	50	1204	0,8930	1348
2	MEPMEV2	170	1,3	50	2	20	60	100	1395	0,8908	1566
3	MEPMEV3	170	2,1	85	4	80	30	100	1283	0,8604	1491
4	MEPMEV4	170	3,0	120	6	80	60	50	1390	0,8482	1639
5	MEPMEV5	185	0,5	50	4	80	60	50	1398	0,8786	1591
6	MEPMEV6	185	1,3	15	6	80	30	100	1405	0,8560	1641
7	MEPMEV7	185	2,1	120	0	20	60	100	1233	0,8856	1393
8	MEPMEV8	185	3,0	85	2	20	30	50	1222	0,8524	1434
9	MEPMEV9	200	0,5	85	6	20	60	100	1442	0,8674	1662
10	MEPMEV10	200	1,3	120	4	20	30	50	1302	0,8692	1497
11	MEPMEV11	200	2,1	15	2	80	60	50	1299	0,8810	1475
12	MEPMEV12	200	3,0	50	0	80	30	100	1096	0,8562	1280
13	MEPMEV13	215	0,5	120	2	80	30	100	1223	0,8860	1381
14	MEPMEV14	215	1,3	85	0	80	60	50	1107	0,8920	1241
15	MEPMEV15	215	2,1	50	6	20	30	50	1275	0,8540	1493
16	MEPMEV16	215	3,0	15	4	20	60	100	1328	0,8554	1553
Media									1288	0,8704	1480

Módulo de Flexión Específico - Sistema MEPMEV

Efectos principales de los factores estudiados

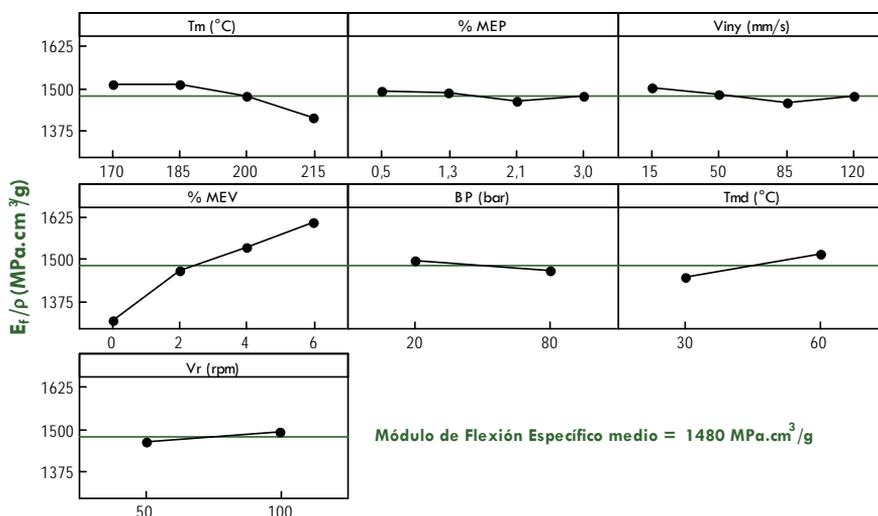


Figura 5.7. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico para el sistema IIB – MEPMEV, según el estudio exploratorio.

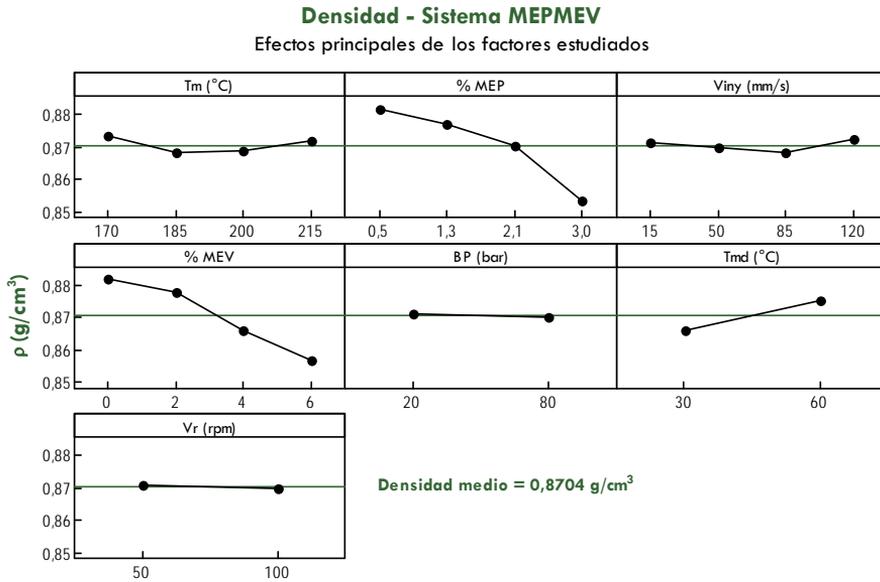


Figura 5.8. Contribución individual de cada factor a la densidad para el sistema IIB – MEPMEV, según el estudio exploratorio.

Adicionalmente, las líneas base para el sistema IIB en ambas respuestas, se encuentran ubicadas en un valor medio de módulo de flexión específico igual a $1480 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ y un valor medio de densidad igual a $0,8704 \text{ g}/\text{cm}^3$, que coloca a este sistema como el más alejado del objetivo general que se desea alcanzar, si se compara con el resto de sistemas en rangos de estudio similares.

Selección de Factores significativos

En las tablas 5.22 y 5.23 se encuentran los valores que se usaron para la selección de los factores significativos. En ambas tablas se presentan los valores medio de cada variable de control para los diferentes niveles usados en el DOE. Como en los otros tres sistemas, en la franja sombreada se muestra la amplitud de respuesta entre los valores alcanzados en los diferentes niveles por factor estudiado.

Como se puede observar en la tabla 5.22, se verifica un efecto significativo de la cantidad de MEV sobre el comportamiento del E_f/ρ_f , lo que resulta en tan solo tres factores significativos para esta variable de

control en este sistema ($\%MEV$, T_m y T_{md}), que tienen una amplitud de respuesta o delta de 293, 98 y 69MPa, respectivamente.

Tabla 5.22. Módulo de Flexión específico medio para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIB – MEPMEV.

Nivel	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T_m	$\% MEP$	V_{iny}	$\% MEV$	BP	T_{md}	V_r
1	1511	1495	1504	1316	1493	1446	1465
2	1515	1486	1483	1464	1467	1515	1496
3	1479	1463	1457	1533			
4	1417	1476	1477	1609			
Delta	98	32	47	293	26	69	31
Orden	2	5	4	1	7	3	6

Tabla 5.23. Densidad media para los niveles de cada factor estudiado en la fase exploratoria para el sistema IIB – MEPMEV.

Nivel	Densidad (g/cm ³)						
	T_m	$\% MEP$	V_{iny}	$\% MEV$	BP	T_{md}	V_r
1	0,8731	0,8813	0,8713	0,8817	0,871	0,8659	0,8711
2	0,8681	0,8770	0,8699	0,8776	0,8698	0,8749	0,8697
3	0,8684	0,8702	0,868	0,8659			
4	0,8719	0,853	0,8723	0,8564			
Delta	0,005	0,0282	0,0042	0,0253	0,0012	0,009	0,0013
Orden	4	1	5	2	7	3	6

Para el estudio global del sistema IIB se incluyó otro factor significativo para la densidad, es decir, la cantidad de MEP, factor más importante para esta variable de control. Por tanto, para la fase de optimización se consideraron todos los factores, exceptuando la velocidad de inyección (V_{iny}), la temperatura de molde (T_{md}) y la velocidad de rodar (V_r).

Selección de rango de estudio

Para la selección del rango óptimo de estudio de los factores considerados para la fase de optimización del sistema IIB – MEPHMS, se

presentan los valores del delta localizado de las propiedades de control, como en los sistemas anteriores y se agruparon en la *tabla 5.24*, con la diferenciación respectiva entre los factores no significativos y significativos.

Tabla 5.24. Jerarquización de los factores en función de los deltas de módulo de flexión específico y densidad para el sistema IIB – MEPMEV en la fase exploratoria.

Delta	Módulo de Flexión Específico medio (MPa)						
	T _m	% MEP	V _{iny}	% MEV	BP	T _{md}	V _r
Δ ₁₋₂	4	-9	-21	148	-26	69	31
Δ ₂₋₃	-36	-23	-26	69			
Δ ₃₋₄	-62	13	20	76			

Delta	Densidad (g/cm ³)						
	T _m	% MEP	V _{iny}	% MEV	BP	T _{md}	V _r
Δ ₁₋₂	-0,0050	-0,0043	-0,0014	-0,0041	-0,0012	0,0090	-0,0014
Δ ₂₋₃	0,0003	-0,0068	-0,0019	-0,0117			
Δ ₃₋₄	0,0035	-0,0172	0,0043	-0,0095			

De los valores determinados para el módulo de flexión específico, se puede observar que el efecto de la cantidad de MEV provoca un aumento significativo entre los niveles 1 y 2, aunque para las otras dos regiones el aumento continuó pero no de forma tan pronunciada. En cuanto a la densidad, la mayor variación no se ubicó en ninguna región en especial del rango de estudio, como se verifica en los deltas de la *tabla 5.24*.

En cuanto al análisis de la señal/ruido (*S/R*) para el sistema IIB – MEPMEV, se agruparon los valores obtenidos para cada nivel del DOE en la *tabla 5.25*. La determinación del mejor nivel para trabajar en este sistema, en el caso de los factores no significativos, correspondería a un valor de BP igual a 20 bares (nivel 1), un V_r igual a 100 rpm (nivel 2); sin embargo existe un comportamiento inverso de la relación *S/R* en el caso de la ρ , para la BP, aunque de menor importancia.

Tabla 5.25. Relación S/R para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y la densidad (ρ) para el sistema IIB – MEPMEV.

Factores ↘		NIVEL 1						
Relación S/R (dB) ↘	% MEV	T_m	T_{md}	% MEP	V_{iny}	BP	V_r	
E_f/ρ	62,37	63,56	63,18	63,46	63,52	63,47	63,29	
ρ	1,10	1,18	1,25	1,10	1,20	1,20	1,20	
Factores ↘		NIVEL 2						
Relación S/R (dB) ↘	% MEV	T_m	T_{md}	% MEP	V_{iny}	BP	V_r	
E_f/ρ	63,30	63,59	63,57	63,40	63,39	63,29	63,47	
ρ	1,14	1,23	1,16	1,14	1,21	1,21	1,21	
Factores ↘		NIVEL 3						
Relación S/R (dB) ↘	% MEV	T_m		% MEP	V_{iny}			
E_f/ρ	63,71	63,36		63,30	63,22			
ρ	1,21	1,23		1,25	1,23			
Factores ↘		NIVEL 4						
Relación S/R (dB) ↘	% MEV	T_m		% MEP	V_{iny}			
E_f/ρ	64,12	62,99		63,35	63,37			
ρ	1,38	1,19		1,35	1,19			

Por tanto, en el caso de la selección del valor fijo de estos factores para la fase de optimización, se optó por *BP* igual a 20 bares (*nivel 1*) y un V_r igual a 75 rpm, ajustado a las razones explicadas anteriormente. En cuanto a la V_{iny} se seleccionó un valor fijo de 70 mm/s para trabajar en un valor intermedio en cuanto a su estabilidad y delta obtenido.

Con los datos de la relación S/R y los deltas localizados, sin olvidar la inclusión de las limitantes que existen, se definió como rango adecuado de estudio para la fase de optimización del sistema IIB - MEPMEV, lo siguiente:

- ❖ En relación a la cantidad de MEV, se consideró como rango de estudio entre 2 y 4% (*niveles 2-3*), regido por los niveles donde existe un balance interesante entre los valores de S/R conseguidos para las variables de control, el delta localizado y el coste asociado a la incorporación de este material en el sistema.

- ❖ En cuanto a la temperatura de masa fundida (T_m), se incluyó el rango donde se alcanzaban los mayores valores de S/R para ambos parámetros control, es decir, entre 185 y 200°C (niveles 2-3), aunque el rango se amplió en 5°C para efectos del estudio de optimización (180-200°C).
- ❖ Con respecto al efecto de la cantidad del elemento espumante MEP en la siguiente fase, se decidió trabajar entre 1,5 y 2,5%; rango derivado de la región 1,3 y 2,1% (niveles 2-3), donde destaca una relación S/R relativamente alta, para el caso del módulo de flexión específico, a pesar de que no incluye el nivel de menor densidad del material obtenido (nivel 4), ya que aumentaba los costes asociado al elemento espumante. Finalmente, en el caso de la temperatura de molde (T_{md}) se utilizó como rango de análisis entre 30 y 60°C.

5.3 CONCLUSIONES

El estudio exploratorio realizado mediante la aplicación de un *DOE* pudo llevarse a cabo utilizando matrices equilibradas de las recomendadas por *Taguchi*. Esto permitió considerar el mayor número de factores que pudiesen afectar a la respuesta deseada en cada sistema de espumado planteado para un rango de estudio amplio, reduciendo el tiempo de experimentación, uso de recursos y número de experimentos en sólo 16 referencias por diseño, en comparación a una matriz completa de experimentos, es decir, más de 2000 referencias necesarias.

En la presente investigación, la evaluación de los factores (parámetros de procesado, cantidad de elemento espumante y de elemento modificante) mediante el análisis de los efectos principales sobre los parámetros de control, utilizando como herramienta un software estadístico como el *MINITAB 16*®, permitió discriminar entre los factores significativos y no significativos, delimitando el estudio en la fase de optimización tan sólo a variables que posean un efecto importante sobre la respuesta final.

La relación S/R contribuyó en gran medida en la selección del rango de estudio en el cual se podría trabajar en la fase de optimización, si se quieren cumplir con los objetivos planteados. Aunque los deltas localizados, costes y otros efectos fueron determinantes en la selección final.

De los sistemas de espumado planteados, el sistema IA (EQHMS) presentó los mejores valores de media respecto al objetivo planteado para las variables de control consideradas (E_f/ρ y ρ). A su vez, ocurrió lo contrario para el sistema IIB (MEPMEV), que fue el que presentó los peores valores medios de todas las referencias consideradas en el DOE.

En la tabla 5.26 se presentan los factores y niveles seleccionados para la fase de optimización, usando un DOE según Taguchi.

Tabla 5.26. Factores y rango de estudio para la fase de optimización de los diferentes sistemas.

SISTEMA IA – EQHMS						
% HMS	T_m (°C)	T_{md} (°C)	% EQ	V_{iny} (mm/s)	BP (bar)	V_r (rpm)
10-20	220-240	30-60	1,5-2,5	50-90	20	75
SISTEMA IB – EQMEV						
% MEV	T_m (°C)	T_{md} (°C)	% EQ	V_{iny} (mm/s)	BP (bar)	V_r (rpm)
2-4	180-200	30-60	1,5-2,5	70	20	75
SISTEMA IIA – MEPHMS						
% HMS	T_m (°C)	T_{md} (°C)	% MEP	V_{iny} (mm/s)	BP (bar)	V_r (rpm)
10-20	220-240	30-60	1,5-2,5	50-90	20	75
SISTEMA IIB – MEPMEV						
% MEV	T_m (°C)	T_{md} (°C)	% MEP	V_{iny} (mm/s)	BP (bar)	V_r (rpm)
2-4	180-200	30-60	1,5-2,5	70	20	75

5.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Jack Avery. *Injection Molding Alternatives: A Guide for Designers and Product Engineers*. Hanser Publishers. Germany. **1998**. 62-80

² Michael F Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design*. Butterworth-Heinemann. UK. **1999**, 32-84

³ Minitab Inc. *Minitab Statistical Software Tutorials*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/training/tutorials>. Consultado en: **2011**

⁴ Taguchi G., Chowdhury S., Taguchi S., *Robust Engineering*, McGraw-Hill. USA. **1999**.

⁵ Norma Española UNE-EN-ISO 178. *Determinación de las propiedades de flexión*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **2003**

⁶ Norma Española UNE-EN-ISO 1183-1. *Métodos para determinar la densidad de plásticos no celulares. Parte 1: Método de inmersión, método del picnómetro líquido y método de valoración*. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid. **2004**

⁷ Montgomery D.C. *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, Ltd. USA. **2009**

⁸ American Supplier Institute. *El Poder de Seis Sigma*. En línea. Disponible en <http://www.asispain.com/articulos.php>. Consultado en: **2007**

⁹ Masterbatches Data Sheet. Clariant. En línea. <http://www.masterbatches.com/bu/mb/internet.nsf>. Consultado: Octubre **2010**

¹⁰ Polyolefins Data Sheet. Borealis AG. En línea. Disponible en www.borealisgroup.com/e-services/datasheet. Consultado: Octubre **2010**

¹¹ Jesús Poveda Bernal. *Metodología de diseño de materiales compuestos de matriz poliolefinica reforzados con fibras discontinuas para aplicaciones en transporte*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. España. **2012**

¹² Babur Ozcelik. *Optimization of injection parameters for mechanical properties of specimens with weld line of polypropylene using Taguchi method*. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38:1067, **2011**

¹³ Sekisui "Advancell Functional Microspheres". En línea. Disponible en www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/advancell. Consultado: Octubre **2010**

Capítulo

6

SISTEMAS DE ESPUMADO FASE OPTIMIZACIÓN

En este último capítulo de resultados se establecen las condiciones óptimas del proceso para cada sistema de espumado planteado, usando el diseño de experimentos como herramienta estadística, además de su validación mediante la selección de condiciones establecidas para cada sistema, incluyendo la condición óptima. Por otra parte, se utiliza la caracterización morfológica y mecánica de los materiales seleccionados para establecer la relación estructura-propiedades. Finalmente, se analiza la posibilidad de incorporación de estos sistemas de espumado en la producción de piezas de interior de automoción según los requerimientos industriales actuales, sin olvidar los posibles costes involucrados y estableciendo las bondades y debilidades de cada sistema de espumado estudiado para cualquier aplicación en general.

Contenido

6.1 Consideraciones Generales	145
6.2 Optimización de los Sistemas de Espumado	147
6.2.1 Sistema IA - EQHMS	150
Selección de Factores e Interacciones Vitales	154
Modelo lineal para las Variables de control	158
Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima	165
6.2.2 Sistema IB - EQMEV	168
Selección de Factores e Interacciones Vitales	171
Modelo lineal para las Variables de control	173
Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima	177
6.2.3 Sistema IIA – MEPHMS	179
Selección de Factores e Interacciones Vitales	185
Modelo lineal para las Variables de control	187
Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima	190
6.2.4 Sistema IIB – MEPMEV	192
Selección de Factores e Interacciones Vitales	195
Modelo lineal para las Variables de control	196
Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima	199
6.3 Validación del DOE usado en los Sistemas de Espumado	200
6.4 Caracterización y Evaluación de las Condiciones Tipo	204
6.4.1 Comparación entre sistemas de espumado	205
6.4.2 Influencia del elemento modificante	210
6.4.3 Aplicación Industrial - Caso de Estudio.	215
6.5 Conclusiones	220
6.6 Referencias bibliográficas	221

6.1 CONSIDERACIONES GENERALES

En la optimización de los sistemas de espumado, fase final del estudio secuencial planteado mediante diseño de experimentos (DOE), se procedió a la determinación de la mejor condición de procesado para cada sistema, con el fin de obtener un material que cumpla con un módulo de flexión específico igual o superior al material de partida (PP) asociado a la menor densidad posible.

Para ello se partió de la información conseguida en la fase exploratoria (ver *Capítulo 5*) en relación al rango de estudio y los factores significativos considerados para cada sistema. En cuanto al diseño de experimentos seleccionado para esta fase, se utilizó un *DOE factorial con puntos centrales*, de manera que se pudiera realizar un análisis estadístico del efecto producido por los factores seleccionados y sus interacciones para el rango y niveles de estudio establecidos, sin olvidar la estabilidad del proceso y variabilidad inherente.

Como en la fase exploratoria, las variables de control utilizadas en todos los casos para la fase de optimización fueron la densidad (ρ) y el módulo de flexión (E_f). En cuanto al efecto sobre el módulo de flexión, se consideró su relación con la densidad o módulo de flexión específico (E_f/ρ) como variable de control directa.¹

Una vez definido el tipo de *DOE* a utilizar y determinados los factores y las variables de control a estudiar, se procedió a determinar los ensayos necesarios para cada sistema mediante el uso del *MINITAB 16®*, software que permite elaborar y analizar cada diseño de experimentos, de manera que se puedan conseguir las condiciones óptimas para cada sistema en relación al objetivo planteado.

El análisis estadístico de los datos se basó inicialmente en la jerarquización de los factores e interacciones involucradas, para distinguir los *factores e interacciones vitales*. A su vez, se usó el modelo empírico reducido, determinado con los factores e interacciones vitales y con el software, como modelo predictivo para cada variable de control analizada. Posteriormente, se procedió a estimar las condiciones óptimas de proceso con el uso del software y el modelo determinado para cada variable de control; además se seleccionaron un par de condiciones adicionales por sistema, de forma que se pudiese validar el análisis estadístico realizado.

Aprovechando las condiciones seleccionadas para la validación, se realizó el estudio de la relación estructura-propiedades para los

materiales obtenidos, basado en el efecto sobre las propiedades mecánicas y su relación con la morfología, cuando se incorporan diferentes elementos modificantes en los sistemas de espumado planteados.

Finalmente, se realizaron las consideraciones necesarias para la aplicación de los materiales obtenidos en condiciones óptimas, en piezas de interior para vehículos fabricadas en la industria de automoción, donde la rigidez en flexión y la reducción en densidad son determinantes.

6.2 OPTIMIZACIÓN DE LOS SISTEMAS DE ESPUMADO

Al igual que en la fase exploratoria, en la fase de optimización se estableció la siguiente metodología de evaluación de los resultados:

- ❖ Inicialmente, se prepararon los materiales según las condiciones planteadas en el *DOE* seleccionado para cada sistema de espumado. A su vez, se determinó su módulo de flexión (E_f) y su densidad (ρ), información que se detalla en una tabla al principio de cada sección.
 - ❖ Seguidamente, con los resultados obtenidos para las propiedades estudiadas y mediante el uso del programa de análisis estadístico *MINITAB 16*®, se realizó el estudio de los efectos provocados por los diferentes factores, que permitiese realizar la jerarquización de los factores y sus interacciones en el comportamiento de las propiedades de control (*módulo y densidad*), para un determinado intervalo de confianza. En este análisis se presentan el diagrama de Pareto, el gráfico de efectos principales y la información presentada en tablas del análisis de varianza, determinado para cada propiedad de control.
 - ❖ Una vez conocidos los factores e interacciones vitales, se calcularon los coeficientes para cada factor o interacción involucrados en el modelo empírico reducido determinado por variable de control en cada sistema de espumado. Además, se evaluó el comportamiento de
-

cada variable de control ante las *interacciones vitales* consideradas como importantes en gráficos extraídos del MINITAB 16®.

❖ Posteriormente, se utilizó la información anterior para determinar las condiciones óptimas de cada sistema, basado en el objetivo general de esta investigación y con el uso del optimizador de respuesta (*response optimizer*) disponible en el MINITAB 16®. De igual forma, se utilizó el mismo optimizador para determinar las condiciones de estudio adicionales, para la validación de los resultados obtenidos mediante el análisis estadístico y para el posterior estudio de la relación estructura-propiedades.

Para el análisis de optimización se buscó una matriz de experimentos basado en un *DOE factorial fraccionado con puntos centrales de resolución V* para los sistemas de 5 factores (*Sistemas IA y IIA*). En cambio, para los sistemas de espumado de 4 factores (*Sistemas IB y IIB*) se usó una matriz de experimentos basada en un *DOE factorial completo con puntos centrales*, como se presentan en las *tablas 6.1 y 6.2*, respectivamente.² La selección de estos tipos de *DOE* deriva de la búsqueda de matrices con el menor número de *efectos alias* posibles, que facilitasen el estudio de los efectos provocados por los factores principales y sus interacciones de segundo grado.³ Las matrices escogidas para el estudio, al igual que en la fase exploratoria, se consideraron con un número de grados de libertad igual o superior al número de factores e interacciones involucrados, de forma que se pudiese realizar una buena estimación del comportamiento de cada variable de control.

En las *tablas 6.1 y 6.2*, se indica con un nivel igual a cero (0) para todos los factores, en los experimentos que corresponden a un punto central. Se señala con un uno positivo (+1) al nivel superior y con un uno negativo (-1) al nivel inferior, según el rango de niveles determinado para cada factor utilizado en el estudio. Cada factor involucrado en el diseño se diferencia con letras en orden alfabético.

Tabla 6.1. Matriz Factorial Fraccionado de 5 factores con puntos centrales.⁴

N° Experimento	Factores				
	A	B	C	D	E
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
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	0	0	0	0	0
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	0	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0

Niveles

Tabla 6.2. Matriz Factorial Completo de 4 factores con puntos centrales.⁵

N° Experimento	Factores			
	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	1	1	1
3	1	-1	-1	-1
4	0	0	0	0
5	-1	-1	1	-1
6	1	1	-1	-1
7	1	1	1	-1
8	1	-1	1	-1
9	-1	-1	1	1
10	-1	1	-1	1
11	1	-1	-1	1
12	0	0	0	0
13	-1	1	1	-1
14	1	1	-1	1
15	-1	-1	-1	1
16	0	0	0	0
17	1	-1	1	1
18	1	1	1	1
19	-1	1	-1	-1

Niveles

Como se observa en estas tablas, el número total de experimentos es de 21 y 19, respectivamente, cada factor ha sido estudiado a dos niveles y se involucraron un número de puntos centrales determinado, partiendo de un máximo de 5 réplicas (*tabla 6.1*) a un mínimo de 3 réplicas (*tabla 6.2*). Esto se traduce en un diseño factorial fraccionado con 20

grados de libertad y un diseño factorial completo de 18 grados de libertad, que son más que suficientes para el estudio en la fase de optimización de cada sistema de espumado. Posteriormente, en el estudio detallado de cada sistema se indicarán los factores y niveles considerados para el rango de estudio seleccionado, con base a los resultados conseguidos en la fase exploratoria (ver Capítulo 5).

En la sección 6.2.1, se explicará detalladamente el significado de las gráficas y tablas presentadas para el sistema IA y se puntualizará la metodología de estudio utilizada. Se debe acotar que dicha metodología es similar para todos los sistemas, por lo que solo se desarrollará en detalle para el sistema IA.

6.2.1 Sistema IA - EQHMS

Para el sistema EQHMS (Sistema IA) se consideró la cantidad de polipropileno de alta resistencia en fundido (HMS PP) y de espumante químico (EQ), la temperatura de masa fundida (T_m), la velocidad de inyección (V_{iny}) y la temperatura de molde (T_{md}) como variables significativas; el resto de variables se consideraron en un valor fijo determinado (ver Capítulo 5). Los factores y niveles utilizados en el DOE para este sistema de espumado se presentan en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IA.

Factor	Variable	Unidad	Niveles		
			-1	0	+1
A	T_m	°C	220	230	240
B	EQ	%	1,5	2,0	2,5
C	V_{iny}	mm/s	50	70	90
D	HMS PP	%	10	15	20
E	T_{md}	°C	30	45	60

En la tabla 6.4, se presentan las condiciones y los valores obtenidos para el módulo de flexión específico (Ef/ρ) y la densidad (ρ) de cada uno de los materiales fabricados a partir del DOE seleccionado para el sistema IA.

Tabla 6.4. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial fraccionado del sistema IA.

N° Exp.	Notación	T_m (°C)	% EQ	V_{iny} (mm/s)	% HMS PP	T_{md} (°C)	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E_f/ρ
1	FEQHMS 1	230	2,0	70	15	45	1517	0,846	1793
2	FEQHMS 2	230	2,0	70	15	45	1458	0,845	1726
3	FEQHMS 3	220	1,5	50	10	60	1509	0,854	1768
4	FEQHMS 4	240	1,5	50	10	30	1466	0,865	1696
5	FEQHMS 5	220	2,5	50	10	30	1420	0,821	1730
6	FEQHMS 6	240	2,5	50	10	60	1486	0,861	1726
7	FEQHMS 7	220	1,5	90	10	30	1432	0,841	1703
8	FEQHMS 8	240	1,5	90	10	60	1503	0,885	1698
9	FEQHMS 9	220	2,5	90	10	60	1462	0,840	1741
10	FEQHMS 10	240	2,5	90	10	30	1427	0,826	1728
11	FEQHMS 11	230	2,0	70	15	45	1483	0,846	1754
12	FEQHMS 12	220	1,5	50	20	30	1523	0,840	1813
13	FEQHMS 13	240	1,5	50	20	60	1579	0,864	1828
14	FEQHMS 14	220	2,5	50	20	60	1559	0,842	1851
15	FEQHMS 15	240	2,5	50	20	30	1521	0,837	1817
16	FEQHMS 16	220	1,5	90	20	60	1610	0,848	1900
17	FEQHMS 17	240	1,5	90	20	30	1512	0,847	1785
18	FEQHMS 18	220	2,5	90	20	30	1462	0,827	1768
19	FEQHMS 19	240	2,5	90	20	60	1522	0,853	1783
20	FEQHMS 20	230	2,0	70	15	45	1505	0,846	1779
21	FEQHMS 21	230	2,0	70	15	45	1508	0,845	1785
Media							1498	0,847	1770

Seguidamente, a partir de los datos obtenidos y mediante el uso del software, se construyeron las gráficas de efectos principales relacionadas con la contribución de cada uno de los factores al módulo de flexión, densidad del material espumado y módulo de flexión específico; en el rango de estudio seleccionado (ver figuras 6.1-6.3). En ellas, una línea base (color verde) pasa por el valor medio de la propiedad cuando se consideran todos los experimentos realizados en el diseño, valor que coincide con el mostrado en la tabla 6.4. El punto rojo que aparece en todas las figuras indica el valor medio de la variable de control, obtenido de los experimentos realizados en el punto central.

Módulo de Flexión - Sistema EQHMS
Efectos principales de los factores estudiados

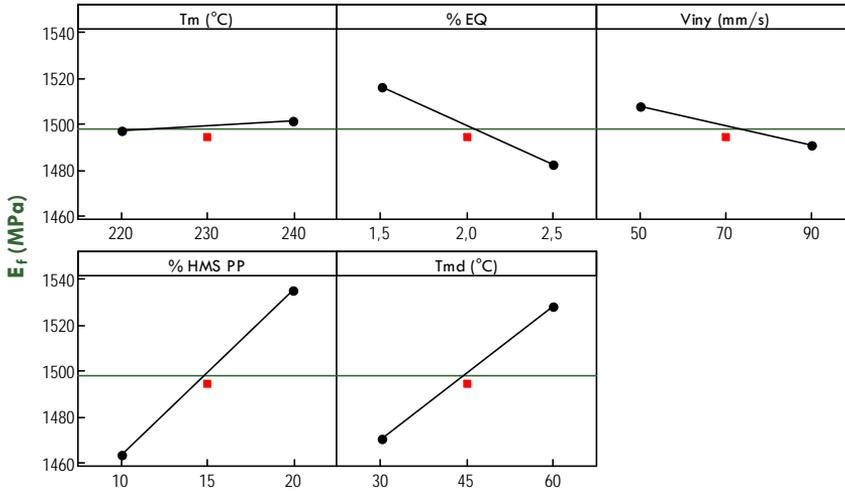


Figura 6.1. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio para la optimización del sistema IA - EQHMS.

Densidad - Sistema EQHMS
Efectos principales de los factores estudiados

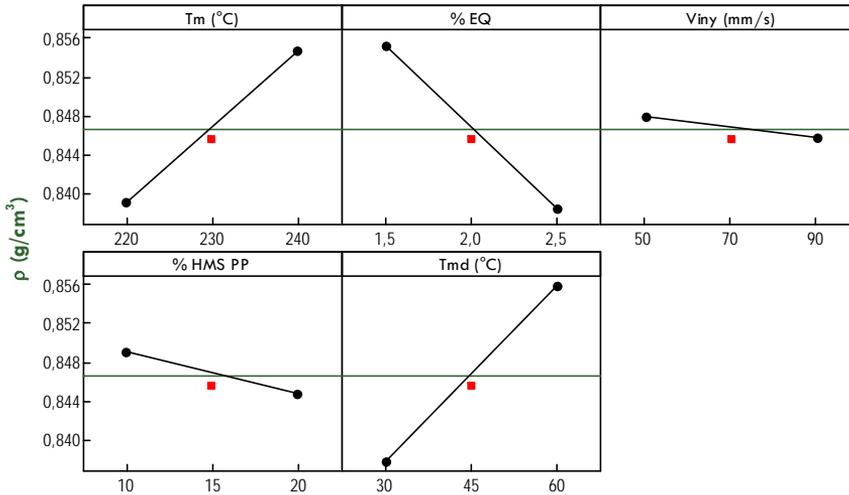


Figura 6.2. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio para la optimización del sistema IA - EQHMS.

Se puede apreciar en todas las gráficas, la pequeña desviación que existe entre el punto central y el valor medio de todos los experimentos para la propiedad correspondiente. Esto indica que en el rango de estudio seleccionado, no existe ningún tipo de curvatura significativa en el plano de respuesta. Esta información es importante a la hora de

considerar el modelo lineal obtenido del análisis estadístico mediante el *MINITAB 16*®, como se verá más adelante.³

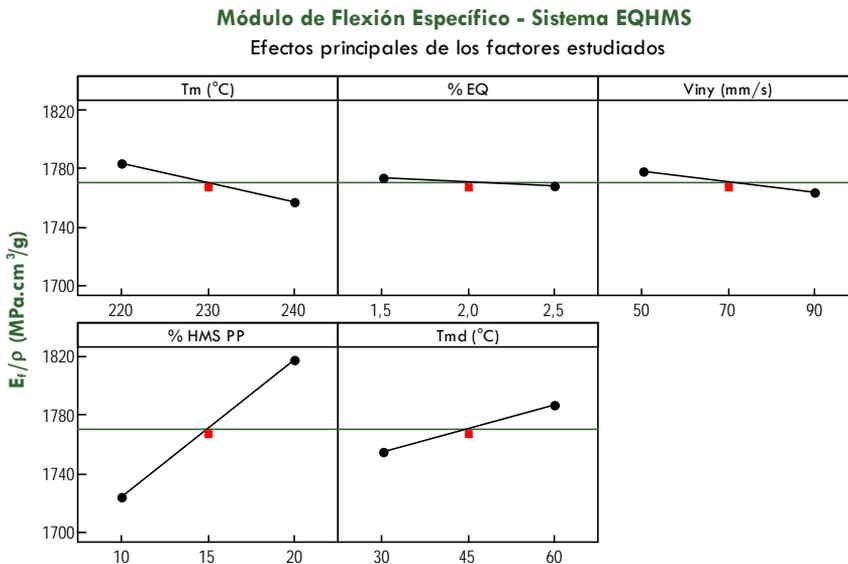


Figura 6.3. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio para la optimización del sistema IA - EQHMS.

Adicionalmente, se puede destacar la importancia de los efectos principales que generan ciertos factores en el comportamiento de las diferentes respuestas. Por ejemplo, el contenido de *HMS PP* tiene una gran influencia sobre el valor final del módulo de flexión específico; sin embargo, ocurre todo lo contrario con la V_{iny} y el %EQ, en el rango de estudio seleccionado (ver *Figura 6.3*). De igual forma, se puede identificar un efecto poco importante de la V_{iny} en el comportamiento de las diferentes propiedades de control.

A pesar de que las gráficas brindan información interesante, no es suficiente para definir cuáles de los factores son vitales o no en el comportamiento de cada variable de control. Tampoco indican cómo sería el efecto de las interacciones sobre las respuestas obtenidas. Para ello se procedió al estudio de jerarquización utilizando herramientas como el *diagrama de Pareto* y el *análisis de varianza*.

Selección de Factores e Interacciones Vitales

En la selección de los factores e interacciones vitales, fue necesario usar el diagrama de Pareto como primera herramienta de jerarquización. Este diagrama permite organizar gráficamente datos de forma que estos queden en orden de importancia de manera descendente, lo que admite asignar un orden de prioridades basado en el *principio de Pareto*, es decir, muchos factores sin importancia frente a unos pocos muy importantes.⁶

Para la construcción del diagrama de Pareto, el software se basa en el valor absoluto de los *efectos estandarizados* (relación del coeficiente y su error estándar correspondiente) en caso de existir error. En caso contrario, se basa en el valor del *efecto no estandarizado*.⁷ En la *figura 6.4* se presentan los diagramas de Pareto obtenidos para las variables de control estudiadas, incluyendo todos los factores e interacciones involucradas.

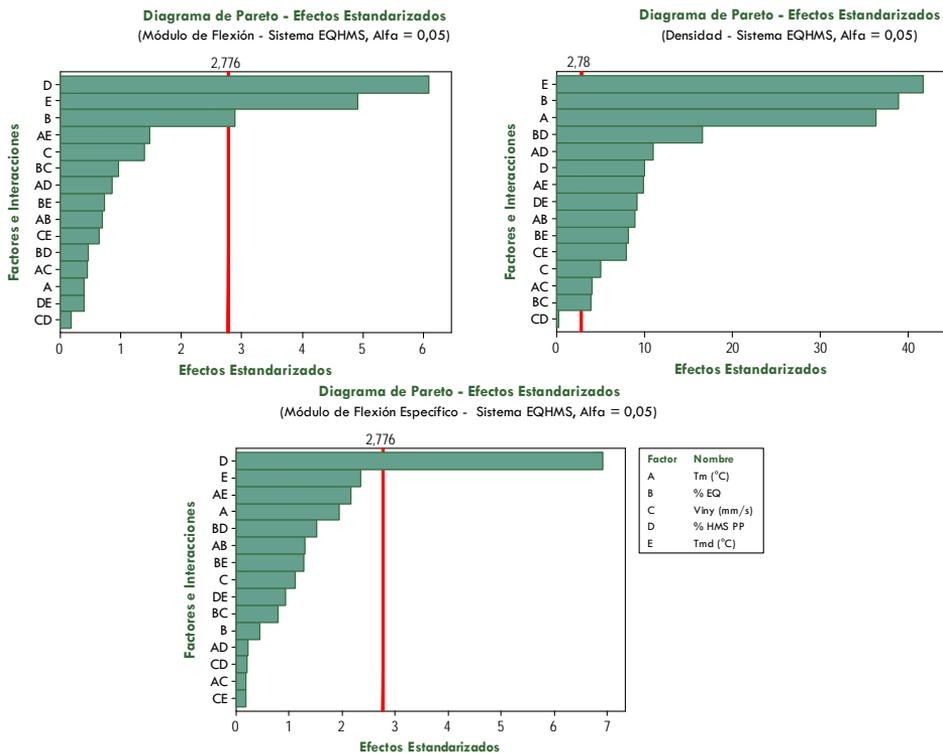


Figura 6.4. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del sistema IA - EQHMS.

En cada diagrama de Pareto, el software establece un límite de significancia (*línea roja*) para todos los efectos. Para establecer este límite fue necesario indicar un *nivel de significación* o *alfa* (α) con el que se deseaba trabajar. Este nivel es una medida de las posibilidades de fallar en la estimación del comportamiento de cada variable de control en un rango definido (*intervalo de confianza*), con $1-\alpha$ probabilidad de éxito en la estimación (*nivel de confianza*). Usualmente, un nivel de significación o α típico es igual a 0,05 que corresponde a un nivel de confianza del 95%.³ A partir del valor de α que se desee en el estudio, el software considera como límite de significancia (*línea roja*) al valor de t en $\alpha/2$ de una *distribución t de Student* con grados de libertad igual a los grados de libertad para el término de error (*ver tabla 6.5*).^{8,9}

Una vez definido el límite en el diagrama de Pareto, todos los factores o interacciones con efectos estandarizados por debajo de este valor, serían excluidos de la determinación del modelo matemático para la optimización, debido a que serían variables no vitales. Sin embargo, con el diagrama de Pareto no es suficiente para discriminar entre los factores e interacciones involucrados en el diseño.

Para conseguir completar la información que brinda el diagrama de Pareto, se tomó en cuenta la información presentada en tablas en el *MINITAB 16®* recopiladas del *análisis del diseño factorial*. Como ejemplo, en la *tabla 6.5* se agrupan los valores obtenidos de la tabla de análisis de varianza realizado para el módulo de flexión específico (E_f/ρ), sin discriminar ningún factor o interacción involucrado en el diseño.

En la tabla se presentan diferentes columnas, la primera de ellas, identificada con *DF*, corresponde a los grados de libertad asociados con cada factor, interacción o error. La segunda y tercera columna, identificadas como *Seq SS* y *Adj SS*, corresponden a la suma de cuadrados secuencial y ajustada respectivamente. Si ambas columnas representan el mismo valor para cada factor, se puede hablar de un modelo ortogonal.¹⁰

Tabla 6.5. Análisis de varianza para el Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.

Fuente	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Efectos Principales	5	43730,6	43730,6	8746,1	11,71	0,017
T_m	1	2837	2837	2837	3,80	0,123
EQ	1	146,3	146,3	146,3	0,20	0,681
V_{iny}	1	916,5	916,5	916,5	1,23	0,330
HMS PP	1	35755,5	35755,5	35755,5	47,85	0,002
T_{md}	1	4075,3	4075,3	4075,3	5,45	0,080
Interacciones 2° Orden	10	8870,6	8870,6	887,1	1,19	0,471
T_m *EQ	1	1232,1	1232,1	1232,1	1,65	0,268
T_m * V_{iny}	1	26,9	26,9	26,9	0,04	0,859
T_m *HMS PP	1	39,5	39,5	39,5	0,05	0,829
T_m * T_{md}	1	3498,5	3498,5	3498,5	4,68	0,096
EQ* V_{iny}	1	452,8	452,8	452,8	0,61	0,480
EQ* HMS PP	1	1701,7	1701,7	1701,7	2,28	0,206
EQ* T_{md}	1	1212	1212	1212	1,62	0,272
V_{iny} * HMS PP	1	32,2	32,2	32,2	0,04	0,846
V_{iny} * T_{md}	1	26,4	26,4	26,4	0,04	0,860
HMS PP* T_{md}	1	648,5	648,5	648,5	0,87	0,404
Curvatura	1	47,7	47,7	47,7	0,06	0,813
Error Residual	4	2988,7	2988,7	747,2		
Error puro	4	2988,7	2988,7	747,2		
Total	20	55637,5				

El cociente resultante entre el Adj SS y los grados de libertad DF para cada factor genera la cuarta columna identificada como Adj MS, que representa el cuadrado medio ajustado, aunque para el error residual, el valor de Adj MS pasaría a ser el error cuadrático medio (MSE).¹⁰ A partir de esta información, se pueden determinar las últimas dos columnas, denotadas como F (relación Adj MS/MSE) y P, que están relacionadas con la distribución F de Fischer y el valor P respectivamente. Estos parámetros son de utilidad cuando se desean realizar pruebas de significación estadística, donde se considera un factor estadísticamente significativo cuando no existe probabilidad de que sea debido al azar.^{9,11}

En el caso de la investigación, el valor P sirvió como un parámetro de descarte de factores, de modo que un factor o interacción era vital

cuando P era menor a $0,05$; para el nivel de significación (α) definido anteriormente. Del conjunto de factores e interacciones posibles, se trabajó en el análisis de varianza considerando sólo las interacciones de segundo orden, para poder así realizar el estudio de significación estadística y posterior construcción del modelo matemático.

Adicionalmente, en la *tabla 6.5* existe un parámetro denominado como *curvatura*, asociado al efecto de los puntos centrales en el análisis estadístico de los resultados. Cuando la curvatura no es importante ($P > 0,05$), se puede realizar el ajuste de los resultados a un modelo lineal y excluir del análisis de los efectos a los puntos centrales, como primer paso del procedimiento de jerarquización. En el caso contrario, se podría redefinir el rango de estudio del diseño de experimentos de manera que se pueda acotar a una zona donde no exista un efecto marcado de los puntos centrales y por tanto se pueda describir el comportamiento mediante un modelo lineal.¹²

En el caso del *sistema IA*, se puede observar en la *tabla 6.5*, que la curvatura no es significativa para el caso del módulo de flexión específico, lo que quiere decir que se puede excluir del análisis de los efectos a los puntos centrales. Este resultado corrobora lo presentado en la *figura 6.3*, donde no se observa ninguna desviación importante de la media del punto central en relación a la media de todos los experimentos realizados para el módulo de flexión específico.

Con la tabla de análisis de varianza del modelo inicial, junto con el diagrama de Pareto correspondiente para cada variable de control, se procedió a descartar, de uno en uno, a los factores o interacciones no vitales, empezando por los puntos centrales (si procede) y acabando con el factor de menor valor P que se encuentra por debajo del límite establecido para la significación estadística.

En la *figura 6.5*, se muestran los diagramas de Pareto para las respuestas analizadas del *sistema IA*, una vez descartados todos los factores o interacciones no vitales.

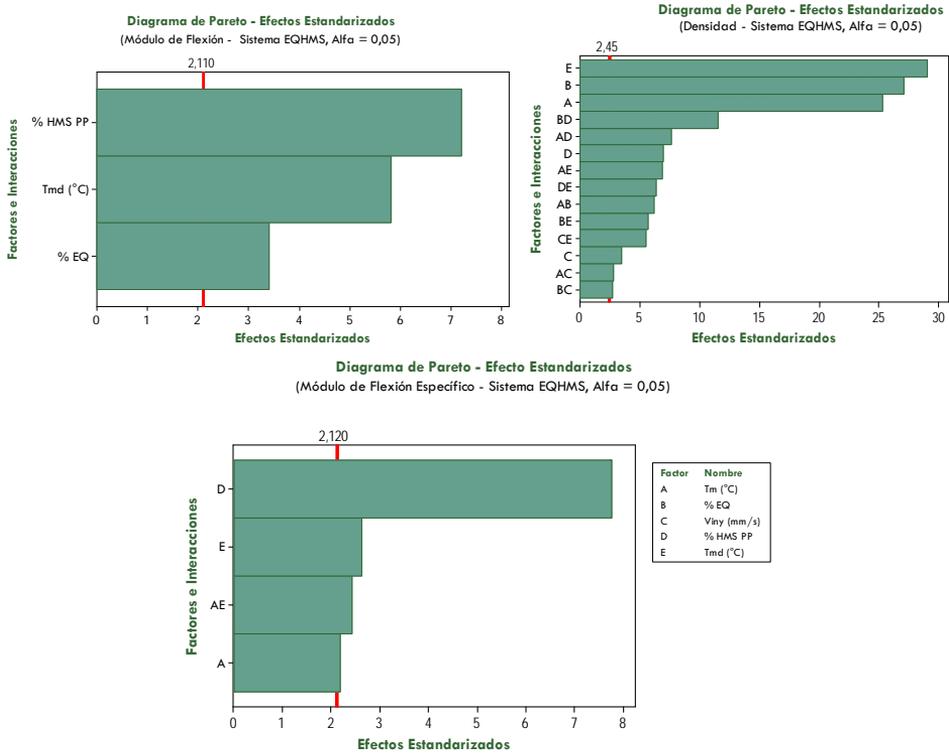


Figura 6.5. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del sistema IA - EQHMS.

Modelo lineal para las Variables de control

Una vez seleccionados los factores e interacciones vitales se procedió a evaluar el modelo lineal reducido, determinado a partir de sus efectos. Para conseguir un modelo matemático que pudiese describir el comportamiento de las propiedades usadas como control del estudio, de forma sencilla y ajustada, se consideró el modelo lineal reducido obtenido a partir de los efectos de los factores e interacciones seleccionados como vitales. Para verificar cuán adecuado y acertado era el ajuste, se utilizó la información recopilada en las *tablas 6.6, 6.7 y 6.8*.

Las tres primeras columnas de cada una de las tablas corresponden al efecto no estandarizado, el coeficiente (Coef) y el error estándar del coeficiente (*SE Coef*), respectivamente.^{13,14} Las dos últimas columnas corresponden al valor del efecto estandarizado (*T*), utilizado para la

elaboración del diagrama de Pareto, y el valor P mencionado anteriormente.^{7,15}

Tabla 6.6. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1498,38	4,402	340,42	0
% EQ	-34,31	-17,16	5,043	-3,40	0,003
% HMS PP	72,68	36,34	5,043	7,21	0
T_{md}	58,56	29,28	5,043	5,81	0
R^2	85,12%	R^2 (adj)	82,49%	R^2 (pred)	77,63%

Tabla 6.7. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		0,84657	0,00027	3133,2	0
T_m	0,016	0,00783	0,00031	25,31	0
% EQ	-0,017	-0,0084	0,00031	-27,06	0
V_{iny}	-0,002	-0,0011	0,00031	-3,50	0,013
% HMS PP	-0,004	-0,0022	0,00031	-7,00	0
T_{md}	0,018	0,009	0,00031	29,08	0
T_m *% EQ	-0,004	-0,0019	0,00031	-6,19	0,001
T_m * V_{iny}	-0,002	-0,0009	0,00031	-2,83	0,03
T_m *% HMS PP	-0,005	-0,0024	0,00031	-7,67	0
T_m * T_{md}	0,004	0,00213	0,00031	6,86	0
% EQ* V_{iny}	-0,002	-0,0008	0,00031	-2,69	0,036
% EQ*% HMS PP	0,007	0,00358	0,00031	11,58	0
% EQ* T_{md}	0,004	0,00175	0,00031	5,65	0,001
R^2	99,78%	R^2 (adj)	99,25%	R^2 (pred)	93,69%

Tabla 6.8. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1770,05	5,309	333,39	0
T_m	-26,63	-13,32	6,083	-2,19	0,044
% HMS PP	94,55	47,27	6,083	7,77	0
T_{md}	31,92	15,96	6,083	2,62	0,018
T_m * T_{md}	-29,57	-14,79	6,083	-2,43	0,027
R^2	82,98%	R^2 (adj)	78,72%	R^2 (pred)	70,52%

Además, en todas las tablas se presentan tres coeficientes importantes cuando se quiere evaluar la calidad del modelo determinado para cada una de las variables de control. Estos valores corresponderían a tres diferentes tipos de *coeficientes de correlación (R^2)*.¹⁶

El primer tipo de coeficiente, denominado como R^2 , es un índice que muestra el grado de ajuste medio del modelo a los datos recopilados, coeficiente considerado como una medida de precisión del ajuste realizado, que se acerca a valores cercanos al 100% cuando es más preciso.

Sin embargo, para conocer si es un buen indicador del mínimo de variables aceptables para realizar un buen ajuste a un modelo, se suele utilizar el segundo valor identificado como $R^2(adj)$, conocido como *coeficiente de correlación de ajuste o ajustado*; valores cercanos o mayores al 80% corresponderían a una buena correlación y si superan el 90% se hablaría de una correlación fuerte.

Por último, el valor identificado como $R^2(pred)$ conocido como *coeficiente de correlación de predicción o predictivo*; permite conocer el grado de precisión del modelo al predecir nuevas respuestas, cuanto más cercano al 100% mayor es la precisión de la predicción al utilizar el modelo determinado.

En el caso del *sistema IA*, si se observan los valores de $R^2(adj)$ para los modelos determinados de las variables de control utilizadas, se tiene coeficientes superiores al 80%, exceptuando al módulo de flexión específico que se queda levemente por debajo de ese porcentaje (78,72%). Esto quiere decir que el comportamiento estaría bien descrito si se determina un modelo reducido con los factores e interacciones consideradas como vitales.

Se debe señalar que la diferencia entre los coeficientes de correlación de ajuste y de predicción no supera el 20%, esto se traduce a que no

existe ningún problema con el modelo determinado ni con los datos utilizados en el ajuste.

En la *tabla 6.9* se presentan los modelos matemáticos determinados para las respuestas analizadas del *sistema IA* mediante un DOE factorial fraccionado, donde se identifican los factores e interacciones involucrados en el modelo y su coeficiente correspondiente.

Tabla 6.9. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del *sistema IA*.

Propiedad	Modelo matemático lineal
Módulo de Flexión (E_f)	$- 34,31.\%EQ + 7,27.\% HMS PP + 1,95.T_{md} + 1370,15$
Densidad (ρ)	$(193,1.T_m + 4525,0.\%EQ + 86,3.V_{iny} + 880,0.\% HMS PP - 313,0.T_{md} - 38,3.T_m.\% EQ - 0,4.T_m.V_{iny} - 4,8.T_m.\% HMS PP + 1,4.T_m.T_{md} - 8,3.\% EQ.V_{iny} + 143,3.\% EQ.\% HMS PP + 23,3.\% EQ.T_{md} + 0,6.V_{iny}.T_{md} - 2,6.\% HMS PP.T_{md} + 47182,1).10^{-5}$
Módulo de Flexión específico (E_f / ρ)	$3,105.T_m + 9,455.\% HMS PP + 23,737.T_{md} - 0,099.T_m.T_{md} + 866,316$

Cuando se realiza el ajuste a un modelo matemático, no sólo es importante verificar la precisión del modelo, asociado al estudio de los coeficientes de correlación, sino que también resulta interesante verificar su exactitud, es decir, la proximidad de los resultados medidos en relación al valor real.¹⁷ Para poder estudiar el grado de exactitud del modelo, se cuenta con un parámetro denominado como “*falta de ajuste*” (*Lack of fit*) que resulta del estudio del error residual mediante el análisis estadístico del *DOE*, una vez que se descartan los factores e interacciones no vitales. El análisis de la “*falta de ajuste*” indica la contribución del ajuste del modelo matemático a la predicción.¹⁸

En la *tabla 6.10* se agrupan los valores de la falta de ajuste extraídos del error residual obtenido del análisis de varianza, correspondiente a las diferentes propiedades analizadas para el *sistema IA* mediante el DOE factorial fraccionado, una vez seleccionados los factores e interacciones vitales.

Tabla 6.10. Valores correspondientes a la falta de ajuste extraídos del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IA.

	Propiedad	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Falta de ajuste	E_f	4	632,4	632,4	158,1	0,31	0,868
	ρ	1	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	0,04	0,856
	E_f/ρ	3	1140,8	1140,8	380,3	0,55	0,657

Cuando la falta de ajuste es importante estadísticamente, se registrarán valores de P menores a 0,05; lo que se traduce en un ajuste a un modelo con poca exactitud, a pesar de que cuente con una precisión suficientemente alta. En el caso del sistema IA, se puede observar que los modelos matemáticos obtenidos no poseen falta de ajuste o este valor no es significativo. Por tanto, la estimación de las propiedades dentro de este rango de estudio para el sistema IA tendrá una exactitud alta, ya que el valor P obtenido es superior a 0,05 en cada caso.

Por último, es importante evaluar si existe alguna observación inusual cuando se realiza el ajuste con respecto a los datos experimentales obtenidos, como consecuencia de la presencia de un punto atípico o condición experimental definida en la matriz de experimentos que genera una respuesta con una desviación importante a la estimada por el ajuste. Si estos puntos atípicos son potenciales y coinciden con las condiciones deseables, puede que sean más importantes que el resto de los datos y generaría distorsiones en el análisis de varianza. Estos puntos se pueden detectar y extraer del análisis de los residuales estandarizados realizado con el software, donde alrededor del 95% de estos valores se deben ubicar entre ± 2 y todos ellos se deben incluir entre ± 3 ; a mayores residuales se puede considerar como un valor atípico potencial.¹⁶

En el caso del sistema IA no se identificó ninguna observación inusual para las propiedades evaluadas, por tanto no se detectó ningún punto atípico potencial. Como ejemplo, en la tabla 6.11 se agrupan los residuales estandarizados (St Resid) determinados mediante el software

para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) del sistema IA, que se obtuvieron a partir del modelo reducido que considera los factores e interacciones vitales para este sistema. Adicionalmente, se muestran los valores reales determinados con la matriz de experimentos, los valores correspondientes con el ajuste realizado (*Fit*) y el valor residual para cada referencia.

Tabla 6.11. Valores residuales del ajuste realizado al Módulo de Flexión Específico del sistema IA.

N° Exp.	Notación	E_f/ρ (MPa.cc/g)	Fit	Residual	St Resid
1	FEQHMS 1	1792,94	1770,05	22,89	0,96
2	FEQHMS 2	1726,23	1770,05	-43,81	-1,85
3	FEQHMS 3	1768,18	1766,84	1,34	0,07
4	FEQHMS 4	1695,71	1708,29	-12,58	-0,62
5	FEQHMS 5	1729,66	1705,34	24,31	1,19
6	FEQHMS 6	1725,52	1710,63	14,89	0,73
7	FEQHMS 7	1702,95	1705,34	-2,40	-0,12
8	FEQHMS 8	1698,48	1710,63	-12,16	-0,60
9	FEQHMS 9	1740,66	1766,84	-26,17	-1,28
10	FEQHMS 10	1727,78	1708,29	19,50	0,96
11	FEQHMS 11	1753,54	1770,05	-16,51	-0,70
12	FEQHMS 12	1813,00	1799,89	13,11	0,64
13	FEQHMS 13	1827,76	1805,18	22,58	1,11
14	FEQHMS 14	1851,07	1861,38	-10,31	-0,51
15	FEQHMS 15	1816,77	1802,83	13,93	0,68
16	FEQHMS 16	1899,89	1861,38	38,51	1,89
17	FEQHMS 17	1785,35	1802,83	-17,49	-0,86
18	FEQHMS 18	1768,23	1799,89	-31,66	-1,55
19	FEQHMS 19	1783,23	1805,18	-21,94	-1,08
20	FEQHMS 20	1778,71	1770,05	8,66	0,36
21	FEQHMS 21	1785,34	1770,05	15,29	0,64

Por otra parte, el estudio de las interacciones es una de las posibilidades que permite realizar el análisis estadístico del *DOE* factorial. En el caso de esta investigación se analizaron las interacciones vitales más importantes mediante gráficos de interacciones en el rango de estudio seleccionado. En el caso del sistema IA (EQHMS), la única interacción vital importante que existe, es decir, que cumple con el criterio

de influir en más del 15% en el ajuste final al modelo matemático, corresponde al efecto de la temperatura de masa (T_m) con la temperatura de molde (T_{md}) en el módulo de flexión específico, como se muestra en la figura 6.6.

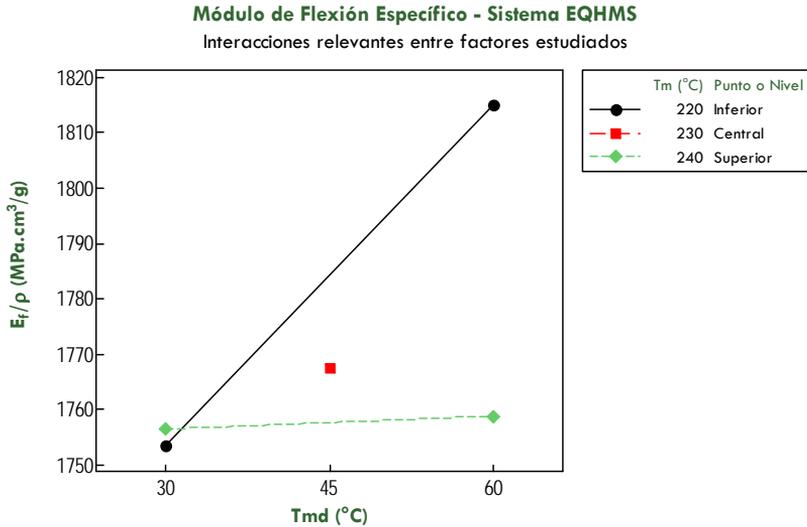


Figura 6.6. Comportamiento del Módulo de Flexión Específico con la interacción presente entre la Temperatura de masa (T_m) y la Temperatura de molde (T_{md}) para el sistema IA.

En la figura 6.6 se puede ver claramente la importancia que cobra el efecto de la temperatura de molde (T_{md}) en el módulo de flexión específico cuando se trabaja en el nivel inferior de la temperatura de masa (T_m). Esto se traduce en que un aumento de la T_{md} a una T_m de 220°C genera un aumento significativo del módulo específico, situación que no sucede en igual intensidad cuando la T_m se tiene a un nivel superior (240°C), aunque el módulo de flexión específico a esta temperatura se encuentra a menores valores en todo el rango de estudio.

Esta interacción se podría estudiar como la combinación de los efectos individuales de la temperatura de molde sobre el módulo de flexión y densidad. Si se analizan los efectos principales determinados anteriormente (tablas 6.6 y 6.7), se detecta un cambio positivo importante y de mayor amplitud para el módulo de flexión con respecto a la densidad cuando la T_{md} se varía, que sería determinante en el

comportamiento global del módulo de flexión específico a una T_m de 220°C.

El efecto sobre el módulo de flexión específico tanto de la temperatura de molde (T_{md}) como su interacción correspondiente con la temperatura de masa (T_m), podría estar relacionado con la morfología obtenida (espesor de pared, tamaño de celdas) y la velocidad de enfriamiento global del material en el proceso, que es más determinante a una temperatura de masa más baja. Cuando se tiene una T_m baja, a una mayor T_{md} se podría favorecer una distribución y crecimiento de celdas más uniforme una vez llenado el molde, efecto que deja de ser significativo si el material se encuentra a una mayor T_m . A mayor T_m pasaría a tener mayor importancia el efecto del tamaño de las celdas y su distribución uniforme en el material final, sin importar la T_{md} usada.¹⁹

Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima

Para la elección de las condiciones de procesado óptimas para el sistema IA se utilizó el *optimizador de respuesta* disponible en el software, que trabaja con los modelos matemáticos determinados anteriormente. El optimizador de respuesta busca una combinación de valores para los factores vitales que conjuntamente optimizan a una respuesta o serie de respuestas, mediante la satisfacción de unos requisitos establecidos siguiendo una función de deseabilidad. La optimización se consigue cuando se obtiene la deseabilidad individual (d) para cada respuesta y luego, la deseabilidad compuesta (D) para verificar la conveniencia combinada de las diferentes respuestas. Cuanto más cercano a uno (1) sea el valor de la deseabilidad alcanzada, el óptimo estaría más cercano a las condiciones deseadas.^{20,21}

Si se desea buscar la condición óptima para el sistema IA, en el optimizador del software se debe colocar la información presentada en la *tabla 6.12*, donde se describe la información necesaria para obtener la respuesta optimizada de cada variable de control, o la determinación de las condiciones tipo según sea el caso.

Tabla 6.12. Meta, límites, peso e importancia fijados para la optimización.

Propiedad	Meta	Bajo	Objetivo	Alto	Peso	Importancia
E_f	Maximizar	1290	1600	-	1	1
E_f/ρ	Maximizar	1430	2133	-	1	1
ρ	Minimizar	-	0,75	0,90	1	1

En esta tabla se especifican las metas que se desean conseguir con el optimizador y los límites en los cuales se desea realizar la optimización o determinación de la condición tipo, marcando un valor objetivo bajo cuando se quiere *minimizar* y alto cuando se quiere *maximizar* la propiedad. En cuanto al otro valor límite colocado, se consideró el valor correspondiente asociado al material de partida (*PP*). Adicionalmente, se deben suministrar dos parámetros importantes, el peso y la importancia.

El peso define la fórmula de la función de deseabilidad para cada respuesta; cuando se trabaja con un valor igual a uno (*1*), se da la misma relevancia a los objetivos como a los límites establecidos. En cambio, la importancia se refiere a la jerarquía de cada respuesta en un análisis multirespuesta, y se utiliza un valor igual a (*1*) cuando se consideran las respuestas igualmente importantes.²¹

En el caso de la respuesta optimizada del sistema *IA* que se deseaba conseguir con esta investigación, se realizó un análisis multirespuesta mediante el optimizador colocando la información correspondiente al módulo de flexión específico y densidad presentada en la *tabla 6.12*. Una vez seleccionados los límites, el peso y la importancia, se obtiene la gráfica de optimización con los valores de entrada que permitirían conseguir el objetivo deseado. En el caso del sistema *IA*, el gráfico de optimización resultante se presenta en la *figura 6.7*.

En la columna de la izquierda de la figura, se muestran las metas logradas para cada variable de control y las respuestas predichas cuando se usan las condiciones de entrada determinadas (color azul), junto con la deseabilidad individual (*d*) alcanzada. Ahora, en la primera fila se muestran en rojo los valores determinados como óptimos para cada factor involucrado en el modelo.

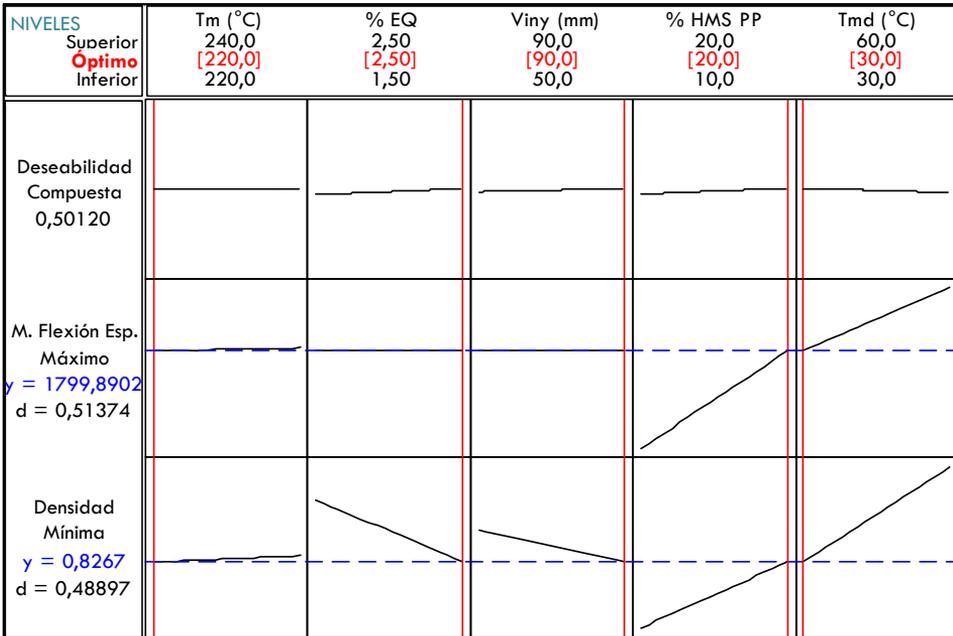


Figura 6.7. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial fraccionado para el sistema IA.

De igual forma, se utilizó el optimizador de respuesta para conseguir elaborar materiales que permitiesen estudiar la relación estructura-propiedades, además de validar el ajuste conseguido en los modelos matemáticos determinados para cada propiedad en el rango de estudio seleccionado (*condiciones tipo*). Para la selección de estas condiciones tipo se consideraron los casos extremos en cuanto a las propiedades del material final (menor densidad y mayor módulo), y que además se pudiese evaluar el efecto de la cantidad del elemento modificante, tomando en consideración la información presentada en la *tabla 6.12*.

En la *tabla 6.13* se presentan las tres condiciones seleccionadas (condición óptima y condiciones tipo) para el sistema IA - EQHMS mediante el optimizador de respuesta, siguiendo el procedimiento indicado anteriormente.

Tabla 6.13. Condiciones tipo establecidas para el sistema IA - EQHMS.

Referencia	T _m (°C)	% HMS PP	% EQ	V _{iny} (mm/s)	T _{md} (°C)	*E _f (MPa)	*ρ (g/cc)	*E _f / ρ (MPa.cc/g)
EQHMS ₁	220	20	2,5	90	30	1488	0,827	1800
EQHMS ₂	220	10	2,5	90	30	1416	0,815	1705
EQHMS ₃	220	20	1,5	50	60	1581	0,843	1861

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

De las condiciones presentadas en el *tabla 6.13*, se tiene que la condición $EQHMS_1$ correspondería a la condición óptima que se persigue en el caso de la investigación realizada, que coincide con la referencia $FEQHMS18$ de la matriz de experimentos del DOE. La referencia $EQHMS_2$ sería la condición de menor densidad que se puede alcanzar con el *sistema IA* y la referencia $EQHMS_3$ correspondería a una condición de mayor módulo de flexión específico o mayor módulo de flexión. Adicionalmente, se puede evaluar el efecto causado por la incorporación de *HMS PP* si se comparan las referencias 1 y 2.

Si se detalla la *tabla 6.13*, en la referencia definida para alcanzar una menor densidad en el material ($EQHMS_2$), se tiene que los factores están colocados en niveles que favorecen a la formación de celdas, es decir, una mayor cantidad de *EQ* (2,5%) y una mayor V_{iny} (90mm/s). En cambio la referencia de mayor módulo de flexión y módulo de flexión específico ($EQHMS_3$), depende principalmente de la cantidad de *HMS PP* (20%) y la T_{md} (60°C) que están colocados en su mayor nivel, donde se toma ventaja de la cantidad del elemento modificante y su influencia en la morfología, que se comentará en una sección posterior (ver sección 6.4.2).

6.2.2 Sistema IB - EQMEV

En el *sistema EQMEV (Sistema IB)* se tomaron en cuenta los factores significativos del estudio exploratorio, es decir, la cantidad de microesferas huecas de vidrio (*MEV*) y de espumante químico (*EQ*), la temperatura de masa fundida (T_m) y la temperatura de molde (T_{md}); el resto de variables se consideraron en un valor fijo determinado (ver *Capítulo 5*).

En la *tabla 6.14* se presentan los factores y niveles utilizados en el diseño de experimentos para este sistema de espumado, siguiendo el rango de estudio seleccionado en la fase exploratoria.

Tabla 6.14. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IB.

Factor	Variable	Unidad	Niveles		
			-1	0	+1
A	T _m	°C	220	230	240
B	EQ	%	1,5	2	2,5
C	MEV	%	2	3	4
D	T _{md}	°C	30	45	60

En la *tabla 6.15*, se presentan los valores obtenidos para las variables de control, módulo de flexión específico (E_f/ρ) y densidad (ρ); en cada uno de los materiales fabricados a partir del diseño de experimentos seleccionado para el sistema IB.

Tabla 6.15. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial completo del sistema IB.

N° Exp.	Notación	T _m (°C)	% EQ	% MEV	T _{md} (°C)	E _f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E _f / ρ
1	FEQMEV 1	220	1,5	2	30	1311	0,839	1562
2	FEQMEV 2	220	2,5	4	60	1309	0,785	1667
3	FEQMEV 3	240	1,5	2	30	1306	0,815	1601
4	FEQMEV 4	230	2	3	45	1334	0,808	1652
5	FEQMEV 5	220	1,5	4	30	1393	0,815	1708
6	FEQMEV 6	240	2,5	2	30	1267	0,818	1548
7	FEQMEV 7	240	2,5	4	30	1331	0,797	1670
8	FEQMEV 8	240	1,5	4	30	1352	0,803	1684
9	FEQMEV 9	220	1,5	4	60	1423	0,805	1768
10	FEQMEV 10	220	2,5	2	60	1285	0,806	1594
11	FEQMEV 11	240	1,5	2	60	1298	0,803	1616
12	FEQMEV 12	230	2	3	45	1331	0,809	1645
13	FEQMEV 13	220	2,5	4	30	1332	0,792	1682
14	FEQMEV 14	240	2,5	2	60	1316	0,801	1642
15	FEQMEV 15	220	1,5	2	60	1333	0,812	1641
16	FEQMEV 16	230	2	3	45	1328	0,804	1651
17	FEQMEV 17	240	1,5	4	60	1399	0,799	1751
18	FEQMEV 18	240	2,5	4	60	1346	0,799	1684
19	FEQMEV 19	220	2,5	2	30	1262	0,831	1519
Media						1329	0,807	1647

Con los datos presentados en la tabla anterior y el uso del software, se elaboraron las gráficas de efectos principales de cada una de los factores sobre cada respuesta (módulo de flexión, densidad y módulo de

flexión específico) en el rango de estudio seleccionado, que se muestran en las figuras 6.8-6.10.

En todas las gráficas se puede observar que el punto central (punto rojo) no se desvía en gran medida del valor medio de todos los experimentos; lo que se verificó con una curvatura no significativa con los datos recopilados del análisis estadístico. Adicionalmente, se puede destacar el efecto poco significativo que tiene la temperatura de masa en el comportamiento del módulo de flexión y módulo de flexión específico (ver figuras 6.8 y 6.10).

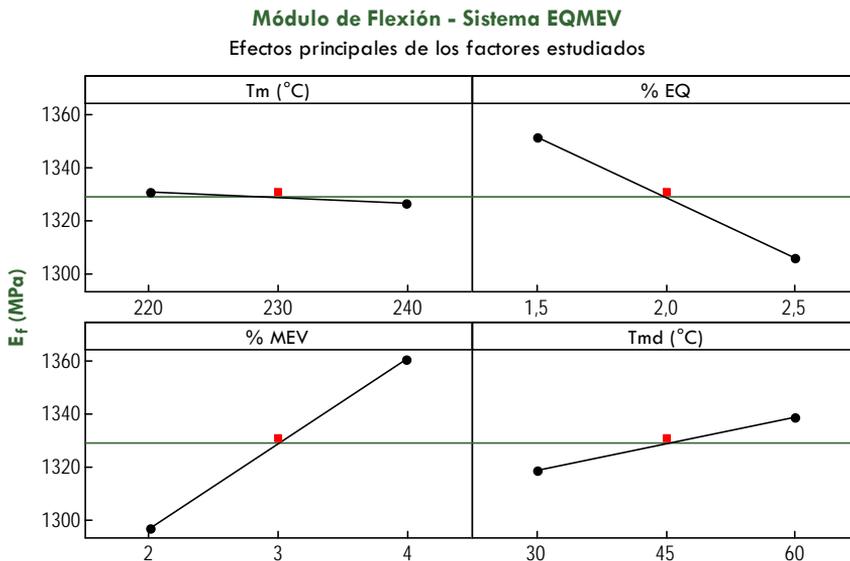


Figura 6.8. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio para la optimización del sistema IB - EQMEV.

Por otra parte, se puede identificar un efecto importante por parte de la cantidad de EQ y de la cantidad de MEV sobre el módulo de flexión y módulo de flexión específico, aunque provocan tendencias opuestas sobre dichas variables de control, si se comparan los efectos de ambos factores en el rango de estudio seleccionado. En cuanto a la densidad, el efecto de estos factores (%EQ y %MEV) provoca respuestas con tendencias similares, que describen la contribución que tienen en la disminución de densidad.

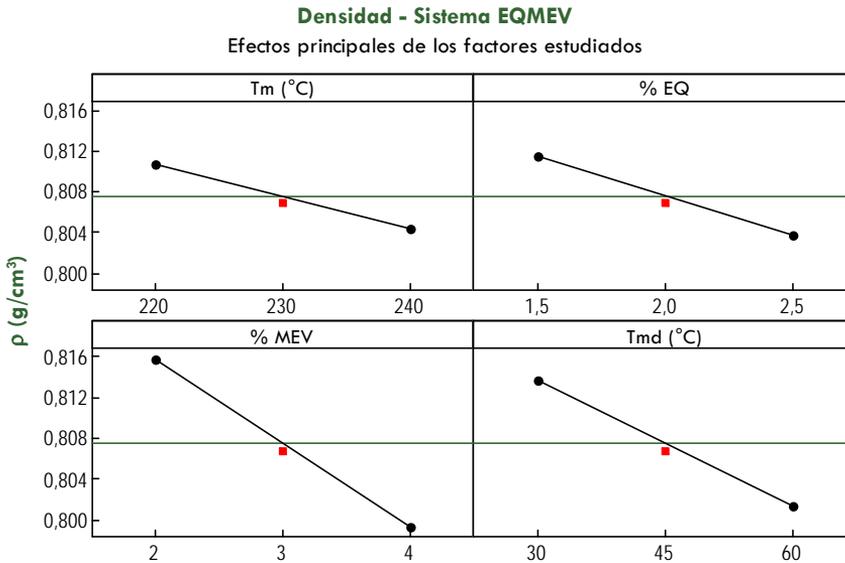


Figura 6.9. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio para la optimización del sistema IB - EQMEV.

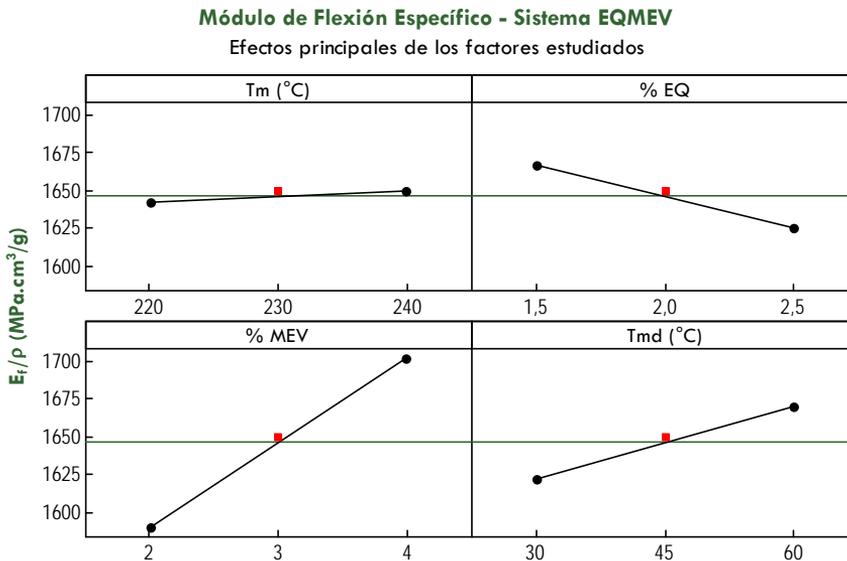


Figura 6.10. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio para la optimización del sistema IB - EQMEV.

Selección de Factores e Interacciones Vitales

Una vez analizados los efectos principales de los factores utilizados en el DOE, se procedió a analizar su importancia y la de las interacciones mediante el diagrama de Pareto. En la figura 6.11 se presentan los

diagramas de Pareto obtenidos para las variables de control estudiadas en el *sistema IB*, incluyendo todos los factores e interacciones involucradas.

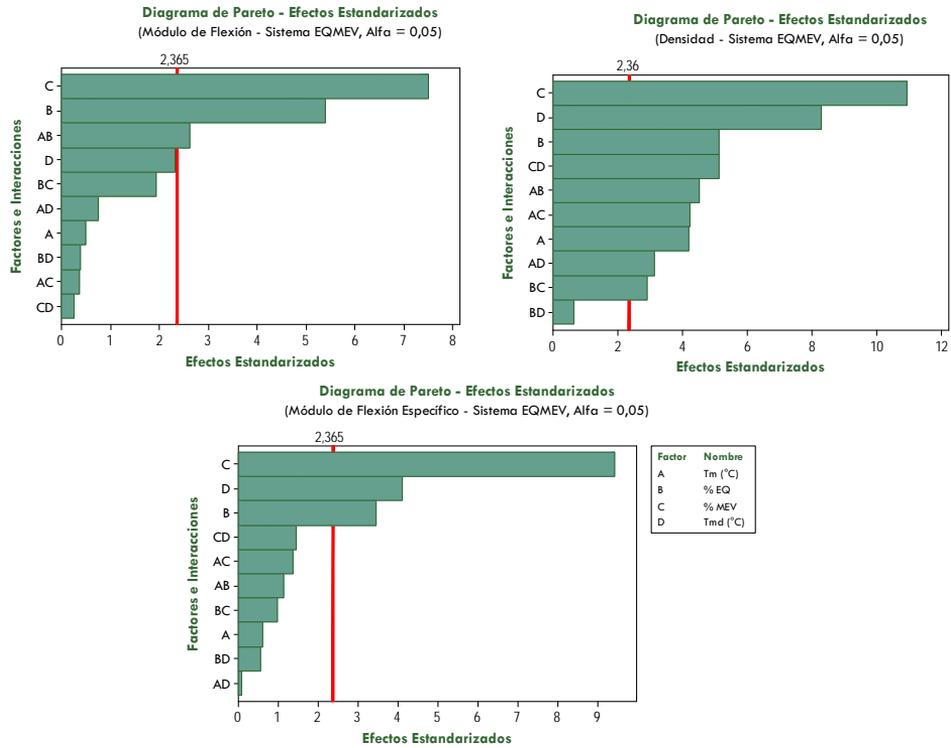


Figura 6.11. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del *sistema IB* - EQMEV.

Los factores e interacciones que quedan por debajo del límite de significancia señalado por la línea roja en el diagrama de Pareto se excluyeron. Además, se tomó en cuenta la información del análisis de varianza y del valor P para la curvatura y cada uno de los factores e interacciones para realizar la discriminación secuencial, sin olvidar que aquellos factores e interacciones con valor P mayor a 0,05 no se considerarían vitales.

En el caso del *sistema IB*, la curvatura no fue significativa para ninguna de las propiedades estudiadas, lo que quiere decir que se puede excluir a los puntos centrales del análisis de los efectos. Una vez eliminados, se procedió a descartar, de uno en uno, a los factores o interacciones

involucradas hasta mantener solamente aquellos considerados como vitales, según el criterio indicado anteriormente para el valor P .

En la *figura 6.12*, se muestran los diagramas de Pareto para las respuestas analizadas del *sistema IB*, una vez descartados todos los factores o interacciones no vitales. Si se observa el diagrama de Pareto correspondiente al módulo de flexión para el *sistema IB*, se puede ver que la temperatura de masa (*Factor A*) no fue excluida de los factores vitales, a pesar de estar por debajo del valor límite establecido en el diagrama de Pareto. Esto sucede porque no es posible excluir un factor si existe alguna interacción de ese factor que sea más relevante, en este caso la interacción de T_m con el contenido de EQ (*Interacción AB*).

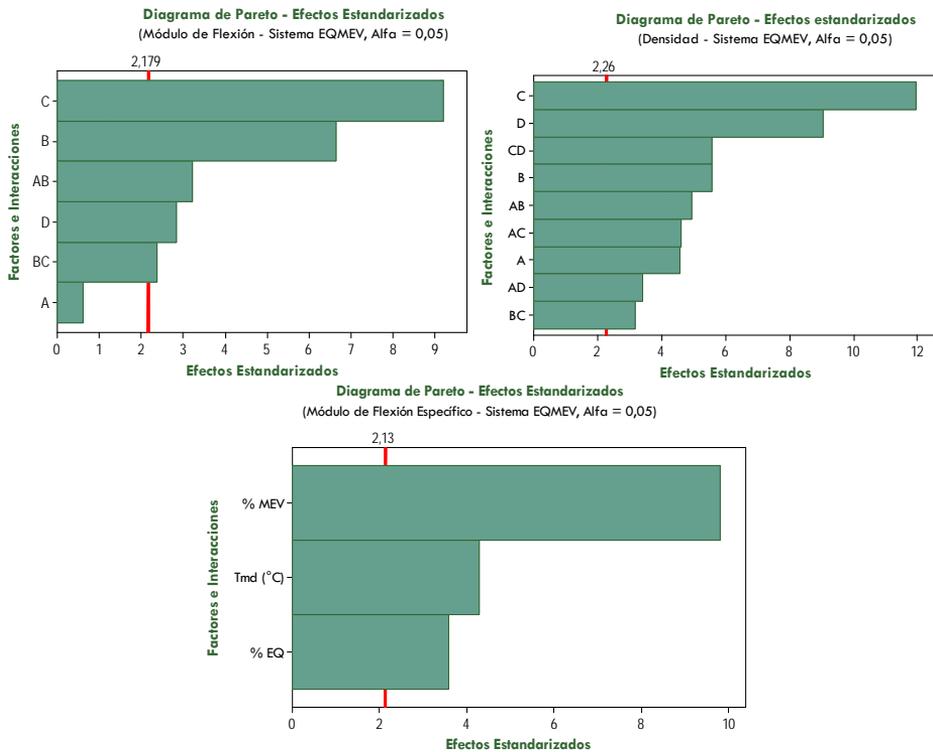


Figura 6.12. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del *sistema IB - EQMEV*.

Modelo lineal para las Variables de control

En la determinación de los diferentes modelos matemáticos para el *sistema IB*, que describiesen el comportamiento de las variables de control

en el rango de estudio seleccionado de forma sencilla y ajustada, se recurrió al modelo reducido determinado con el software a partir de los factores e interacciones vitales, al igual que se hizo para el sistema IA. Además, se determinó cuán adecuado y acertado era el ajuste haciendo uso de la información recopilada en las tablas 6.16, 6.17 y 6.18.

Tabla 6.16. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1329,1	3,163	420,18	0
T_m	-4,18	-2,09	3,447	-0,61	0,556
% EQ	-45,79	-22,89	3,447	-6,64	0
% MEV	63,48	31,74	3,447	9,21	0
T_{md}	19,6	9,8	3,447	2,84	0,015
$T_m * \% EQ$	22,15	11,08	3,447	3,21	0,007
$\% EQ * \% MEV$	-16,36	-8,18	3,447	-2,37	0,035
R^2	92,74%	R^2 (adj)	89,11%	R^2 (pred)	78,02%

Tabla 6.17. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		0,807	0,001	1276,68	0
T_m	-0,006	-0,003	0,001	-4,56	0,001
% EQ	-0,008	-0,004	0,001	-5,59	0
% MEV	-0,016	-0,008	0,001	-11,94	0
T_{md}	-0,012	-0,006	0,001	-9,04	0
$T_m * \% EQ$	0,007	0,003	0,001	4,93	0,001
$T_m * \% MEV$	0,006	0,003	0,001	4,62	0,001
$T_m * T_{md}$	0,005	0,002	0,001	3,42	0,008
$\% EQ * \% MEV$	-0,004	-0,002	0,001	-3,17	0,011
$\% MEV * T_{md}$	0,008	0,004	0,001	5,59	0
R^2	97,66%	R^2 (adj)	95,31%	R^2 (pred)	86,98%

Si se observan los valores de R^2 (adj) para los modelos determinados en el caso del sistema IB, se tienen coeficientes superiores al 80%, lo que implicaría una descripción bastante precisa del comportamiento de las variables de control cuando se utiliza un modelo reducido, que incluye sólo los factores e interacciones vitales.

Tabla 6.18. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1646,580	5,218	315,55	0
% EQ	-40,730	-20,370	5,686	-3,58	0,003
% MEV	111,490	55,750	5,686	9,80	0
T _{md}	48,780	24,390	5,686	4,29	0,001
R ²	89,46%	R² (adj)	87,35%	R² (pred)	81,79%

De igual forma, no existe una diferencia mayor al 20% entre los coeficientes de correlación de ajuste y de predicción; por tanto, no habría ningún problema con la determinación correcta para ninguno de los modelos.

En la *tabla 6.19* se detallan los modelos matemáticos determinados para las respuestas analizadas del sistema IB mediante un DOE factorial completo, donde se identifican los factores e interacciones involucrados en el modelo y su coeficiente correspondiente.

Tabla 6.19. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del sistema IB.

Propiedad	Modelo matemático lineal
Módulo de Flexión (E _f)	$- 4,64.T_m - 506,27.\%EQ + 64,46.\% MEV - 0,65.T_{md} - 2,22.T_m.\%EQ - 16,36.\% EQ.\% MEV + 2265,08$
Densidad (ρ)	$(- 33,4.T_m - 1507,9.\%EQ - 843,5.\% MEV - 48,0.T_{md} + 6,8.T_m.\% EQ + 3,2.T_m.\% MEV + 0,2.T_m.T_{md} - 43,8.\% EQ.\% MEV + 2,6.\% MEV.T_{md} + 16418,7).10^{-4}$
Módulo de Flexión específico (E _f / ρ)	$- 40,73.\%EQ + 55,75.\% MEV + 1,63.T_{md} + 1487,63$

En la *tabla 6.20* se agrupan los valores de la *falta de ajuste*, extraídos del error residual obtenido del análisis de varianza del DOE factorial completo para el sistema IB, una vez seleccionados los factores e interacciones vitales para cada propiedad de control.

Se puede observar en dicha tabla que para el módulo de flexión existe una falta de ajuste significativa, es decir, posee un valor *P* (señalado en rojo) menor a 0,05. Por tanto, el modelo determinado para

este módulo estimaría valores precisos pero no exactos en relación al valor real. En cuanto a las otras dos propiedades de control estudiadas, la falta de ajuste se hace no significativa y por tanto podrían ajustarse bastante bien a la realidad.

Tabla 6.20. Valores correspondientes a la falta de ajuste extraídos del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del sistema IB.

	Propiedad	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Falta de ajuste	E_f	9	2250,7	2250,7	250,1	25,73	0,038
	ρ	6	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	1,34	0,488
	E_f/ρ	4	4383,5	4383,5	1095,9	3,27	0,058

Por otra parte, se evaluó la existencia de alguna observación inusual cuando se realizaron los ajustes, en relación a los datos de la matriz de experimentos para el sistema IB, como consecuencia de la presencia de un punto atípico. En este sistema de espumado no se identificó ninguna observación inusual para ninguna de las propiedades evaluadas.

En cuanto a las interacciones vitales más importantes que existían para el sistema de espumado IB, destaca el efecto sobre el comportamiento de la densidad cuando se tiene una combinación de factores como la cantidad de microesferas huecas de vidrio (%MEV) y la temperatura de molde (T_{md}), como se muestra en la figura 6.13. En esta figura se puede ver cómo cambia la importancia del efecto de la temperatura de molde (T_{md}) sobre la densidad, cuando se trabaja a un %MEV igual a 2, situación que no sucede en igual intensidad a un %MEV mayor, es decir, igual a 4.

Esta interacción se podría interpretar mediante el efecto que tiene la cantidad de MEV sobre el comportamiento del material espumado ante la temperatura de molde. Cuando se aumenta la fracción volumétrica de microesferas huecas de vidrio, se produce una disminución de la conductividad térmica del material, que favorecería al comportamiento

resultante de la densidad a mayor cantidad de MEV.²² Esto se traduce en un cambio poco significativo de la densidad a diferentes T_{md} cuando se utiliza una mayor cantidad de MEV.

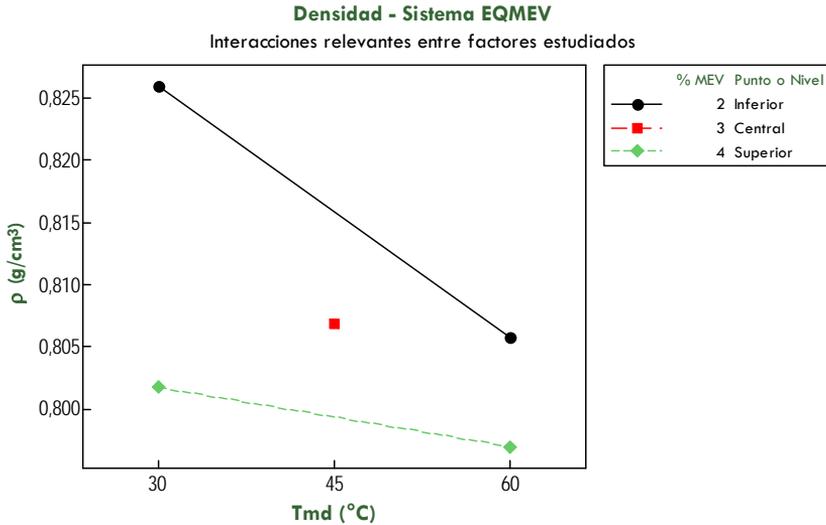


Figura 6.13. Gráfico del comportamiento de la densidad con la interacción entre la cantidad de microesferas huecas de vidrio (%MEV) y la Temperatura de molde (T_{md}) para el sistema IB.

A pesar de todo, la contribución en la reducción de densidad por el uso de una mayor cantidad de microesferas huecas de vidrio (MEV), se ve reflejada por los menores valores de densidad obtenidos en comparación con los obtenidos para una menor cantidad de MEV, consecuencia de las características inherentes de las microesferas huecas.²³

Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima

La determinación de las condiciones óptimas para el sistema IB se realizó mediante el uso del *optimizador de respuesta* disponible en el software, donde se colocó la misma información suministrada para el sistema anterior (ver tabla 6.12). Una vez seleccionados los límites, el peso y la importancia indicados anteriormente, se puede obtener la gráfica de optimización con los valores de entrada que permitirían conseguir el objetivo deseado. En el caso del sistema IB, el gráfico de optimización resultante se presenta en la figura 6.14.

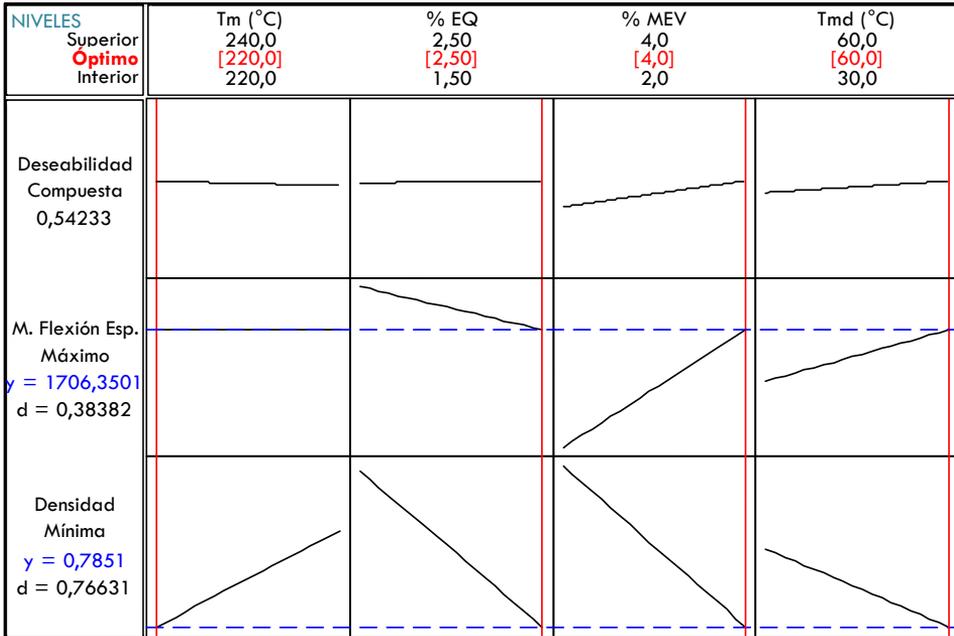


Figura 6.14. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial completo para el sistema IB.

En la primera columna de esta figura, se muestran las respuestas predichas para las condiciones de entrada establecidas en cada propiedad (color azul), y en la primera fila se muestran en rojo los valores determinados como óptimos para cada factor involucrado en el modelo. Además, se volvió a utilizar el optimizador para obtener las condiciones adicionales que permitirían la posterior evaluación de la relación estructura-propiedades para el sistema IB. En la tabla 6.21 se presentan las tres condiciones seleccionadas para el sistema IB - EQMEV.

Tabla 6.21. Condiciones tipo establecidas para el sistema IB - EQMEV.

Referencia	T _m (°C)	%MEV	% EQ	T _{md} (°C)	*E _f (MPa)	*ρ (g/cc)	*E _f / ρ (MPa.cc/g)
EQMEV ₁	220	4	2,5	60	1331	0,785	1706
EQMEV ₂	240	4	1,5	60	1389	0,802	1747
EQMEV ₃	240	2	1,5	60	1309	0,800	1636

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

En la selección de las condiciones presentadas en la tabla, se tomaron en cuenta los mismos criterios que para el sistema IA. Se tiene que la condición EQMEV₁ correspondería a la condición óptima del sistema IB

según el objetivo planteado en la investigación, condición que coincide con la menor densidad posible para este sistema y con la referencia *FEQMEV2*. En cuanto a la referencia *EQMEV₂* corresponde a una condición de mayor módulo de flexión y módulo de flexión específico que se puede alcanzar en el sistema *IB*, además de coincidir con la referencia *FEQMEV17*. Finalmente, la referencia *EQMEV₃* permitiría evaluar el efecto de la incorporación de *MEV* al relacionarse con la referencia *EQMEV₂*, y además coincide con la referencia *FEQHMS11* de la matriz de experimentos del *DOE*.

Si se toma en consideración los datos recopilados en la *tabla 6.21*, en la referencia denominada como *EQMEV₁*, que define a la condición de menor densidad para el sistema *IB*, se refleja la principal contribución a la disminución de densidad de la mayor cantidad del elemento espumante *EQ* (2,5%) que promueve la formación de celdas. En cambio la referencia *EQMEV₂*, condición de mayor módulo de flexión y módulo de flexión específico, depende principalmente de la cantidad de *MEV* (4%) y del espumante *EQ* (1,5%) que están colocados en su mayor y menor nivel respectivamente, donde se toma ventaja de la cantidad del elemento modificante, que al igual que en el sistema anterior, se comentará en la *sección 6.4.2*.

Los resultados obtenidos para estos dos primeros sistemas de espumado (*IA* y *IB*), que tienen en común al elemento espumante (*EQ*), demuestran la importancia de la cantidad de este elemento en la reducción de densidad y de la cantidad del elemento modificante en un mejor comportamiento ante la flexión. Aunque, la efectividad de cada sistema depende directamente de las características del elemento modificante.

6.2.3 Sistema IIA - MEPHMS

En relación al sistema *MEPHMS* (*Sistema IIA*) se utilizaron la cantidad de *HMS PP* y de microesferas expandibles de plástico (*MEP*), la temperatura de masa fundida (T_m), la velocidad de inyección (V_{iny}) y la

temperatura de molde (T_{md}) como variables significativas, determinadas en la fase exploratoria. Los factores y niveles utilizados en el DOE para este sistema de espumado se presentan en la *tabla 6.22*.

Tabla 6.22. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IIA.

Factor	Variable	Unidad	Niveles		
			-1	0	+1
A	T_m	°C	180	190	200
B	MEP	%	1,5	2,0	2,5
C	V_{iny}	mm/s	50	70	90
D	HMS PP	%	10	15	20
E	T_{md}	°C	30	45	60

En la *tabla 6.23*, se presentan las condiciones y los valores obtenidos para el módulo de flexión específico (E_f/ρ) y densidad (ρ), para los materiales elaborados del sistema IIA.

Tabla 6.23. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial del sistema IIA.

Notación	T_m (°C)	% MEP	V_{iny} (mm/s)	% HMS PP	T_{md} (°C)	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E_f/ρ
FMEPHMS 1	190	2,0	70	15	45	1431	0,843	1699
FMEPHMS 2	190	2,0	70	15	45	1456	0,837	1741
FMEPHMS 3	180	1,5	50	10	60	1491	0,856	1741
FMEPHMS 4	200	1,5	50	10	30	1412	0,861	1640
FMEPHMS 5	180	2,5	50	10	30	1359	0,838	1623
FMEPHMS 6	200	2,5	50	10	60	1381	0,834	1656
FMEPHMS 7	180	1,5	90	10	30	1374	0,854	1608
FMEPHMS 8	200	1,5	90	10	60	1370	0,844	1622
FMEPHMS 9	180	2,5	90	10	60	1338	0,826	1619
FMEPHMS 10	200	2,5	90	10	30	1258	0,838	1502
FMEPHMS 11	190	2,0	70	15	45	1423	0,840	1694
FMEPHMS 12	180	1,5	50	20	30	1480	0,863	1716
FMEPHMS 13	200	1,5	50	20	60	1500	0,869	1726
FMEPHMS 14	180	2,5	50	20	60	1449	0,825	1757
FMEPHMS 15	200	2,5	50	20	30	1436	0,829	1732
FMEPHMS 16	180	1,5	90	20	60	1543	0,852	1811
FMEPHMS 17	200	1,5	90	20	30	1467	0,855	1716
FMEPHMS 18	180	2,5	90	20	30	1409	0,840	1677
FMEPHMS 19	200	2,5	90	20	60	1422	0,852	1669
FMEPHMS 20	190	2,0	70	15	45	1439	0,843	1707
FMEPHMS 21	190	2,0	70	15	45	1423	0,839	1696
Media						1422	0,845	1683

Una vez más se construyeron las gráficas de efectos principales relacionadas con la contribución de cada uno de factores a las propiedades de control utilizadas (figuras 6.15 y 6.16).

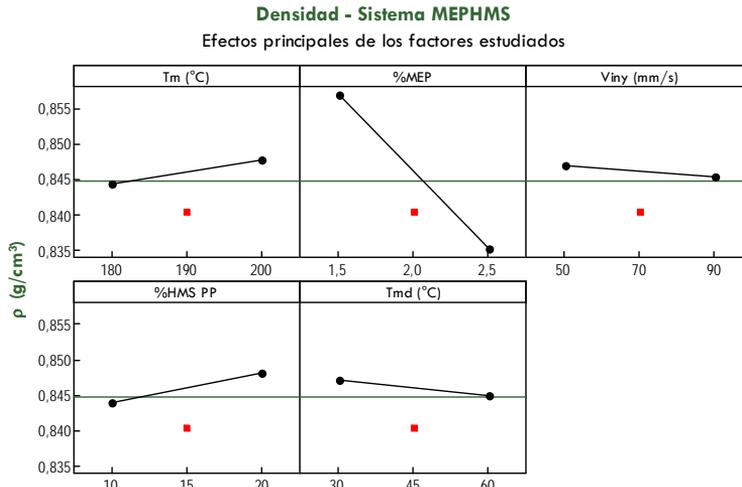


Figura 6.15. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio seleccionado para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.

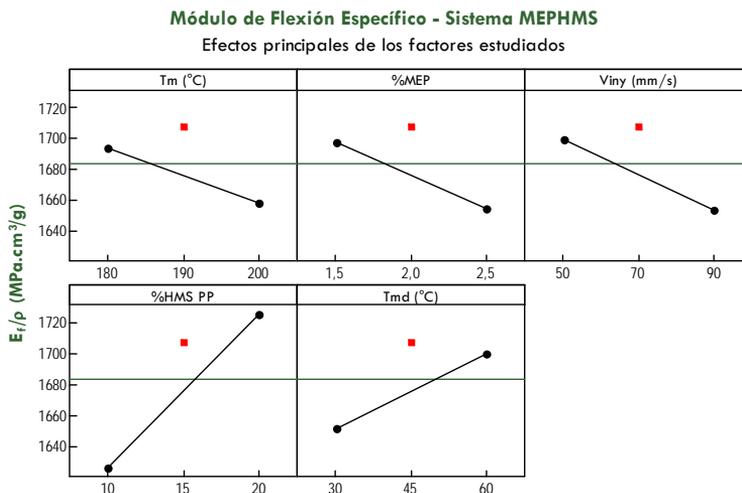


Figura 6.16. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio seleccionado para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.

Como se observa en todos los casos presentados en ambas figuras, el punto central (punto rojo) se desvía significativamente de la media de todos los experimentos. Esto da un indicativo de la existencia de cierta curvatura importante en el rango de estudio seleccionado, que

complicaría la descripción del comportamiento de las variables de control mediante un modelo matemático lineal.¹²

Para verificar si el efecto de los puntos centrales es significativo se evaluó el parámetro de *curvatura* extraído del análisis de varianza realizado a las dos variables de control (densidad y módulo de flexión específico). En la *tabla 6.24* se agrupan los valores de curvatura determinados mediante el software con los datos experimentales de la matriz de experimentos utilizada para el *sistema IIA*.

Tabla 6.24. Valores correspondientes a la curvatura extraídos del análisis de varianza realizado en el MINITAB16® para la Densidad y el Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del *sistema IIA*.

	Propiedad	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Curvatura	ρ	1	1,2.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴	1,2.10 ⁻⁴	16,89	0,015
	E_f/ρ	1	3721,4	3721,4	3721,4	9,96	0,034

Como se observa en esta tabla, la curvatura pasa a tener valores significativos ($p < 0,05$), por lo tanto no se puede realizar el ajuste de los resultados a un modelo lineal, debido a que los puntos centrales afectarían en gran medida la calidad del ajuste. Una solución sencilla sería una redefinición del rango de estudio y acotarlo a un sector de interés donde el efecto de la curvatura no sea relevante. Para el caso del *sistema IIA* se decidió acotar el rango de T_m entre 180 y 190°C, buscando un efecto poco pronunciado de los puntos centrales. En la *tabla 6.25* se tienen los factores y niveles usados en el DOE redefinido.

Tabla 6.25. Factores y niveles considerados para el DOE redefinido del *sistema IIA*.

Factor	Variable	Unidad	Niveles		
			-1	0	+1
A	T_m	°C	180	185	190
B	MEP	%	1,5	2,0	2,5
C	V_{iny}	mm/s	50	70	90
D	HMS PP	%	10	15	20
E	T_{md}	°C	30	45	60

En la *tabla 6.26*, se presentan las condiciones y los valores obtenidos para el módulo de flexión específico E_f/ρ y densidad ρ , basado en la matriz experimental del DOE redefinido para el *sistema IIA*.

Tabla 6.26. Módulo de Flexión y densidad para el DOE factorial fraccionado redefinido del *sistema IIA*.

Notación	T_m (°C)	% MEP	V_{iny}	% HMS PP	T_{md} (°C)	E_f (MPa)	ρ (g/cc)	E_f/ρ
FMEPHMS 1*	185	2,0	70	15	45	1438	0,845	1703
FMEPHMS 2*	185	2,0	70	15	45	1428	0,844	1692
FMEPHMS 3	180	1,5	50	10	60	1491	0,856	1741
FMEPHMS 4*	190	1,5	50	10	30	1457	0,864	1687
FMEPHMS 5	180	2,5	50	10	30	1359	0,838	1623
FMEPHMS 6*	190	2,5	50	10	60	1389	0,833	1667
FMEPHMS 7	180	1,5	90	10	30	1374	0,854	1608
FMEPHMS 8*	190	1,5	90	10	60	1460	0,861	1697
FMEPHMS 9	180	2,5	90	10	60	1338	0,826	1619
FMEPHMS 10*	190	2,5	90	10	30	1321	0,848	1558
FMEPHMS 11*	185	2,0	70	15	45	1423	0,844	1687
FMEPHMS 12	180	1,5	50	20	30	1480	0,863	1716
FMEPHMS 13*	190	1,5	50	20	60	1595	0,856	1864
FMEPHMS 14	180	2,5	50	20	60	1449	0,825	1757
FMEPHMS 15*	190	2,5	50	20	30	1446	0,835	1731
FMEPHMS 16	180	1,5	90	20	60	1543	0,852	1811
FMEPHMS 17*	190	1,5	90	20	30	1469	0,853	1722
FMEPHMS 18	180	2,5	90	20	30	1409	0,840	1677
FMEPHMS 19*	190	2,5	90	20	60	1412	0,814	1734
FMEPHMS 20*	185	2,0	70	15	45	1439	0,845	1704
FMEPHMS 21*	185	2,0	70	15	45	1423	0,845	1684
Media						1435	0,845	1699

Una vez más, se procedió a usar el software junto con los datos obtenidos y se construyeron las gráficas de efectos principales para el módulo de flexión, la densidad del material espumado y el módulo de flexión específico, en el nuevo rango de estudio definido (ver *figuras 6.17-6.19*).

Según se observa en todas las figuras, los puntos centrales han perdido importancia para el nuevo rango de estudio seleccionado (ver

ubicación del punto rojo), sin embargo, posteriormente se verificará su efecto con el análisis de varianza. Adicionalmente, se puede destacar un efecto poco importante de la temperatura de masa en las propiedades estudiadas, que estaría relacionado con la poca amplitud que existe para que ocurran cambios muy significativos de las propiedades con esta variable.

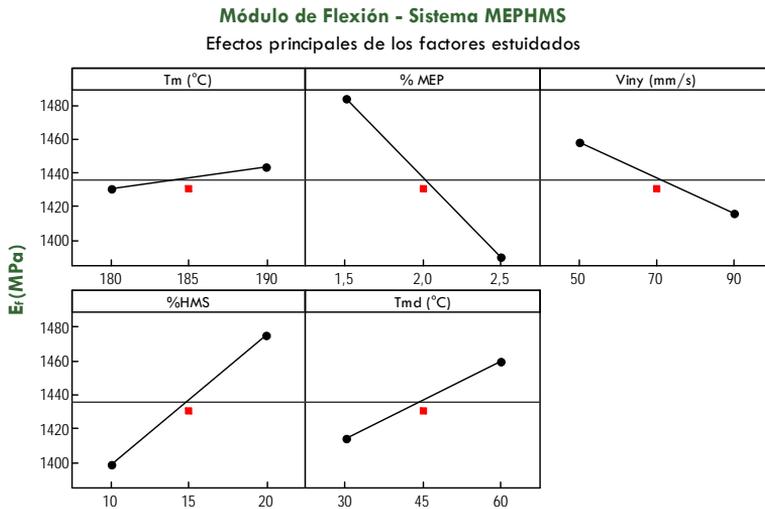


Figura 6.17. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio redefinido para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.

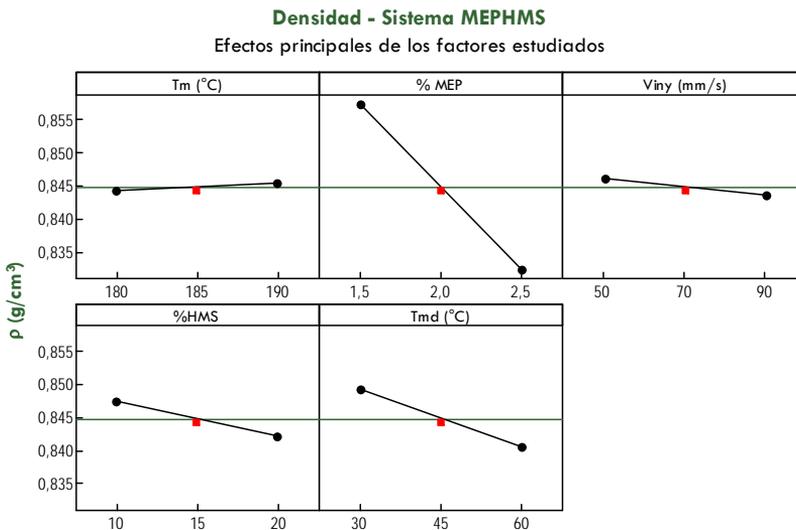


Figura 6.18. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio redefinido para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.

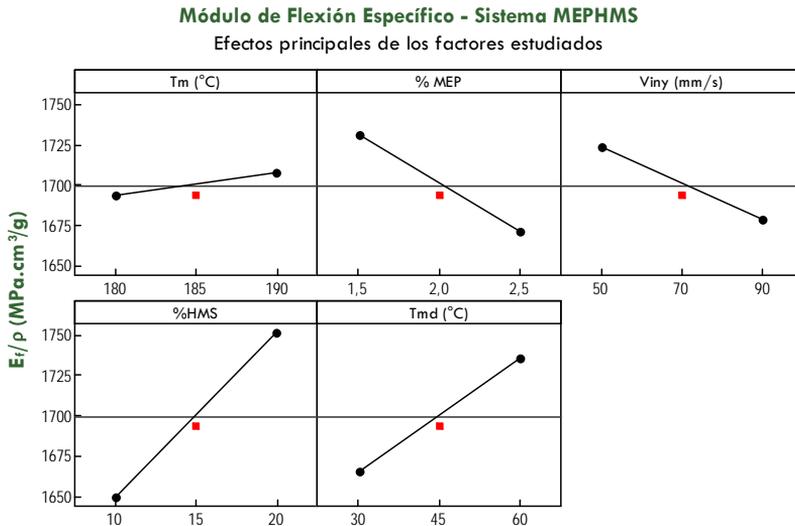


Figura 6.19. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio redefinido para la optimización del sistema IIA - MEPHMS.

También se destaca un efecto importante sobre el módulo de flexión y el módulo de flexión específico del cambio de la cantidad de MEP y de HMS PP, donde se observan tendencias opuestas si se comparan los efectos de ambos factores sobre estas propiedades, para el rango de estudio seleccionado. Como es de esperar, dichas tendencias ejemplifican la contribución positiva del elemento modificante (HMS PP) y negativa del elemento espumante (MEP), que determinan en gran medida el comportamiento del módulo de flexión y módulo de flexión específico. Aunque no hay que dejar de lado el efecto importante que tienen otras variables como la T_{md} y la V_{iny} sobre estas mismas propiedades.

Selección de Factores e Interacciones Vitales

Posterior al análisis de los efectos principales de los factores una vez utilizado el DOE factorial fraccionado redefinido para el sistema IIA, se procedió a analizar su importancia y la de las interacciones, mediante el diagrama de Pareto. En la figura 6.20 se presentan los diagramas de Pareto donde se consideran todos los factores e interacciones involucradas.

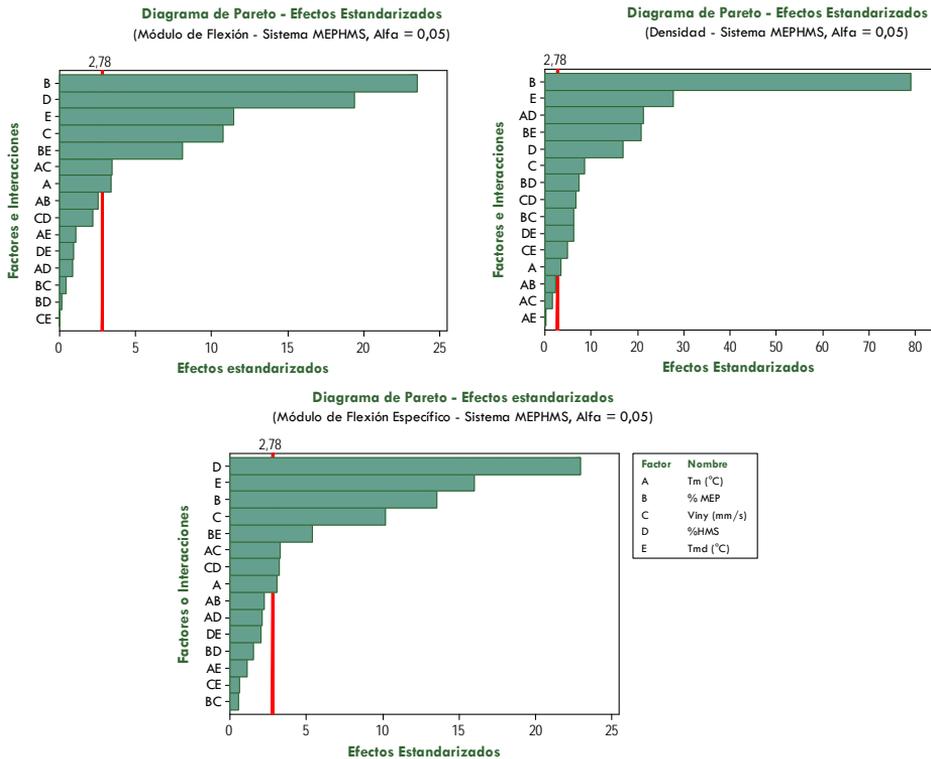


Figura 6.20. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del sistema IIA - MEPHMS.

Como en los dos casos anteriores, se procedió a la exclusión de los factores e interacciones que quedan por debajo del límite de significancia señalado por la línea roja en el diagrama de Pareto, con apoyo de la información del análisis de varianza.

En la figura 6.21, se muestran los diagramas de Pareto para las respuestas analizadas del sistema IIA, una vez descartados todos los factores o interacciones no vitales. Se puede notar que existen un número grande de interacciones vitales para el caso de la densidad, sin embargo, el efecto producido por la cantidad del elemento espumante (MEP) resta relevancia a la mayoría de las interacciones consideradas como vitales en el comportamiento de esta propiedad.

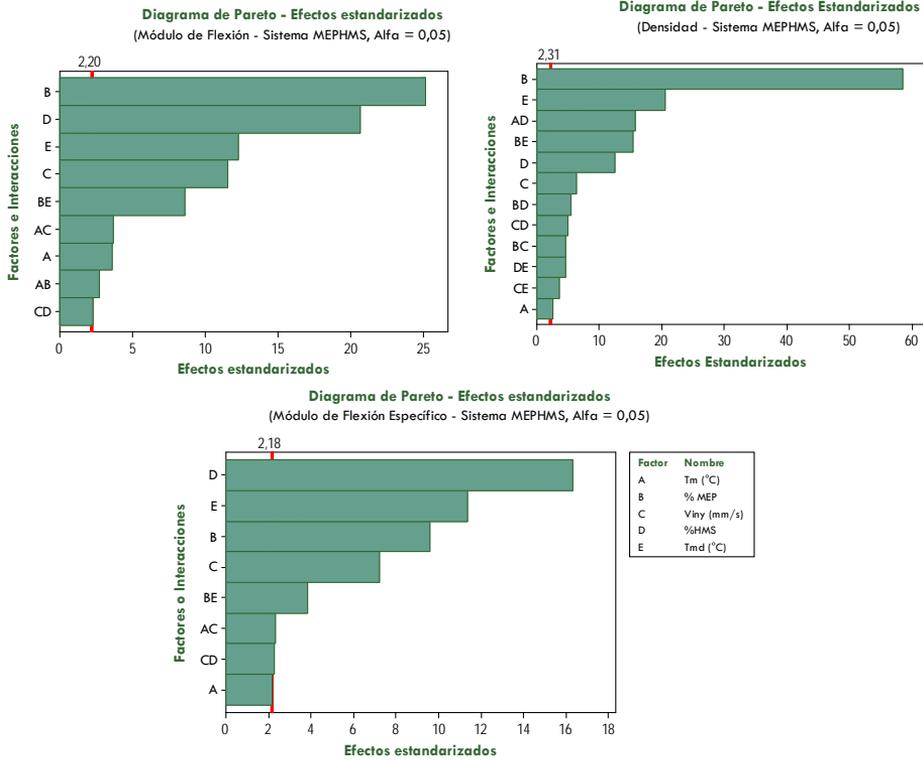


Figura 6.21. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del sistema IIA - MEPHMS.

Modelo lineal para las Variables de control

Considerando los factores e interacciones vitales, se procedió a definir el modelo matemático reducido para el sistema IB, siguiendo el mismo procedimiento realizado para los otros dos sistemas anteriores. Para verificar cuán adecuado y acertado era el ajuste, se recopiló la información del análisis realizado mediante el software y se agrupo en las tablas 6.27, 6.28 y 6.29.

Si se observan los valores de $R^2 (adj)$ para los modelos determinados en el caso del sistema IIA, se tienen coeficientes superiores al 90%, lo que implicaría una descripción muy precisa del comportamiento de las variables o propiedades de control, cuando se utiliza un modelo reducido que incluye sólo los factores e Interacciones vitales.

Tabla 6.27. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1435,47	1,618	887,06	0
T _m	13,21	6,60	1,854	3,56	0,004
% MEP	-93,26	-46,63	1,854	-25,15	0
V _{iny}	-42,63	-21,31	1,854	-11,50	0
%HMS PP	76,61	38,31	1,854	20,66	0
T _{md}	45,37	22,69	1,854	12,24	0
T _m *% MEP	-9,97	-4,98	1,854	-2,69	0,021
T _m *V _{iny}	-13,72	-6,86	1,854	-3,70	0,004
% MEP*T _{md}	-31,94	-15,97	1,854	-8,61	0
V _{iny} *%HMS PP	8,53	4,26	1,854	2,30	0,042
R ²	99,25%	R² (adj)	98,64%	R² (pred)	97,66%

Tabla 6.28. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		0,84476	0,000186	4546,76	0
T _m	0,0011	0,00054	0,000213	2,54	0,034
% MEP	-0,0249	-0,01246	0,000213	-58,53	0
V _{iny}	-0,0027	-0,00133	0,000213	-6,26	0
%HMS PP	-0,0053	-0,00267	0,000213	-12,53	0
T _{md}	-0,0088	-0,00438	0,000213	-20,55	0
T _m *%HMS PP	-0,0067	-0,00333	0,000213	-15,66	0
% MEP*V _{iny}	0,0020	0,001	0,000213	4,70	0,002
% MEP*%HMS PP	-0,0023	-0,00117	0,000213	-5,48	0,001
% MEP*T _{md}	-0,00658	-0,00329	0,000213	-15,46	0
V _{iny} *%HMS PP	-0,00208	-0,00104	0,000213	-4,89	0,001
V _{iny} *T _{md}	-0,0015	-0,00075	0,000213	-3,52	0,008
%HMS PP*T _{md}	-0,002	-0,001	0,000213	-4,70	0,002
R ²	99,83%	R² (adj)	99,57%	R² (pred)	97,39%

En la *tabla 6.30* se presentan los modelos matemáticos determinados para las respuestas analizadas del *sistema IIA* mediante un *DOE factorial fraccionado* redefinido, donde se identifican los factores e interacciones involucrados en el modelo y su coeficiente correspondiente.

Tabla 6.29. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1699,15	2,719	624,92	0
T_m	13,68	6,84	3,115	2,20	0,049
% MEP	-59,85	-29,93	3,115	-9,61	0
V_{iny}	-44,86	-22,43	3,115	-7,20	0
%HMS PP	101,51	50,76	3,115	16,29	0
T_{md}	70,80	35,40	3,115	11,36	0
$T_m * V_{iny}$	-14,59	-7,30	3,115	-2,34	0,037
% MEP * T_{md}	-23,98	-11,99	3,115	-3,85	0,002
$V_{iny} * \%HMS PP$	14,22	7,11	3,115	2,28	0,041
R^2	97,94%	R^2 (adj)	96,56%	R^2 (pred)	91,79%

Tabla 6.30. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del sistema IIA.

Propiedad	Modelo matemático lineal
Módulo de Flexión (E_f)	$10,11.T_m + 371,31.\%MEP + 10,99.V_{iny} + 4,68.\%HMS PP + 5,77.T_{md} - 1,99.T_m.\%MEP - 0,07.T_m.V_{iny} - 2,13.\%MEP.T_{md} + 0,04.V_{iny}.\%HMS - 503,49$
Densidad (ρ)	$(210,8.T_m - 516,7.\%MEP + 0,2.V_{iny} + 2639,6.\%HMS PP + 96,1.T_{md} - 13,3.T_m.\%HMS PP + 10,0.\%MEP.V_{iny} - 46,7.\%MEP.\%HMS PP - 43,9.\%MEP.T_{md} - 1,04.V_{iny}.\%HMS PP - 0,25.V_{iny}.T_{md} - 1,33.\%HMS PP.T_{md} + 46302,8).10^{-5}$
Módulo de Flexión específico (E_f/ρ)	$6,48.T_m + 12,08.\%MEP + 11,31.V_{iny} + 5,17.\%HMS PP + 5,56.T_{md} - 0,07.T_m.V_{iny} - 1,60.\%MEP.T_{md} + 0,07.V_{iny}.\%HMS PP + 371,67$

En la *tabla 6.31* se agrupan los valores de la falta de ajuste correspondiente a las diferentes propiedades analizadas para el sistema IIA, una vez seleccionados los factores e interacciones vitales.

Tabla 6.31. Valores correspondientes a la falta de ajuste extraídos del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial fraccionado del sistema IIA.

	Propiedad	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Falta de ajuste	E_f	6	182,0	182,0	30,3	0,48	0,797
	ρ	3	$3,3.10^{-6}$	$3,3.10^{-6}$	$1,1.10^{-6}$	2,75	0,176
	E_f/ρ	7	1373,6	1373,6	196,2	2,51	0,196

Se puede observar en dicha tabla, que los modelos matemáticos obtenidos no poseen *falta de ajuste* o este valor no es significativo, ya que el *valor P* es superior a 0,05 para todos los casos. Por tanto, se esperaría una exactitud alta en la estimación de las propiedades para el *sistema IIA* dentro del rango de estudio seleccionado.

Por ultimo, al igual que para los sistemas anteriores, no existe ninguna observación inusual del ajuste con respecto a los datos suministrados basados en la matriz de experimentos, como consecuencia de la presencia de un punto atípico. En cuanto al estudio de las interacciones vitales importantes, para el *sistema IIA* no existe ninguna que tenga una influencia mayor al 15% en el ajuste al modelo matemático.

Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima

En la elección de las condiciones de procesado óptimas para el *sistema IIA* se utilizó el optimizador de respuesta y la misma información suministrada en la *tabla 6.12*. En el caso del *sistema IIA*, la gráfica de optimización se presenta en la *figura 6.22*.

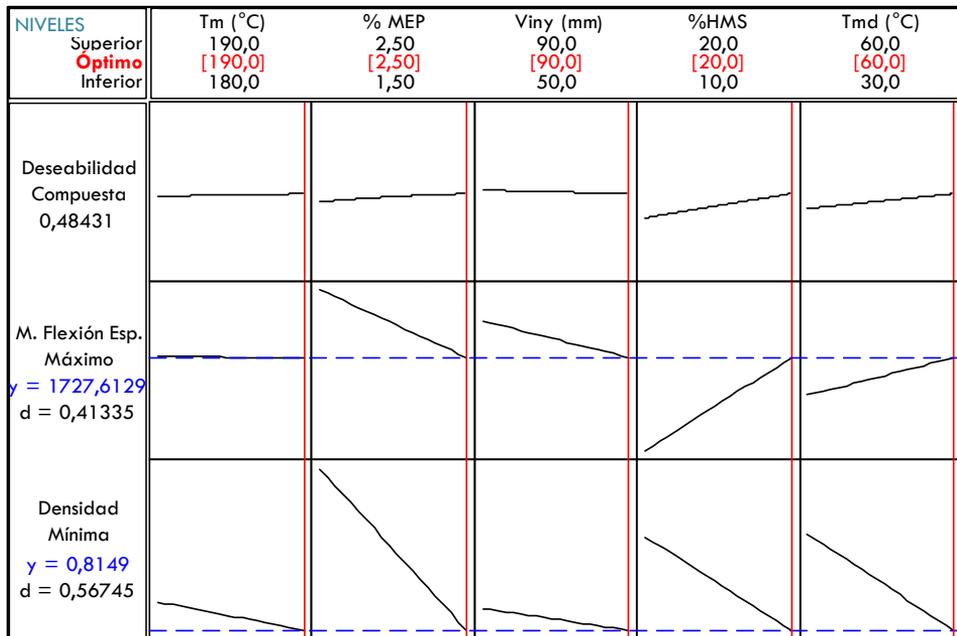


Figura 6.22. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial fraccionado para el *sistema IIA*.

De igual manera, se utilizó el optimizador para obtener las condiciones adicionales para el análisis posterior de la relación estructura-propiedades para el sistema IIA. En la tabla 6.32 se presentan las tres condiciones seleccionadas para el sistema IIA - MEPHMS mediante el optimizador de respuesta para el estudio posterior a la optimización.

Tabla 6.32. Condiciones tipo establecidas para el sistema IIA - MEPHMS.

Referencia	T_m (°C)	% HMS PP	% MEP	V_{iny} (mm/s)	T_{md} (°C)	* E_f (MPa)	* ρ (g/cc)	* E_f / ρ (MPa.cc/g)
MEPHMS ₁	190	20	2,5	90	60	1412	0,815	1728
MEPHMS ₂	190	20	1,5	50	60	1595	0,855	1857
MEPHMS ₃	190	10	1,5	50	60	1526	0,865	1769

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

En el caso del sistema IIA, se seleccionaron las condiciones en función del mismo criterio utilizado en los otros sistemas. De las condiciones presentadas en la tabla 6.32, se tiene que la referencia MEPHMS₁ correspondería a la condición óptima del sistema IIA al igual que sería la de menor densidad posible según el optimizador, que coincide con la referencia FMEPHMS19 de la matriz de experimentos del DOE factorial fraccionado. En cuanto a la referencia MEPHMS₂ sería la condición con mayor módulo de flexión y módulo de flexión específico que se puede alcanzar en el sistema IIA, además coincide con la referencia FMEPHMS13 de la matriz de experimentos. Finalmente, la referencia MEPHMS₃ sería la condición, que permitiría evaluar el efecto causado por la incorporación de HMS PP en los materiales obtenidos por el sistema IIA, cuando se compare con la referencia MEPHMS₂.

Según lo expuesto en la tabla 6.32, la referencia definida para alcanzar una menor densidad (MEPHMS₁), tiene una dependencia directa de los factores en niveles que favorecen a la cantidad y expansión de las microesferas (MEP), es decir, una mayor cantidad de MEP (2,5%), mayor T_m (190°C) y T_{md} (60°C). En cambio la referencia de mayor módulo de flexión y módulo de flexión específico (MEPHMS₂), depende principalmente de la cantidad de HMS PP (20%) y de MEP (1,5%) que están colocados en su mayor y menor nivel respectivamente, donde se

aprovecha la cantidad del elemento modificante y su influencia en la morfología (ver sección 6.4.2).

6.2.4 Sistema IIB - MEPMEV

En cuanto al último sistema de espumado, es decir, el sistema MEPMEV (Sistema IIB) se tomaron en cuenta los factores significativos obtenidos en la fase exploratoria. Estos factores son la cantidad de microesferas huecas de vidrio (MEV) y de microesferas expandibles de plástico (MEP), la temperatura de masa fundida (T_m) y la temperatura de molde (T_{md}); el resto de variables se consideraron en un valor fijo determinado (ver Capítulo 5). Los factores y niveles utilizados en el diseño de experimentos para este sistema de espumado se presentan en la tabla 6.33.

Tabla 6.33. Factores y niveles considerados para el estudio de optimización del sistema IIB.

Factor	Variable	Unidad	Niveles		
			-1	0	+1
A	T_m	°C	180	185	190
B	MEP	%	1,5	2,0	2,5
C	MEV	%	2	3	4
D	T_{md}	°C	30	45	60

En la tabla 6.34, se agrupan todas las condiciones y los valores obtenidos para las propiedades de control, módulo de flexión específico (E_f/ρ) y densidad (ρ), en cada uno de los materiales fabricados a partir del DOE para el sistema de espumado IIB.

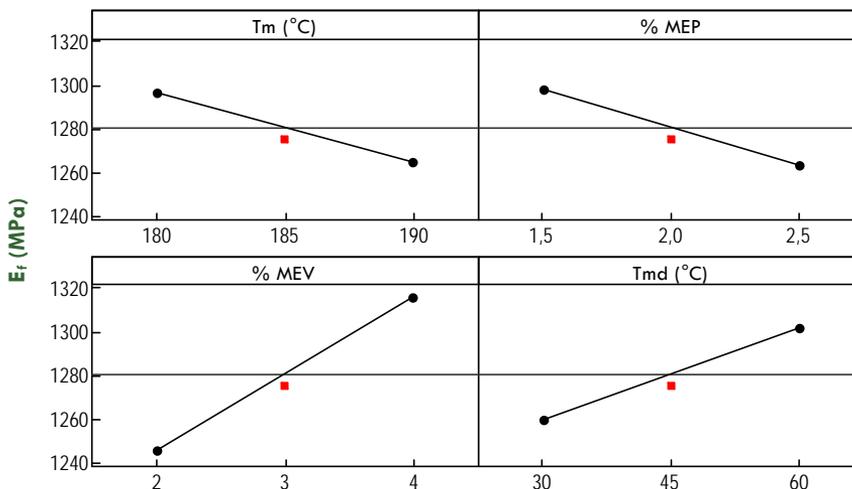
Posteriormente, en las figuras 6.23-6.25 se tienen las gráficas de efectos principales relacionadas con la contribución de cada factor en las propiedades analizadas (E_f , ρ , E_f/ρ), y determinadas mediante el software con el uso de los datos obtenidos.

Se puede destacar para todas las gráficas, que el punto central prácticamente no se desvía del valor medio de todos los experimentos, lo que se verificó con una curvatura no significativa con los datos recopilados del análisis estadístico.

Tabla 6.34. Módulo de Flexión (E_f) y Densidad (ρ) para el DOE factorial completo del sistema IIB.

Notación	T_m (°C)	% MEP	% MEV	T_{md} (°C)	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E_f/ρ
FMEPMEV 1	180	1,5	2	30	1249	0,837	1492
FMEPMEV 2	180	2,5	4	60	1325	0,812	1632
FMEPMEV 3	190	1,5	2	30	1210	0,826	1465
FMEPMEV 4	185	2,0	3	45	1271	0,827	1537
FMEPMEV 5	180	1,5	4	30	1338	0,829	1615
FMEPMEV 6	190	2,5	2	30	1172	0,809	1448
FMEPMEV 7	190	2,5	4	30	1281	0,797	1607
FMEPMEV 8	190	1,5	4	30	1287	0,818	1573
FMEPMEV 9	180	1,5	4	60	1340	0,849	1578
FMEPMEV 10	180	2,5	2	60	1261	0,830	1519
FMEPMEV 11	190	1,5	2	60	1266	0,843	1502
FMEPMEV 12	185	2,0	3	45	1282	0,824	1555
FMEPMEV 13	180	2,5	4	30	1302	0,831	1567
FMEPMEV 14	190	2,5	2	60	1246	0,805	1549
FMEPMEV 15	180	1,5	2	60	1322	0,846	1563
FMEPMEV 16	185	2,0	3	45	1275	0,823	1550
FMEPMEV 17	190	1,5	4	60	1379	0,839	1644
FMEPMEV 18	190	2,5	4	60	1282	0,813	1577
FMEPMEV 19	180	2,5	2	30	1240	0,831	1492
Media					1280	0,826	1551

Módulo de Flexión - Sistema MEPMEV
Efectos principales de los factores estudiados

**Figura 6.23.** Contribución individual de cada factor al módulo de flexión en el rango de estudio para la optimización del sistema IIB - MEPMEV.

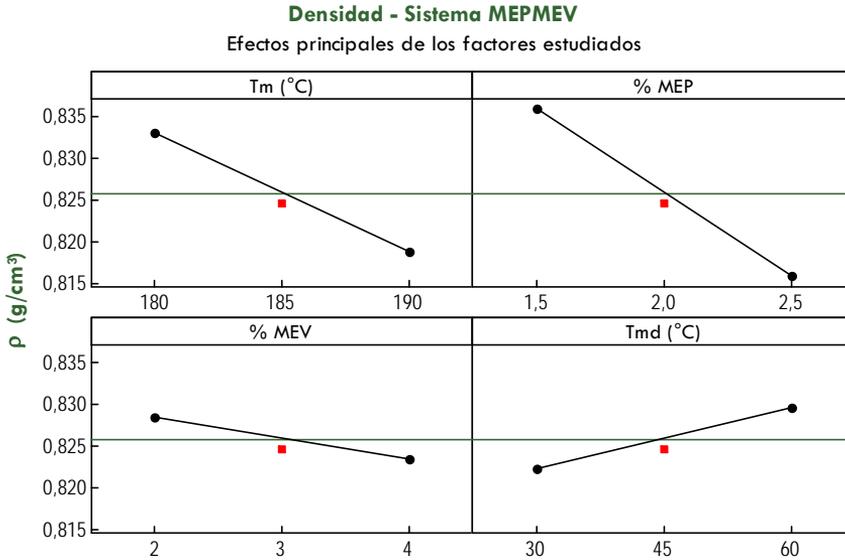


Figura 6.24. Contribución individual de cada factor a la densidad en el rango de estudio para la optimización del sistema IIB - MEPMEV.

Adicionalmente, se puede destacar el efecto poco significativo que tienen la temperatura de masa y la cantidad de microesferas expandibles de plástico (MEP) en el comportamiento del módulo de flexión específico (ver Figura 6.25).

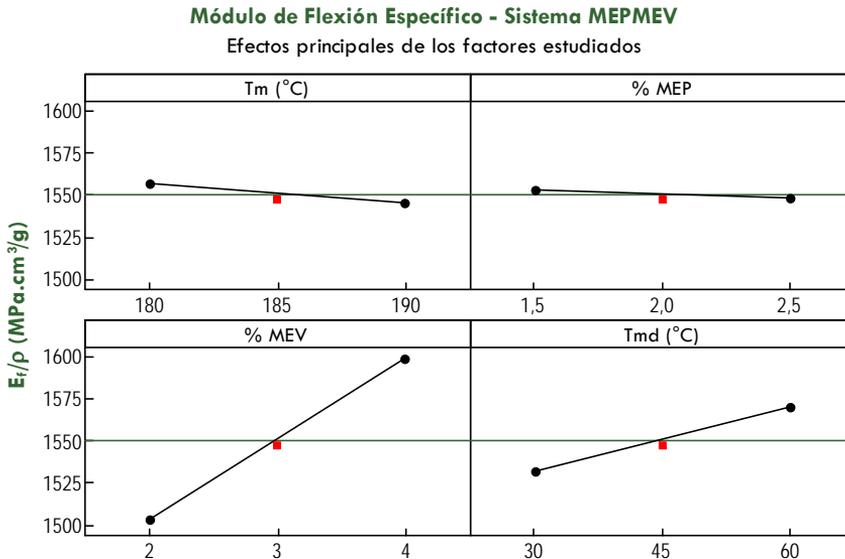


Figura 6.25. Contribución individual de cada factor al módulo de flexión específico en el rango de estudio para la optimización del sistema IIB - MEPMEV.

Selección de Factores e Interacciones Vitales

En cuanto al análisis de jerarquización de los factores y de las interacciones mediante el diagrama de Pareto para el sistema IIB, en la figura 6.26 se tienen los diagramas obtenidos para las propiedades estudiadas, incluyendo todos los factores e interacciones involucradas.

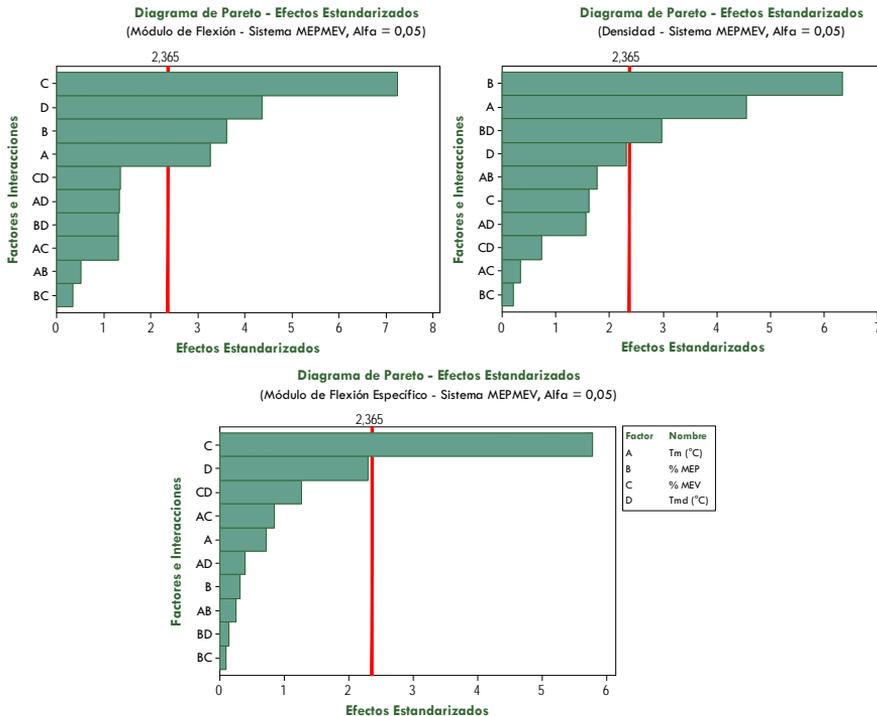


Figura 6.26. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por todos los factores e interacciones involucradas en el estudio de optimización del sistema IIB - MEPMEV.

Conocido los factores e interacciones que quedan bajo el límite de significancia, se excluyeron aquellos que tenían efectos estandarizados por debajo. Al igual que para los otros sistemas, para completar la información, se tomó en cuenta el análisis de varianza y el valor P para la curvatura y cada uno de los factores e interacciones.

En el caso del sistema IIB, la curvatura no fue significativa para ninguna de las propiedades estudiadas, lo que quiere decir que se puede excluir a los puntos centrales del análisis de los efectos. Una vez descartados los puntos centrales, se procedió a eliminar individualmente, a

los factores o interacciones involucradas, hasta mantener los que tenían un valor P menor a $0,05$. En la *figura 6.27*, se muestran los diagramas de Pareto para las respuestas analizadas del *sistema IIB*, una vez descartados todos los factores o interacciones no vitales.

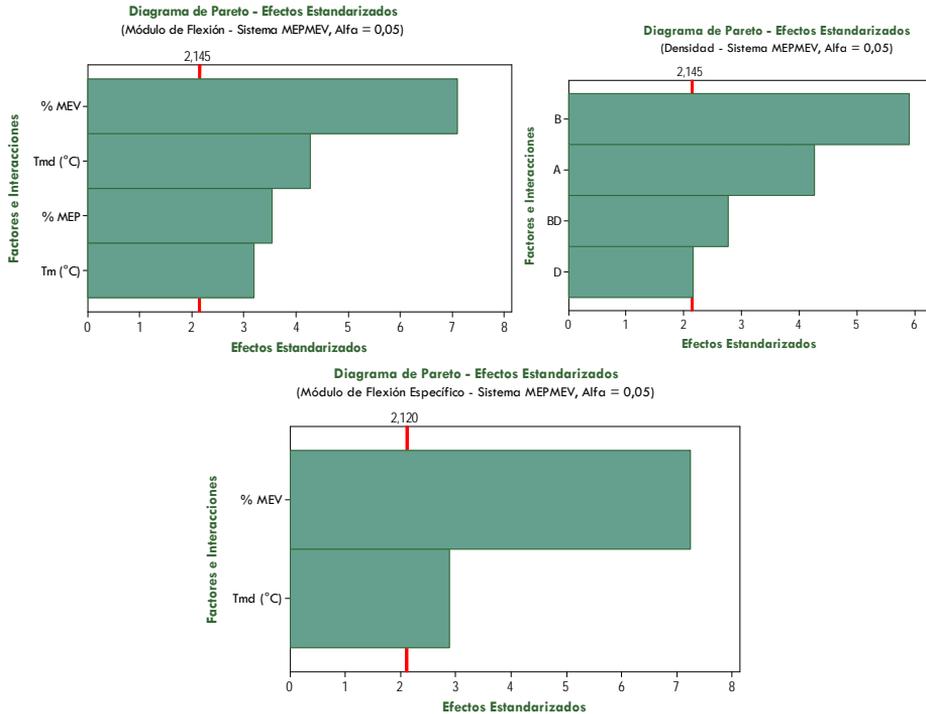


Figura 6.27. Diagramas de Pareto para los efectos provocados por los factores e interacciones vitales involucradas en el estudio de optimización del *sistema IIB* - MEPMEV.

Modelo lineal para las Variables de control

Para definir el modelo matemático lineal que describiría el comportamiento de cada una de las variables o propiedades de control en el *sistema IIB*, se utilizó la información del análisis estadístico del DOE considerando sólo a los factores e interacciones vitales, como se realizó para los sistemas anteriores. De igual forma, se realizó la verificación de lo adecuado del ajuste con los datos recopilados en las *tablas 6.35, 6.36 y 6.37*.

Al tomar en cuenta los valores de R^2 (*adj*) para los modelos determinados para el *sistema IIB*, se tienen coeficientes ligeramente por

debajo del 80% en el caso de la densidad y el módulo de flexión específico, esto implicaría una descripción medianamente precisa del comportamiento de esas variables de control cuando se usa el modelo matemático reducido. Sin embargo, se conserva una diferencia menor al 20% entre los coeficientes de correlación de ajuste y de predicción, por tanto no sería problema del modelo presentado sino que el ajuste no es lo suficientemente preciso para el comportamiento del *sistema IIB*, cuando se consideran solo los factores e interacciones vitales.

Tabla 6.35. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión (unidades codificadas) del DOE factorial completo del *sistema IIB*.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1280,34	4,583	279,38	0
T_m	-31,86	-15,93	4,994	-3,19	0,007
% MEP	-35,36	-17,68	4,994	-3,54	0,003
% MEV	70,86	35,43	4,994	7,09	0
T_{md}	42,73	21,36	4,994	4,28	0,001
R^2	86,71%	R^2 (adj)	82,91%	R^2 (pred)	72,95%

Tabla 6.36. Efectos y Coeficientes estimados para la densidad (unidades codificadas) del DOE factorial completo del *sistema IIB*.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		0,82570	0,002	534,47	0
T_m	-0,0143	-0,00716	0,002	-4,26	0,001
% MEP	-0,0199	-0,00996	0,002	-5,92	0
T_{md}	0,0073	0,00363	0,002	2,15	0,049
% MEP* T_{md}	-0,0093	-0,00467	0,002	-2,77	0,015
R^2	82,37%	R^2 (adj)	77,34%	R^2 (pred)	64,07%

Tabla 6.37. Efectos y Coeficientes estimados para el Módulo de Flexión específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del *sistema IIB*.

Termino	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		1550,68	6,047	256,45	0
% MEV	95,53	47,77	6,589	7,25	0
T_{md}	38,04	19,02	6,589	2,89	0,011
R^2	79,19%	R^2 (adj)	76,59%	R^2 (pred)	69,37%

En la *tabla 6.38* se presentan los modelos matemáticos determinados para las respuestas analizadas del *sistema IIB*, donde se identifican los factores e interacciones involucrados en el modelo y su coeficiente correspondiente.

Tabla 6.38. Modelo lineal determinado para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión específico del *sistema IIB*.

Propiedad	Modelo matemático lineal
Módulo de Flexión (E_f)	$- 3,19.T_m - 35,36.\%MEP + 35,43.\%MEV + 1,42.T_{md} + 1770,08$
Densidad (ρ)	$(- 1,4.T_m + 8,1.\%MEP + 1,5.T_{md} - 0,6.\% MEP.T_{md} + 1063,8).10^{-3}$
Módulo de Flexión específico (E_f/ρ)	$47,77.\%MEV + 1,27.T_{md} + 1350,32$

Además, en la *tabla 6.39* se agrupan los valores de la falta de ajuste obtenida del análisis de varianza correspondiente, una vez seleccionados los factores e Interacciones vitales.

Tabla 6.39. Falta de ajuste extraída del análisis de varianza para el Módulo de Flexión, Densidad y Módulo de Flexión Específico (unidades codificadas) del DOE factorial completo del *sistema IIB*.

	Propiedad	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Falta de ajuste	E_f	11	5453,2	5453,2	495,7	16,54	0,058
	ρ	3	$2,5.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$	$8,5.10^{-5}$	2,24	0,146
	E_f/ρ	1	1743,7	1743,7	1743,7	2,62	0,128

Se puede observar en la última tabla que, para todos los modelos, el valor de la falta de ajuste no es significativo (*mayor a 0,05*) y, por tanto, podrían arrojar valores exactos aunque menos precisos, según lo indicado anteriormente por los coeficientes de correlación. De igual forma, se verificó que no existía ninguna observación inusual para el *sistema IIB* relacionada con los ajustes realizados y los datos suministrados a la matriz de experimentos, producto de algún punto atípico.

En cuanto a las interacciones en las propiedades evaluadas para el sistema IIB, no se presentan interacciones vitales importantes que se pudieran destacar para su estudio en particular.

Determinación de Condiciones Tipo y Condición Óptima

Una vez determinados los modelos matemáticos para cada propiedad de control, se determinaron las condiciones de procesado óptimas del sistema IIB, siguiendo el mismo procedimiento que en los otros sistemas y colocando la misma información (ver tabla 6.12). En la figura 6.28 se presenta el gráfico de optimización con los valores de entrada que permitirían conseguir el objetivo deseado para el sistema IIB.

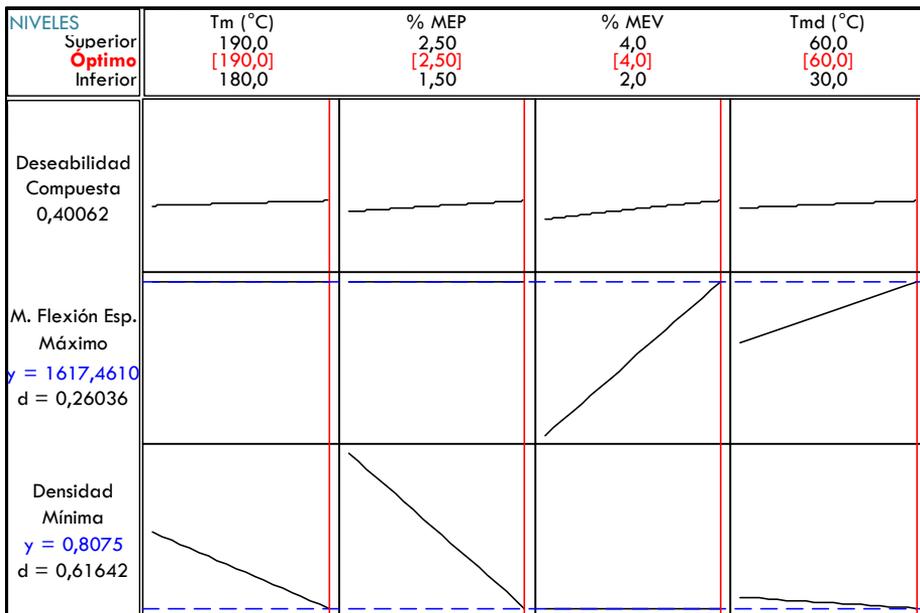


Figura 6.28. Gráfico de optimización resultante de un análisis en conjunto de las variables de control del DOE factorial completo para el sistema IIB.

Además, se seleccionaron las condiciones adicionales para el sistema IIB con el optimizador del software, tal que cumpliera con los criterios de selección establecido en los sistemas anteriores. En la tabla 6.40 se presentan las tres condiciones seleccionadas del sistema IIB - MEPMEV para el estudio posterior a la optimización.

Tabla 6.40. Condiciones tipo establecidas para el sistema IIB - MEPMEV.

Referencia	T_m (°C)	%MEV	% MEP	T_{md} (°C)	* E_f (MPa)	* ρ (g/cc)	* E_f / ρ (MPa.cc/g)
MEPMEV ₁	190	4	2,5	60	1304	0,808	1617
MEPMEV ₂	180	4	1,5	60	1371	0,851	1617
MEPMEV ₃	190	2	2,5	60	1233	0,808	1522

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

Bajo la anterior premisa, se tiene a la condición MEPMEV₁ que correspondería a la condición óptima del sistema IIB, condición que coincide con una de los materiales de menor densidad posible para el sistema IIB y con la referencia FMEPMEV18. Ahora, la referencia MEPMEV₂ corresponde a una condición de mayor módulo de flexión y una de las de mayor módulo de flexión específico que se puede alcanzar en el sistema IIB, además de coincidir con la referencia FMEPMEV9. Finalmente, la referencia MEPMEV₃ permitiría evaluar el efecto de la incorporación de MEV si se compara con la referencia MEPMEV₁, y que coincide con la referencia FMEPMEV14 de la matriz de experimentos del DOE.

De la tabla 6.40 se puede extraer la información correspondiente a la referencia definida para alcanzar una menor densidad (MEPMEV₁), tiene una dependencia directa de los factores en niveles que favorecen a la cantidad y expansión de las microesferas (MEP), es decir, una mayor cantidad de MEP (2,5%), mayor T_m (190°C) y T_{md} (60°C). En cambio la referencia de mayor módulo de flexión y módulo de flexión específico (MEPMEV₂) depende principalmente de la cantidad de MEV (4%) y de MEP (1,5%) que están colocados en su mayor y menor nivel respectivamente, donde se aprovecha la cantidad del elemento modificante y su influencia en la morfología (ver sección 6.4.2).

6.3 VALIDACIÓN DEL DOE USADO EN LOS SISTEMAS DE ESPUMADO

A partir de las condiciones tipo determinadas para cada sistema, se procedió a validar los resultados estimados para las propiedades usadas como variables de control de la investigación.

En la *tabla 6.41* se muestran los valores de las propiedades estimadas por los modelos matemáticos obtenidos mediante el *DOE* para el *sistema IA*. Además, se incluyen los valores reales determinados para las mismas propiedades, a partir de las condiciones tipo seleccionadas para cada sistema, de forma que se pudiesen validar los resultados del análisis estadístico del *DOE* y hacer la comparativa correspondiente.

Tabla 6.41. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el *sistema IA - EQHMS*.

Referencia	E_f (MPa)	* E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	* ρ (g/cm ³)	E_f / ρ (MPa.cm ³ /g)	* E_f / ρ (MPa.cm ³ /g)
EQHMS ₁	1437 ± 32	1488	0,825 ± 0,002	0,827	1742 ± 32	1800
EQHMS ₂	1337 ± 16	1416	0,817 ± 0,005	0,815	1636 ± 29	1705
EQHMS ₃	1511 ± 40	1581	0,843 ± 0,008	0,843	1793 ± 66	1861

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

Como se observa en la tabla, los valores que más se ajustan al estimado por el modelo matemático son los relacionados con la densidad. El ajuste obtenido para esta propiedad se puede inducir por el alto valor obtenido para el *coeficiente de correlación* (R^2).

Por el contrario, en el caso del módulo de flexión y por ende del módulo de flexión específico, aparece una desviación a los resultados estimados, inclusive fuera del rango de la desviación estándar asociada a los valores reales determinados, que podría justificarse debido al coeficiente de correlación que han presentando ambos ajustes al modelo matemático correspondiente.

Es importante acotar que para los valores reales se muestra la desviación estándar inherente al ensayo realizado según la normativa indicada en el *Capítulo 3*, valor que se suele ubicar en una desviación general menor al 1% en relación al valor medio en el caso de la densidad y menor al 3% en el caso del módulo, para todos los sistemas estudiados.

Otra información importante que brinda la *tabla 6.41*, es que las tendencias y estimaciones de las condiciones para obtener un material con

la menor densidad ($EQHMS_2$), el mayor módulo de flexión ($EQHMS_3$) y la condición óptima ($EQHMS_1$) para el sistema IA se cumplen bastante bien, a pesar de que el rango de estudio utilizado para la fase de optimización, podría dificultar conseguir que los valores obtenidos se encuentren bien definidos y diferenciados entre sí para las propiedades de control.

Por último, si revisamos las condiciones y propiedades obtenidas para cada una de ellos, se puede observar que la condición para una menor densidad ($EQHMS_2$) cumpliría con el objetivo de un módulo de flexión específico igual o superior al material de partida ($1430 \text{ MPa}\cdot\text{cc/g}$), con la menor densidad posible. Por tanto, a pesar de que no es la condición óptima conseguida mediante el optimizador de respuesta del software, el material $EQHMS_2$ podría cumplir con el objetivo planteado sin ningún inconveniente.

En la tabla 6.42, se recogen las propiedades estimadas por los modelos matemáticos obtenidos mediante el DOE para el sistema IB. De igual manera, se incluyen los valores reales obtenidos para las mismas propiedades según las condiciones del optimizador de respuesta.

Tabla 6.42. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el sistema IB - EQMEV.

Referencia	E_f (MPa)	* E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	* ρ (g/cm ³)	E_f / ρ (MPa·cm ³ /g)	* E_f / ρ (MPa·cm ³ /g)
EQMEV ₁	1346 ± 34	1331	0,806 ± 0,001	0,785	1670 ± 44	1706
EQMEV ₂	1361 ± 28	1389	0,812 ± 0,001	0,802	1676 ± 34	1747
EQMEV ₃	1309 ± 17	1309	0,817 ± 0,004	0,800	1602 ± 28	1636

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

Según la tabla anterior, se puede notar que los valores con más ajuste al estimado por el modelo matemático son los relacionados con el módulo de flexión, a pesar de que esta propiedad dio una falta de ajuste significativa pero con un buen coeficiente R^2 . Sin embargo, la densidad que podría estar mejor representada mediante el modelo matemático, por su mayor valor de R^2 y valor poco significativo para la falta de ajuste, presenta una cierta desviación entre los valores estimados y obtenidos.

No obstante, las tendencias y estimaciones realizadas de las condiciones para obtener un material con la menor densidad ($EQMEV_1$) y el mayor módulo de flexión ($EQMEV_2$) para el sistema *IB* se cumplen bien.

Los valores conseguidos para el sistema *IIA* con el modelo matemático estimado por el *DOE* y los valores reales obtenidos para las mismas propiedades según las condiciones tipo definidas anteriormente, se presentan en la *tabla 6.43*.

Tabla 6.43. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el sistema *IIA* - *MEPHMS*.

Referencia	E_f (MPa)	* E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	* ρ (g/cm ³)	E_f / ρ (MPa.cm ³ /g)	* E_f / ρ (MPa.cm ³ /g)
MEPHMS ₁	1424 ± 9	1412	0,815 ± 0,004	0,815	1747 ± 20	1728
MEPHMS ₂	1594 ± 29	1595	0,856 ± 0,002	0,855	1861 ± 37	1857
MEPHMS ₃	1519 ± 15	1526	0,865 ± 0,006	0,865	1757 ± 29	1769

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

Si se observan los valores presentados en la tabla anterior, se puede verificar el buen ajuste obtenido para la densidad como se indicó anteriormente con baja variabilidad. Además, todos los modelos matemáticos describen de una manera bastante ajustada a los comportamientos estimados para las propiedades del sistema *IIA*, si se comparan con el resto de sistemas estudiados.

Finalmente, la *tabla 6.44* se agrupan los valores estimados y reales de las propiedades para el sistema *IIB*, bajo las condiciones tipo determinadas en la sección anterior.

Tabla 6.44. Comparativa entre los valores de las propiedades reales y estimadas por los modelos matemáticos para el sistema *IIB* - *MEPMEV*.

Referencia	E_f (MPa)	* E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	* ρ (g/cm ³)	E_f / ρ (MPa.cm ³ /g)	* E_f / ρ (MPa.cm ³ /g)
MEPMEV ₁	1284 ± 10	1304	0,819 ± 0,006	0,808	1568 ± 22	1617
MEPMEV ₂	1301 ± 13	1371	0,845 ± 0,006	0,851	1540 ± 26	1617
MEPMEV ₃	1210 ± 6	1233	0,817 ± 0,005	0,808	1481 ± 17	1522

* Valores determinados mediante el modelo matemático.

A partir de estos datos se puede notar una desviación más evidente que en los casos anteriores, entre los valores estimados y los valores

determinados, desviación previsible para los valores obtenidos con los ensayos, si se observan los coeficientes de correlación R^2 para el ajuste del comportamiento de las propiedades en este sistema. Sin embargo, la tendencia presentada se conserva para los valores reales determinados para todas las propiedades, al igual que ha sucedido con el resto de sistemas estudiados.

Considerando que para todos los sistemas se ha realizado una buena estimación del comportamiento de las propiedades mediante los modelos matemáticos obtenidos, además de existir un ajuste bastante aproximado a los valores obtenidos en la fase de validación, se procedió a evaluar la relación estructura - propiedades para las condiciones óptimas de cada sistema de espumado, al igual que para la influencia de la cantidad del elemento modificante en cada sistema de estudio. Por último, se evaluó la factibilidad de aplicación de las condiciones óptimas de cada sistema en una aplicación industrial seleccionada, tomando en consideración ciertas piezas de interior del vehículo que necesitan cumplir o mejorar los requerimientos planteados en el objetivo de la investigación, como caso de estudio en particular.

6.4 CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES TIPO

Una vez realizado el estudio de optimización para cada sistema de espumado, se extrajeron diferentes condiciones de materiales que, además de servir de condiciones de validación de los resultados, sirvieron de condiciones comparativas para estudiar la relación que puede existir entre la estructura y las propiedades para este tipo de materiales espumados, inclusive estimar su aplicabilidad en piezas de interior de la industria de automoción.

Este apartado del capítulo se divide en tres secciones importantes, detalladas a continuación:

- ❖ Inicialmente, se realiza un estudio comparativo entre las condiciones óptimas determinadas para cada sistema de espumado y
-

el análisis de sus características, basado en el estudio morfológico de los diferentes materiales espumados.

❖ Seguidamente, se hace un análisis similar al anterior incluyendo el estudio morfológico, pero esta vez considerando la influencia del elemento modificante en los diferentes sistemas propuestos en la investigación.

❖ Finalmente, en base a la caracterización mecánica de los materiales obtenidos según las condiciones tipo, se evaluó la factibilidad de aplicación de estos materiales en piezas reales consideradas como caso de estudio.

6.4.1 Comparación entre sistemas de espumado

En la *tabla 6.45* se agrupan las referencias que representan la condición óptima para cada sistema, según lo indicado al final del estudio estadístico realizado para cada sistema en este capítulo. Además, los valores recopilados en esta tabla para las propiedades señaladas son tomados de los datos reales que se hacen referencia en la *sección 6.3*.

Tabla 6.45. Condiciones óptimas de los diferentes sistemas de espumado.

Referencia	T_m (°C)	% elemento espumante	% elemento modificante	V_{iny} (mm/s)	T_{md} (°C)	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	E_f / ρ (MPa.cm ³ /g)
EQHMS ₂	220	2,5	10	90	30	1337 ± 16	0,817 ± 0,005	1636 ± 29
EQMEV ₁	220	2,5	4	70	60	1346 ± 34	0,806 ± 0,001	1670 ± 44
MEPHMS ₁	190	2,5	20	90	60	1424 ± 9	0,815 ± 0,004	1747 ± 20
MEPMEV ₁	190	2,5	4	70	60	1284 ± 10	0,819 ± 0,006	1568 ± 22

A partir de esta información se puede destacar que la condición óptima de cada sistema está vinculada directamente con el mayor contenido de elemento espumante (*MEP* o *EQ*), cumpliendo con el módulo de flexión específico perseguido asociado a la mayor reducción en densidad (ver *tablas 6.13, 6.21, 6.32 y 6.40*). Aunado a este resultado, para los puntos óptimos de los sistemas donde las *MEV* ejercían funciones

de elemento modificante (*EQMEV* y *MEPMEV*), se consigue alcanzar el objetivo con la mayor cantidad de *MEV* debido a su doble aporte o función de este elemento en ambos sistemas de espumado, relacionado con la reducción en densidad del material final con un módulo de flexión alto.^{23, 24} A su vez, este comportamiento se consigue cuando se utiliza la T_{molde} más alta del rango de estudio, entre otras cosas, debido a la interacción detectada para el sistema *EQMEV* entre este parámetro y la cantidad de *MEV*, como se indicó en la sección 6.2.

Por otro lado, en los puntos óptimos de los sistemas que tenían al *EQ* como elemento espumante (*EQHMS* y *EQMEV*), la temperatura de masa en el nivel inferior del rango de estudio garantiza un material con una reducción en densidad importante sin pérdidas significativas en el módulo de flexión final, que puede estar relacionado con el efecto beneficioso que representa una menor temperatura de masa sobre la estructura celular del material espumado.^{25, 26} Sin embargo, se necesita la T_m en su mayor nivel para las referencias óptimas donde las *MEP* son el elemento espumante (*MEPHMS* y *MEPMEV*), vinculado a la temperatura necesaria para la mayor expansión de este tipo de microesferas.

En cuanto al efecto del *HMS PP* en los puntos óptimos conseguidos, se observa que está condicionado al tipo de espumante utilizado en cada sistema, que determinan las condiciones de procesamiento finales. De allí que las cantidades de *HMS PP* y temperaturas de molde sean diferentes para las condiciones presentadas en la *tabla 6.45*. En la *sección 6.4.2* se analizará el efecto en detalle de la cantidad, tanto de este elemento modificante como de las *MEV*, sobre las propiedades estudiadas.

De las condiciones óptimas recopiladas en la *tabla 6.45*, se puede concluir que el sistema que se ajusta mejor al objetivo planteado inicialmente es el *sistema IB (EQMEV)*, ya que presenta la menor densidad entre todos los sistemas, con un módulo de flexión específico superior al del material de partida ($1430 \text{ MPa.cm}^3/\text{g}$). Esto demostraría la importancia que tiene la inclusión de las microesferas huecas *MEV* en esas cantidades para sistemas donde se tiene *EQ* como espumante, de modo

que se pueda mejorar las propiedades del material que se vaya a espumar, colaborando con un aumento de rigidez sin perjudicar a la densidad alcanzada o inclusive hasta reducirla.²³

Es importante acotar, entre los tres sistemas restantes, que el sistema IIA (MEPHMS) posee el mayor módulo de flexión y por ende el mayor módulo de flexión específico de los cuatro sistemas, a pesar de que la reducción en densidad es muy similar con respecto al otro par de puntos óptimos, EQHMS₂ y MEPMEV₁. Esto puede estar relacionado con la estructura celular y el efecto de la incorporación de cierto porcentaje de HMS PP, que permite densidades similares pero con módulos de flexión diferentes.

Para explicar el comportamiento conseguido para la densidad y el módulo de flexión en los puntos óptimos de cada sistema, se realizó el estudio morfológico del material espumado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), basado en los siguientes parámetros:

- Diámetro medio de celda - $\langle d_c \rangle$,
- Densidad de celdas - N_c ,
- Espesor de pared - e_{pared}

En la tabla 6.46 se agrupan todos los valores conseguidos para estos parámetros, que se calcularon a partir de varias imágenes tomadas mediante SEM de cada material, junto con los valores de las propiedades presentadas anteriormente. Además, en la figura 6.29 se presentan imágenes representativas de cada referencia, obtenidas mediante SEM.

Tabla 6.46. Características morfológicas y propiedades de los materiales espumados en condiciones óptimas.

Referencia	d_c (μm)	N_c (celdas/ cm^3)	e_{pared} (μm) ^a	E_f (MPa)	ρ (g/cm^3)
EQHMS ₂	103 ± 30	1,89.10 ⁵	617 ± 4	1337 ± 16	0,817 ± 0,005
EQMEV ₁	107 ± 28	5,25.10 ⁴	625 ± 25	1346 ± 34	0,806 ± 0,001
MEPHMS ₁	41 ± 12	1,11.10 ⁶	305 ± 5	1424 ± 9	0,815 ± 0,004
MEPMEV ₁	41 ± 13	8,55.10 ⁵	491 ± 12	1284 ± 10	0,819 ± 0,006

^a espesor de pared mínimo

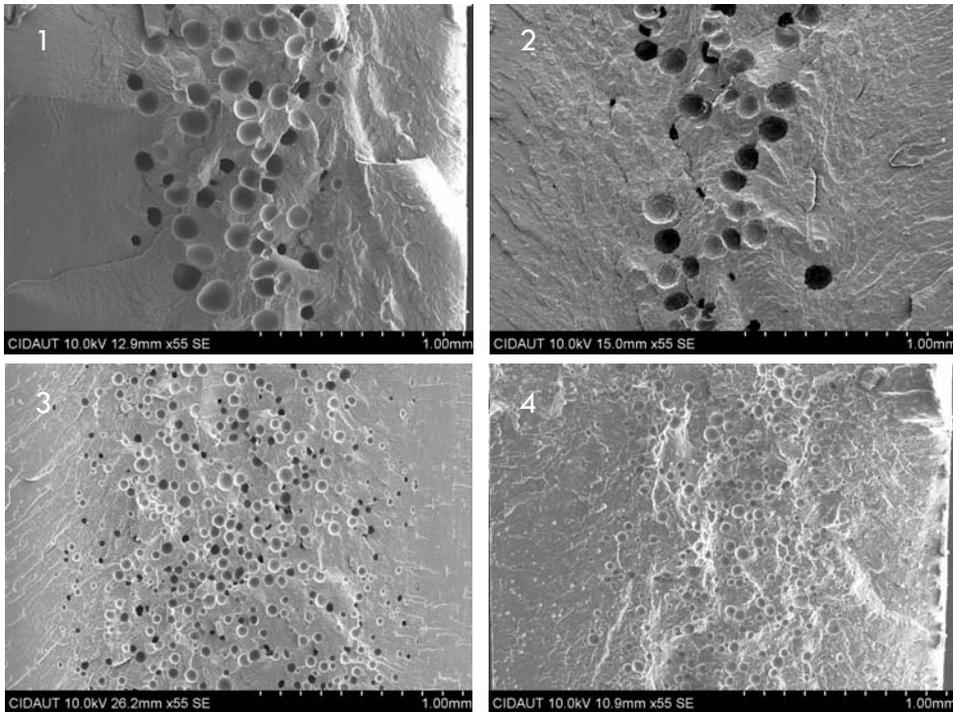


Figura 6.29. Imágenes obtenidas del SEM para las referencias óptimas estudiadas: (1) EQHMS₂, (2) EQMEV₁, (3) MEPHMS₁ y (4) MEPMEV₁.

Si se comparan los resultados obtenidos para el diámetro de celda, se puede identificar un valor medio similar para los sistemas que comparten el mismo elemento espumante, es decir, que no existe ningún efecto importante ni de la cantidad ni del tipo de elemento modificante en el tamaño de la celda alcanzado para cada sistema. Este resultado supondría un efecto determinante en el tamaño de celdas según sea el tipo de elemento espumante, donde un EQ tiene mayor libertad de expansión en el material final, considerando que la capacidad de difusión del gas liberado (CO₂) en este caso es mayor que el diámetro que pueden alcanzar las microesferas expandibles de plástico (MEP) al expandirse cuando están confinadas dentro de la matriz polimérica, en las proporciones utilizadas.^{27, 28}

En el caso de los sistemas que tienen al espumante químico (EQ), la principal diferencia en cuanto a la morfología del material espumado está relacionada con la densidad de celdas (N_c). Esto quiere decir, que bajo estas condiciones se podría esperar una densidad del material

bastante similar, o inclusive menor para la referencia $EQHMS_2$, por tener un mayor número de celdas de tamaño similar por unidad de volumen. Sin embargo, si se revisa la *tabla 6.46*, el menor valor de densidad correspondió al punto óptimo del sistema $EQMEV$, esto corroboraría la contribución que tienen las microesferas huecas de vidrio en el material final, que para la condición mostrada se encuentran en un 4% en peso.

Considerando que las piezas conservan igual espesor en ambas referencias, la menor densidad conseguida en las condiciones óptimas del sistema $EQMEV$ podría verificarse asegurando la integridad de las MEV en el material final, de forma que la cantidad añadida pueda contribuir a la reducción de densidad en el material final (ver *figura 6.30*).

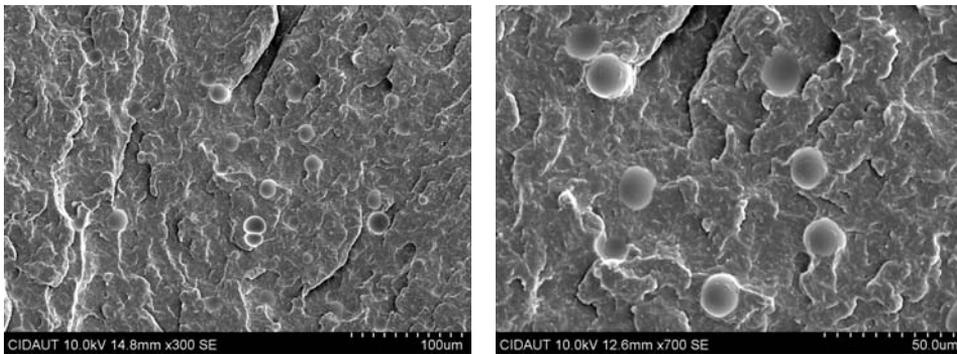


Figura 6.30. Imágenes obtenidas del SEM para el punto óptimo del sistema IB ($EQMEV_1$).

En la *figura 6.30* se observa que las microesferas huecas de vidrio, ubicadas entre el núcleo y la superficie del material analizado se encuentran en perfecto estado, conservando su integridad. Adicionalmente, se puede ver que las MEV se encuentran bien compatibilizadas con el material polimérico base (PP) usado como matriz, que favorecen a las propiedades mecánicas obtenidas.

Para el caso de los sistemas con MEP , se consiguieron tamaños de celdas más pequeños y con distribución de tamaños más uniformes (baja desviación de la media) si se comparan con los sistemas con EQ ; sin embargo, el espesor de pared menor y la densidad de celdas mayor se obtuvieron para la referencia que presentó un mayor módulo de flexión ($MEPHMS_1$). Con esas características debería observarse un módulo de

flexión menor al obtenido para este material, debido a que existe un efecto importante de la cantidad añadida de *HMS PP* en el material *MEPHMS₁*, que ha sido determinante en las propiedades mecánicas de dicho material. En este sentido, al añadir un cierto porcentaje de *HMS PP* a la matriz polimérica (*PP*), existe una mayor concentración de ramificaciones largas correspondientes al *HMS PP* en el material final, lo que induce a un mayor grado de cristalinidad. Esto se puede asociar a la presencia de diferentes dominios cristalinos en comparación al *PP*, expresado en una mayor entalpía de fusión (ΔH_f) y en una temperatura de cristalización (T_c) mayor, como se señala en la *tabla 6.47*.

Tabla 6.47. Comparación de los resultados del análisis calorimétrico entre el *PP* y el *PP/HMS PP (80/20)*, material base de la referencia *MEPHMS₁*.

Referencia	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PP	111,4	165,4	116,6	56,3
PP/HMS PP (80/20)	121,1	165,6	130,7	63,1

El comportamiento descrito por los valores de la tabla, sería el resultado del efecto autonucleante provocado por las ramificaciones largas y el grado de enredos presentes en el material final.^{29,30,31} Todo esto se traduce en una contribución positiva en el módulo de flexión cuando se tiene un porcentaje alto de *HMS PP*, debido al aumento de rigidez producto del efecto de la presencia de cristales de tamaño superior. Esto justificaría el comportamiento del módulo para la referencia *MEPHMS₁*, a pesar que tiene una mayor densidad de celdas y el espesor de pared más pequeño.

6.4.2 Influencia del elemento modificante

En esta sección se realiza el análisis del efecto de la cantidad de *HMS PP* y *MEV* para los sistemas con *EQ* y *MEP* como elementos espumantes. Si se evalúa el comportamiento de las propiedades determinadas considerando la influencia de la cantidad del elemento modificante, se puede establecer la relación entre la morfología del material espumado y el comportamiento mecánico de dicho material. En el

caso de los sistemas que tienen al *HMS PP* como elemento modificante, se recopiló la información en las *tablas 6.48 y 6.49*.

Tabla 6.48. Influencia del contenido de *HMS PP* en el módulo de flexión y densidad para el sistema *IA - EQHMS*.

% HMS PP	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	d_c (μ m)	N_c (celdas/cm ³)	e_{pared} (μ m) ^a
0	1172 ± 30	0,817 ± 0,003	175 ± 47	1,84.10 ⁴	598 ± 4
10	1337 ± 16	0,817 ± 0,005	103 ± 30	1,89.10 ⁵	617 ± 3
20	1437 ± 32	0,825 ± 0,002	116 ± 35	6,29.10 ⁴	633 ± 4

^a espesor de pared mínimo

Tabla 6.49. Influencia del contenido de *HMS PP* en el módulo de flexión y densidad para el sistema *IIA - MEPHMS*.

% HMS PP	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	d_c (μ m)	N_c (celdas/cm ³)	e_{pared} (μ m) ^a
0	1135 ± 10	0,840 ± 0,006	51 ± 12	3,13.10 ⁵	509 ± 6
10	1519 ± 15	0,865 ± 0,006	46 ± 14	8,03.10 ⁵	691 ± 6
20	1594 ± 29	0,856 ± 0,002	40 ± 11	7,38.10 ⁵	438 ± 1

^a espesor de pared mínimo

De los datos presentados en ambas tablas, las propiedades y características presentadas para un 0% de *HMS PP* corresponderían a las del material base (*PP*), espumado bajo las mismas condiciones de inyección utilizadas para los otros dos materiales. Estas condiciones se indican cuando se especifican las condiciones tipo para cada sistema, es decir, en la *tabla 6.13* para el sistema *IA* y en la *tabla 6.32* para el sistema *IIA*.

En general, del análisis de los valores recopilados en las *tablas 6.48 y 6.49*, si se compara el efecto de tener o no tener el elemento modificante (*HMS PP*) para cada sistema de espumado, se observa que existe un aumento en el módulo de flexión cuando se incorpora este elemento modificante en ambos sistemas de espumado, comportamiento estimado según lo explicado anteriormente.

Sin embargo, el efecto sobre la densidad de la presencia o no del *HMS PP*, no es tan significativo para el sistema *EQHMS* y aumenta en el caso del sistema *MEPHMS* cuando se incorpora cierta cantidad del elemento modificante. Este comportamiento podría ser consecuencia de las características reológicas del sistema que podrían favorecer al

crecimiento controlado de celdas, cuando se utiliza al *EQ* como elemento espumante, pero que podría dificultar, en cierta medida, el proceso de expansión que acontece durante el crecimiento de las *MEP* por efecto de la temperatura, asociado a las características de expansión de estas microesferas.^{28,32,33}

En cuanto a las características morfológicas, se tiene que la *densidad de celdas* (N_c) es menor para el material espumado sin *HMS PP* en comparación a las referencias con *HMS PP*, para ambos sistemas. En particular, para el sistema *EQHMS*, se tiene que el diámetro medio de celda disminuye de manera importante con la incorporación del *HMS PP* a este sistema. Si se analizan ambos efectos en conjunto, cuando se agrega un material de alta resistencia en fundido en el sistema *EQHMS*, ocurre un cambio estructural en el sistema donde se aumenta la resistencia en fundido del material final³³, con la formación de un mayor número de núcleos y tamaños de celda más pequeños y uniformes. Estas características favorecen al mejor desempeño mecánico del material espumado, aunque se condene a la densidad a mayores valores si se utiliza el elemento modificante en cantidades superiores, como se explica a continuación.

Cuando se analiza el efecto de la diferente cantidad de *HMS PP* para el sistema *EQHMS*, se tiene que al aumentar la cantidad en peso del polipropileno de alta resistencia en fundido, se promueven tamaños de celdas ligeramente superiores con distribución de tamaños similares en el material resultante. Sin embargo, el número de celdas disminuye y el espesor de pared aumenta ligeramente para el caso de mayor cantidad de *HMS PP*, lo que se refleja en el ligero aumento que ocurre en la densidad. De igual forma, el aumento obtenido en el módulo de flexión en este material, se encuentra favorecido por la disminución de espacios vacíos (celdas) y la distribución uniforme de estos espacios, consecuencia de la incorporación de *HMS PP* como elemento modificante en este tipo de sistema.

Por otro lado, cuando ocurre una variación de la cantidad de *HMS PP* para el sistema *MEPHMS*, existe una disminución en la densidad y el módulo de flexión aumenta. Para entender el comportamiento obtenido, es importante acotar que para este sistema se detectó una interacción con la temperatura de masa (T_m) mediante el análisis estadístico. En la figura 6.31 se presenta un gráfico de contorno para esta interacción, tomando como parámetros variables al %*HMS PP* y a la T_m y a la densidad como función de control.

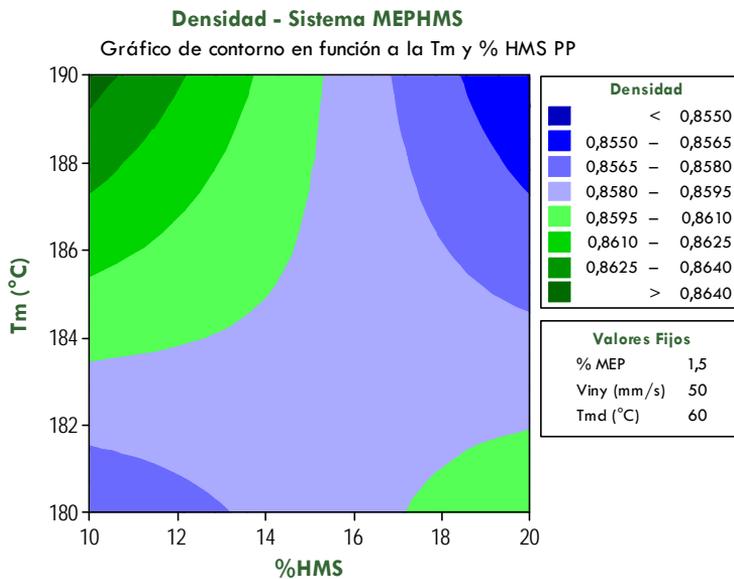


Figura 6.31. Gráfico de contorno que describe el comportamiento de la densidad con la variación del %*HMS PP* y T_m para el sistema *IIA*, obtenido mediante el software.

Como se observa en la figura, cuando se trabaja a 190°C , la densidad se ve disminuida en la medida que se aumenta la cantidad de *HMS PP*, comportamiento contrario al estimado para temperaturas de masa menores. Un aumento de la cantidad de *HMS PP* puede afectar la expansión y distribución de las microesferas en el núcleo espumado debido al cambio de viscosidad con respecto al *PP*, tal que se tenga como resultado un crecimiento del núcleo espumado (menor espesor de pared) pero con una menor expansión de las microesferas a la temperatura de masa utilizada, reflejado con un menor espesor de pared, un menor tamaño y densidad de celdas, que favorecería la obtención de un material final de menor densidad, bajo estas condiciones de procesado.³⁴

De igual forma, para el caso de los sistemas que tienen a las microesferas huecas de vidrio (MEV) como elemento modificante, se recopiló la información presentada en las *tablas 6.50 y 6.51*. En este caso, las condiciones de fabricación de los materiales espumados se presentan en la *tabla 6.21* para el sistema IB y en la *tabla 6.40* para el sistema IIB.

Tabla 6.50. Influencia del contenido de MEV en el módulo de flexión y densidad para el sistema IB - EQMEV.

% MEV	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	d_c (μ m)	N_c (celdas/cm ³)	e_{pared} (μ m) ^a
0	1136 ± 27	0,829 ± 0,005	116 ± 37	1,13.10 ⁵	518 ± 10
2	1309 ± 17	0,817 ± 0,004	142 ± 31	6,46.10 ⁴	732 ± 3
4	1361 ± 28	0,812 ± 0,001	155 ± 27	4,16.10 ⁴	696 ± 3

^a espesor de pared mínimo

Tabla 6.51. Influencia del contenido de MEV en el módulo de flexión y densidad para el sistema IIB - MEPMEV.

% MEV	E_f (MPa)	ρ (g/cm ³)	d_c (μ m)	N_c (celdas/cm ³)	e_{pared} (μ m) ^a
0	1131 ± 14	0,838 ± 0,003	37 ± 10	1,64.10 ⁶	563 ± 6
2	1210 ± 6	0,817 ± 0,005	40 ± 10	9,26.10 ⁵	661 ± 1
4	1284 ± 10	0,819 ± 0,006	41 ± 13	8,55.10 ⁵	491 ± 2

^a espesor de pared mínimo

En rasgos generales, a partir del análisis de la información presentada en las tablas, si sólo se considera el efecto de incorporar o no cierta cantidad del elemento modificante (MEV) para cada sistema de espumado, se tiene que se promueve un aumento en el módulo de flexión y una disminución en la densidad. El comportamiento obtenido es esperado cuando se utilizan este tipo de microesferas en cualquier matriz polimérica, como se ha comentado anteriormente.

En cuanto a las características morfológicas, se tiene que la densidad de celdas (N_c) es mayor para el material base espumado en comparación a las referencias con MEV incorporadas, para ambos sistemas. Este efecto descartaría un aumento en la formación de núcleos, cuando se incorpora este tipo de microesferas en el material final, para el caso del sistema con EQ como elemento espumante, como sucede en otros sistemas poliméricos con partículas similares usadas como refuerzo.

Si se analiza el efecto de la cantidad de *MEV* para el sistema *EQMEV*, se tiene que al aumentar la cantidad en peso de las microesferas huecas de vidrio se promueven tamaños de celdas mayores pero con distribuciones similares en el material resultante. Sin embargo, el número de celdas por unidad de volumen y el espesor de pared disminuyen, lo que podría diluir el efecto morfológico sobre la densidad final de estos materiales, y que al combinarse con una mayor cantidad de *MEV* se refleja en una densidad ligeramente inferior, aunque con un aumento en el módulo de flexión debido principalmente por la incorporación de este tipo de refuerzo al sistema.

En cuanto al efecto de la cantidad de *MEV* para el sistema *MEPMEV*, se tiene que al aumentar la cantidad en peso de las microesferas huecas de vidrio se promueven tamaños y distribución de tamaños de celdas similares con una densidad de celdas y espesor de pared menor, aunque la disminución del espesor de pared es mucho más importante en el material con una mayor cantidad de *MEV*. Esto puede estar vinculado con una mayor distribución de las *MEP* que aumentan el núcleo espumado a una cantidad de *MEV* mayor, pero con menor capacidad de expansión bajo estas condiciones de procesado.

6.4.3 Aplicación Industrial - Casos de Estudio

En esta última parte de la investigación se estudió la factibilidad de uso de los puntos óptimos resultantes en una aplicación industrial real, en este caso en piezas de interior de vehículos fabricadas para la industria de automoción, donde el material polimérico usado como base de este estudio (*PP*) cumple con los requerimientos exigidos para su fabricación.

Los casos de estudio en cuestión corresponden a piezas de interior usadas en el maletero de un turismo o automóvil. Estas piezas fundamentalmente necesitan rigidez, buena estabilidad dimensional y ningún requerimiento de impacto en comparación a otras piezas de interior. Entre los casos de estudio seleccionados se encuentran el soporte bandeja (*Lateral shelf support*), el escalón maletero (*Lower part trim*) y el

portón trasero (*Trunk trim*). Por razones de confidencialidad no se muestran las piezas específicas reales donde se desea utilizar los puntos óptimos. En la *figura 6.32* se muestran un ejemplo de estas piezas.



Figura 6.32. Ejemplos de un (A) soporte bandeja, un (B) escalón maletero y un (C) portón trasero.

Inicialmente se evaluó la incorporación de los puntos óptimos de los diferentes sistemas de espumado en el soporte bandeja o el escalón maletero, piezas dimensionalmente similares y de menor tamaño en comparación al portón trasero. El soporte bandeja se ubica en los laterales y su función principal es tener rigidez suficiente para sostener la bandeja superior del maletero. Por otro lado, el escalón va ubicado en el borde interno de la parte inferior del maletero, que de igual forma necesita rigidez.

Debido a esto, existen una serie de condiciones que debe cumplir el material con el cual se desee elaborar la pieza, para poder conseguir la homologación. En los casos de estudio presentados, en función al pliego de condiciones necesarias para estas piezas, se tiene que las propiedades del material que deben ser consideradas para el estudio comparativo son las siguientes: módulo de flexión (E_f), temperatura de distorsión bajo carga (HDT) y esfuerzo de tensión a la rotura (σ_r).

A pesar de que no es exigencia de la aplicación utilizada como caso de estudio, se determinaron las propiedades de Impacto biaxial (Charpy sin entalla) e Impacto multiaxial a alta velocidad (Puncture), con el objetivo de verificar propiedades en comparación al material de partida y con miras a otros casos de estudio donde sea importante. En la

tabla 6.52 se presenta las propiedades indicadas para las referencias consideradas óptimas a partir del análisis estadístico realizado en esta investigación.

Tabla 6.52. Propiedades mecánicas para las referencias consideradas como óptimas de los diferentes sistemas de espumado.

Referencia	E_f (MPa)	HDT (°C)	σ_r (MPa)	Charpy sin entalla (KJ/m ²)	Energía disipada Puncture* (J)	ρ (g/cm ³)	e PIEZA (± 1 mm)
PP	1287 ± 21	59,6 $\pm 1,8$	18,1 $\pm 0,7$	55,0 $\pm 1,1$	36,0 $\pm 2,7$	0,905 $\pm 0,006$	2,30
EQHMS ₂	1337 ± 16	62,5 $\pm 0,4$	17,6 $\pm 0,3$	54,3 $\pm 0,5$	6,6 $\pm 0,1$	0,817 $\pm 0,005$	2,38
EQMEV ₁	1346 ± 34	65,2 $\pm 0,5$	18,5 $\pm 0,2$	50,4 $\pm 1,2$	3,2 $\pm 1,0$	0,806 $\pm 0,001$	2,38
MEPHMS ₁	1424 ± 9	63,2 $\pm 0,8$	18,8 $\pm 0,7$	54,2 $\pm 0,4$	4,6 $\pm 1,1$	0,815 $\pm 0,004$	2,35
MEPMEV ₁	1284 ± 10	63,4 $\pm 0,3$	16,6 $\pm 0,5$	44,0 $\pm 1,7$	6,5 $\pm 0,7$	0,819 $\pm 0,006$	2,36

* Fallo por impacto sin fluencia (NY) para todas las muestras, excepto para la PP que se tuvo fluencia (YD).

Si se observan los resultados presentados para las referencias óptimas para cada sistema de espumado al compararse con el material base (PP), se consigue un mayor valor de HDT para todos los óptimos y un E_f superior para casi todos los casos, exceptuando la condición MEPMEV₁. En cuanto al esfuerzo de tensión a la rotura no presenta ningún cambio significativo en relación al material base. A pesar que el impacto Charpy sin entalla dio resultados bastante alentadores, el impacto multiaxial cae al menos en una quinta parte para cualquiera de los puntos óptimos, lo que dificulta el uso de cualquiera de estas condiciones por sistema de espumado para aplicaciones de mayor exigencia ante impacto.

Adicionalmente, se presentan los datos de densidad para todos los óptimos y para el PP, donde un cambio hacia menores valores implicaría una reducción en peso de las piezas que forman parte del vehículo al usar estos materiales, contribuyendo a la disminución del porcentaje de emisión de CO₂ al medio ambiente, como se mencionaba en el capítulo 1. Aparte de la reducción en peso que se podría conseguir en cada pieza por el uso de un material de menor densidad, la factibilidad de aplicación de estos sistemas de espumado va de la mano del coste que puede implicar su uso, para ello en la tabla 6.53 se agrupan los valores estimados para la

reducción porcentual de peso (análogo a la reducción en densidad para la investigación) de cada óptimo respecto al *PP*, los costes involucrados por unidad de masa y volumen (C_M y C_V) y los costes considerando una prima de compensación por la reducción en peso fijada en 2€/kg (C_M^*).³⁵

Tabla 6.53. Reducción de peso y costes finales para las condiciones óptimas de los diferentes sistemas de espumado.

Referencia	C_M (€/Kg)	ρ (g/cm ³)	Δ_{Peso} (%)	C_M^* (€/Kg)	C_V (€/L)	ΔC_V (%)	C_V^* (€/L)	ΔC_V^* (%)
PP	1,35	0,905 $\pm 0,006$	0	1,35	1,22	0	1,22	0
EQHMS ₂	1,62	0,817 $\pm 0,005$	(-) 9,7	1,43	1,32	(+) 8,1	1,17	(-) 4,1
EQMEV ₁	1,81	0,806 $\pm 0,001$	(-) 10,9	1,59	1,46	(+) 19,7	1,28	(+) 4,9
MEPHMS ₁	2,40	0,815 $\pm 0,004$	(-) 9,9	2,20	1,95	(+) 59,8	1,79	(+) 46,7
MEPMEV ₁	2,49	0,819 $\pm 0,006$	(-) 9,5	2,30	2,04	(+) 67,2	1,88	(+) 54,1

* Precio considerando la compensación por reducción en peso.

Así, por ejemplo, si se parte de una pieza de interior fabricada con el *PP* ($\rho=0,905 \text{ g/cm}^3$) y se consigue fabricar con el material *EQMEV₁* ($\rho=0,806 \text{ g/cm}^3$) se tendría una reducción en peso (Δ_{peso}) del 10,9%, y al coste asociado a la obtención de este material ($C_M=1,81 \text{ €/kg}$) se tendría una compensación de 0,218 €/kg, es decir, un nuevo coste de material igual 1,59 €/kg. Esto se traduce en un aumento del coste por volumen (ΔC_V^*) cerca del 5% en comparación al material base, una vez realizada la compensación.

De los datos presentados en la *tabla 6.53* se puede extraer que los sistemas con *EQ* como elemento espumante son más rentables económicamente, especialmente el *EQHMS₂* que con la compensación económica se logra disminuir el coste por volumen en un 4,1% en comparación al material base (*PP*). Sin embargo, para el caso de la mejor condición óptima (*EQMEV₁*) se podría sacar rentabilidad del coste de material si se asumen las compensaciones que puede representar las características propias del proceso, donde no es necesario ningún cambio

importante, ni en maquinaria ni en personal, que genere un aumento en el coste final.

En relación al otro caso de estudio propuesto, es decir, el portón trasero, existe un requerimiento importante adicional y que está relacionado con la estabilidad dimensional. Este parámetro se puede estudiar a través de la relación entre la contracción longitudinal (C_L) y la contracción transversal (C_T) de la pieza, donde el material se considera de mayor estabilidad dimensional cuando esta relación se hace más cercana a uno, independientemente los valores de contracción alcanzados en pieza (ver apéndice). En la *tabla 6.54* se presentan los valores de contracción para los materiales óptimos de cada sistema y un polipropileno con talco que generalmente es usado para esta aplicación, de modo que se pudiese conseguir una buena estabilidad dimensional de la pieza.

Tabla 6.54. Contracción longitudinal y transversal de los materiales obtenidos en la optimización de los diferentes sistemas de espumado.

Referencia	C_L (%)	C_T (%)	Relación C_L / C_T
PP	1,71	1,51	1,14
EQHMS ₂	2,51	2,46	1,02
EQMEV ₁	1,83	1,82	1,01
MEPHMS ₁	2,32	2,59	0,90
MEPMEV ₁	1,98	1,88	1,05
PP + 15% talco	0,81	0,77	1,05

Los resultados de la tabla permiten establecer que los sistemas con EQ como elemento espumante modificante son las mejores alternativas para mantener una buena estabilidad dimensional del material final, asociado a las características intrínsecas de este tipo de espumantes. Aparte, se podría conseguir un aporte en la reducción de densidad y por ende del coste por volumen si se compara con el PP con talco de la tabla que tiene una densidad de $1,05 \text{ g/cm}^3$ y coste por volumen aproximado de $1,6 \text{ €/Kg}$, lo que se traduce para las referencias EQHMS₂ y EQMEV₁ en una reducción de peso aproximada del 22% y 23%; y una disminución del coste por volumen con compensación de cerca del 26,9% y del 20% respectivamente, lo que hace de estos sistemas alternativas mucho más interesantes para esta aplicación.

6.5 CONCLUSIONES

En la fase de optimización, el uso de diseños de experimentos del tipo factorial permitió el estudio exhaustivo del efecto de los factores significativos en el rango acotado de estudio. De esta manera, se identificaron los factores e interacciones vitales para cada sistema, donde destacaban principalmente la cantidad del elemento modificante y espumante, y la temperatura de molde. Para el caso de los sistemas con EQ, se encontraron interacciones vitales importantes entre la temperatura de masa y la temperatura de molde (sistema EQHMS), y entre la temperatura de molde y la cantidad de elemento modificante (sistema EQMEV).

Por otra parte, se consiguió un modelo lineal con un buen ajuste y una adecuada descripción del comportamiento para cada una de las variables de control (densidad, módulo de flexión, módulo de flexión específico) en el rango de estudio seleccionado. Este modelo matemático facilitó la detección de los puntos óptimos de los sistemas evaluados.

En la mayoría de los casos, el punto óptimo para cada sistema se encontró que estaba estrechamente relacionado con el punto donde se tenía la menor densidad posible, es decir, aquellos sistemas donde se tenía una mayor cantidad de elemento espumante (2,5%), sin importar su naturaleza. De igual manera, se determinó que los puntos óptimos de los sistemas con microesferas huecas de vidrio se alcanzaban cuando estaba en la mayor cantidad posible (4%), asociado a sus características de refuerzo ligero. En cuanto al óptimo de temperatura de masa se detectó que estaba vinculado al tipo de elemento espumante, o sea, una temperatura inferior (220°C) y superior (190°C) para los sistemas con espumante químico y microesferas expandibles de plástico respectivamente, permitieron conseguir el procesado adecuado al objetivo planteado.

En el estudio morfológico realizado para los puntos óptimos, se observó que la estructura celular obtenida en los diferentes materiales fue determinada por el tipo de elemento espumante utilizado, donde las microesferas de plástico expandibles (MEP) fueron las que provocaron una mayor densidad de celdas con el menor tamaño de celdas. Así como también ocurre con el espesor de pared, donde se consiguió menores valores para este tipo de agente espumante.

Al separar el efecto del elemento modificante sobre los materiales espumados, se tuvo un comportamiento similar para los sistemas que utilizan microesferas huecas de vidrio, donde se favorecía tanto el módulo de flexión como la densidad, a medida que se aumentaba la cantidad de microesferas de vidrio. De igual forma, ocurría con el efecto sobre el módulo de flexión con el uso del polipropileno de alta resistencia en fundido; sin embargo, el comportamiento de la densidad viene determinado por la cantidad de este elemento modificante.

Finalmente, se consiguió que todos los sistemas en condiciones óptimas, exceptuando el sistema IIB (MEPMEV), cumplieran con los requerimientos establecidos en la investigación con miras a las aplicaciones deseadas, es decir, un mínimo de rigidez en flexión y reducción en densidad, en casos donde el polipropileno usado como base se aplica actualmente (soporte bandeja, escalón maletero). Además, se determinó que los sistemas con espumante químico brindarían la estabilidad dimensional necesaria para piezas de mayor tamaño con requerimientos similares a los casos anteriores, por ejemplo el portón trasero del maletero, donde generalmente los fabricantes apuestan por un polipropileno con talco. Lo que se traduciría en un mayor efecto positivo del uso de estos sistemas en cuanto a la reducción en densidad y costes a los conseguidos anteriormente.

6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Michael F Ashby. *Materials Selection in Mechanical Design*. Butterworth-Heinemann. UK. 1999, 32-84

² D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley. Mexico. **2010**,1-20

³ Nist/Sematech. *e-Handbook of Statistical Methods*. En línea. Disponible en <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>. Consultado: Enero **2013**

⁴ D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley. Mexico. **2010**, 303-362

⁵ D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley. Mexico. **2010**, 218-286

⁶ Wilkinson, L. *Revising the Pareto chart*. The American Statistician 60:332, **2006**.

⁷ Minitab Inc. *How to interpret the x-axis on a Pareto chart of effects – Knowledgebase ID830*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/support/answers>. Consultado en: **2012**

⁸ Minitab Inc. *How Minitab draws the red line on the Pareto chart of the effects – Knowledgebase ID1169*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/support/answers>. Consultado en: **2012**

⁹ R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers, K. Ye. *Probability & Statistics for Engineers & Scientist – Ninth Edition*. Prentice Hall. USA. **2012**, 225-263

¹⁰ Minitab Inc. *Asterisks for F and p-values in DOE analysis–Knowledgebase ID2695*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/support/answers>. Consultado en: **2012**

¹¹ R. E. Walpole, R. H. Myers, S. L. Myers, K. Ye. *Probability & Statistics for Engineers & Scientist – Ninth Edition*. Prentice Hall. USA. **2012**, 319-387

¹² Albert Prat B, Xavi Tort-Martorell L, Pere Grima C, Lourdes Pozueta F, Ignasi Solé V. *Métodos estadísticos. Control y mejora de la calidad*. Edicions UPC. España. **1997**, 319-387

¹³ Minitab Inc. *How the standard errors for coefficients (SE Coef) in a Factorial DOE are calculated – Knowledgebase ID1823*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/support/answers>. Consultado en: **2012**

¹⁴ Minitab Inc. *How are the estimated regression coefficients (Coef) calculated? – Knowledgebase ID622*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/support/answers>. Consultado en: **2012**

¹⁵ Minitab Inc. *Calculating the p-values displayed in the Estimated Effects and Coefficients table in the DOE output – Knowledgebase ID930*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/support/answers>. Consultado en: **2012**

¹⁶ D. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley. Mexico. **2010**, 60-125

¹⁷ Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. JCGM 100:2008. En línea. Disponible en <http://www.bipm.org>. Revisado en: **2012**.

¹⁸ S. Weisbergd. *Applied Linear Regression - Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc. USA. **2005**, 96-114

¹⁹ Guo, M.C., Santoni, A., Heuzey, M.C. and Carreau, P.J. *Cell structural and dynamic properties of injection moulded polypropylene foams*. Polymer Engineering and Science 47:1070, **2007**

²⁰ Derringer, G. Suich, R. *Simultaneous Optimization of Several Response Variables*. Journal of Quality Technology 12:214, **1980**

²¹ Minitab Inc. *How Minitab calculates the desirability values when using the Response Optimizer? – Knowledgebase ID1342*. En línea. Disponible en <http://www.minitab.com/es-ES/support/answers>. Consultado en: **2012**

²² J.Z. Liang, F.H. Li. *Measurement of thermal conductivity of hollow glass-bead-filled polypropylene composite*. Polymer Testing 25:527, **2006**

²³ Benjamin H. Rutz, John C. Berg. *A review of the feasibility of lightening structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties* *Fillers for Plastics*. *Advances in Colloid and Interface Science* 160:56, **2010**

²⁴ Marino Xanthos. *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH. Germany. **2005**. 381-386

²⁵ E. Bociaga, P. Palutkiewicz. *The influence of the blowing agent addition and injection molding parameters on the structure of polypropylene moldings*. *Polimery* 56:749, **2011**

²⁶ E. Bociaga, P. Palutkiewicz. *The Influence of Injection Molding Parameters and Blowing Agent Addition on Selected Properties, Surface State, and Structure of HDPE Parts*. *Polymer Engineering & Science* 53:780, **2013**

²⁷ Sekisui "Advancell Functional Microspheres". En línea. Disponible en www.sekisui.co.jp/cs/eng/products/type/advancell. Consultado: Octubre **2012**

²⁸ Hiroyuki Mae, Masaki Omiya, Kikuo Kishimoto. *Effects of strain rate and density on tensile behavior of polypropylene syntactic foam with polymer microballoons*. *Materials Science and Engineering A* 477:168, **2008**

²⁹ M. Rätzsch, M. Arnold, E. Borsig, H. Bucka, N. Reichelt. *Radical reactions on polypropylene in the solid state*. *Progress in Polymer Science* 27:1195, **2002**

³⁰ Thomas Auinger, Manfred Stadlbauer. *Inter-Relationship Between Processing Conditions and Mechanical Properties of Blown Film from Different Polypropylenes and High Melt Strength Polypropylene Blends*. *Journal of Applied Polymer Science* 117:155, **2010**

³¹ Seyed H. Tabatabaei, Pierre J. Carreau, Abdellah Aji. *Rheological and thermal properties of blends of a long-chain branched polypropylene and different linear polypropylenes*. *Chemical Engineering Science* 64:4719, **2009**

³² M. Stadlbauer, R. Folland. *Physical properties of polypropylene foams - how to predict and control them*. *Cellular Polymers* 23:403. **2004**

³³ M. Stadlbauer, R. Folland, J. Lorenz, R. Van Hoom. *Soft Polypropylene Foams*. 6th International Conference - Blowing Agents and Foaming Processes 2004 proceedings. Smithers Rapra Ltd. Germany. **2004**, 169-178

³⁴ M. Reza Barzegari, Denis Rodrigue. *The Effect of Injection Molding Conditions on the Morphology of Polymer Structural Foams*. *Polymer Engineering & Science* 49:949, **2009**

³⁵ Jesús Poveda Bernal. *Metodología de diseño de materiales compuestos de matriz poliolefinica reforzados con fibras discontinuas para aplicaciones en transporte*. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. España. **2012**

*El verdadero acto del descubrimiento no consiste en salir a buscar nuevos paisajes,
sino en aprender a verlos con nuevos ojos.*

Marcel Proust

Marcel Proust (1871 - 1922) Escritor francés.

Capítulo CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

7

El trabajo realizado en esta investigación se puede sintetizar en el aporte que representa la búsqueda de la combinación de dos elementos de diferente naturaleza (elemento espumante y modificante), que permitan la obtención de un material espumado de polipropileno en inyección en condiciones de procesamiento óptimas, tal que pueda satisfacer los requerimientos mecánicos para una aplicación definida, con el uso sistemático de herramientas estadísticas como el diseño de experimentos. Del pliego de propiedades de las piezas seleccionadas como aplicación de esta investigación, es decir, de las piezas del interior del maletero del vehículo, se optó por el análisis del módulo de flexión y densidad como propiedades representativas de la rigidez y aligeramiento, fundamentales para los nuevos materiales en la fabricación de piezas de este tipo.

Como principales conclusiones de este trabajo se pueden considerar las siguientes:

- En la fase de selección de los sistemas de espumado, se comprobó que el tiempo y la temperatura de descomposición eran características claves en la elección del espumante idóneo, y la viscosidad en fundido junto con las características estructurales lo eran para la preferencia de los elementos modificantes, que determinaban su desempeño en el procesamiento.
 - La estabilidad térmica fue una característica importante a la hora de seleccionar el *elemento espumante* ideal. En base a esto, se seleccionó un *espumante químico* capaz de descomponer y liberar gradualmente la mayor cantidad de gas a temperaturas de
-

procesado del polipropileno usado, y unas *microesferas expandibles de plástico* con estabilidad a estas temperaturas y con el menor número de partículas en contracción o colapso. Aunque, este último material mostró una ventana más estrecha para las temperaturas de procesado, en comparación con el espumante químico seleccionado.

➤ El *polipropileno de alta resistencia en fundido* utilizado, posee las características reológicas y morfológicas que lo hacen un candidato interesante para mejorar las propiedades del material espumado, es decir, una mayor viscosidad elongacional debido a la presencia de ramificaciones largas de cadena. A su vez, las *microesferas huecas de vidrio* pueden ser incorporadas hasta en un 10% en peso, con cierta adherencia en la matriz polimérica, sin perder su integridad y conservando sus características de refuerzo ligero.

➤ En la fase exploratoria, se estableció mediante un diseño de experimentos *factorial fraccionado* tipo *Taguchi*, que para los sistemas de espumado con *microesferas huecas de vidrio* como elemento modificante, existían cuatro factores significativos para la siguiente fase: temperatura de masa, temperatura de molde, cantidad del elemento modificante y del elemento espumante. En cuanto a los sistemas con el *polipropileno de alta resistencia en fundido* como elemento modificante, la velocidad de inyección se consideró como un factor significativo adicional a los antes mencionados.

➤ Además, el rango de estudio establecido en la fase exploratoria para las *temperaturas de fundido*, estuvo sujeto indirectamente al tipo de elemento espumante usado en cada sistema. En el caso de las *microesferas expandibles de plástico* se estableció un rango de temperatura entre 180-200°C y entre 220-240°C para el *espumante químico*.

➤ A su vez, la cantidad de elemento espumante seleccionada en la fase exploratoria para todos los casos fue entre 1,5% y 2,5%, sin

importar el tipo. En cambio, la cantidad de elemento modificante estuvo determinada por los costes y efectividad, donde se estableció un rango adecuado entre 2-4% para el caso de las microesferas huecas de vidrio y de 10-20% en el caso del polipropileno de alta resistencia en fundido.

➤ La fase de optimización realizada mediante un *diseño factorial* (fraccionado o completo) permitió el estudio exhaustivo del efecto de los factores significativos dentro del rango acotado de estudio, obtenido a partir del análisis de la fase exploratoria. Esta información permitió establecer los factores e interacciones vitales para cada sistema, donde destacaban en general, la cantidad del elemento modificante y espumante, la temperatura de masa y la temperatura de molde.

➤ Adicionalmente, se consiguió una adecuada descripción del comportamiento de las variables de control (densidad, módulo de flexión, módulo de flexión específico) en el rango de estudio seleccionado, a partir del ajuste lineal de cada una de las propiedades seleccionadas, realizado mediante el análisis estadístico del diseño de experimentos y considerando tan sólo los factores e interacciones vitales. Esto permitió estimar la condición óptima para cada sistema, es decir, aquella condición que lograría igualar o maximizar al módulo de flexión específico y minimizar a la densidad.

➤ El estudio secuencial del efecto de las condiciones de procesado, dividido en fase exploratoria y de optimización, en las propiedades definidas para los diferentes sistemas de espumado, permitió acotar el número de factores importantes, un análisis exhaustivo de todos los efectos e interacciones, junto con una descripción adecuada del comportamiento de las propiedades utilizadas como variables de control, facilitando así un número muy reducido de experimentos (menor a 100 veces a un factorial completo), con un consumo mínimo de recursos y con resultados de alta fiabilidad para cada sistema evaluado.

➤ En el estudio realizado a los *puntos óptimos* y condiciones tipo para la relación estructura-propiedades, permitió conocer que las características de las celdas formadas en las condiciones óptimas, venían determinadas por el tipo de elemento espumante utilizado, donde las *microesferas de plástico expandibles* fueron las que provocaron una mayor densidad de celdas con un menor tamaño. De igual manera ocurre con el espesor de pared, donde se consiguieron menores valores para este tipo de agente espumante. Por otro lado, un material donde se aumente la cantidad de *microesferas huecas de vidrio*, se ve favorecido tanto el módulo de flexión como a la densidad, efecto que no ocurre de manera evidente para el *polipropileno de alta resistencia en fundido*.

➤ Finalmente, se consiguió que todos los sistemas en condiciones óptimas, exceptuando el *sistema IIB (MEPMEV)*, cumplieran los requerimientos establecidos por el pliego de condiciones de las aplicaciones establecidas, es decir, un mínimo de rigidez en flexión con la mayor reducción en peso principalmente, en casos donde el polipropileno se usa bajo estas condiciones críticas (soporte bandeja, escalón maletero), consiguiendo hasta una reducción en costes de 4,1% para el caso de la referencia *EQHMS₂*. Además, se determinó que los sistemas con *EQ* como elemento espumante brindan la estabilidad dimensional necesaria para piezas de mayor tamaño, con los mismos requerimientos mecánicos anteriores, como ocurre con el portón trasero del maletero, generando una reducción en peso y costes superiores al 20%. No obstante, en este estudio la reducción de densidad conseguida, y por ende la reducción en peso, está ligeramente sobreestimada, ya que la reducción definitiva esta relacionada con la complejidad geométrica de cada pieza, que impide un espumado uniforme en todas sus zonas.

Perspectivas futuras

Aprovechando el potencial que tiene el uso del diseño de experimentos para este tipo de estudios, se estima entre las perspectivas

a futuro el escalamiento a nivel industrial de las condiciones óptimas de proceso, sin olvidar las distancias que pueden existir entre el proceso llevado a cabo a nivel industrial y el evaluado a una menor escala. A pesar de que los valores estimados van a variar, los resultados obtenidos mediante esta investigación, sirven de punto de partida para la implementación de estos sistemas sin ningún inconveniente y bajo su mayor potencial.

Otro trabajo a futuro, de alto carácter científico, consiste en realizar el estudio con diferentes tipos de polipropilenos modificados para el impacto, de forma que se pueda conseguir un balance diferente de propiedades para otro tipo de aplicaciones para este sector. En este caso, nuevos grados de microesferas huecas de vidrio, permitirán conseguir la reducción de densidad deseada a nivel industrial, sin mucha pérdida en el pliego de propiedades. A su vez, se podría ejecutar el análisis de optimización de las propiedades ante impacto, estabilidad dimensional y apariencia, para sistemas de espumado como los evaluados en esta investigación, de modo que se puedan emplear en otro tipo de aplicaciones.

Tampoco se descarta la optimización de otros tipos de tecnologías, inyección a molde abierto, entre otros, para los sistemas estudiados, de forma de verificar el efecto de la combinación de los elementos seleccionados para cada sistema en este estudio, con base en la información conseguida en esta investigación.

A PÉNDICE

1. Determinación del Porcentaje de Cristalinidad (X_c).

Para la determinación del porcentaje de cristalinidad (X_c) para cada uno de los materiales poliméricos y mezclas de polímeros utilizadas en este trabajo, se aplicó la ecuación siguiente:

$$X_c = \frac{(1 - X)\Delta H_f^\circ}{\Delta H_f} \times 100$$

Donde: ΔH_f° corresponde a la entalpía de fusión del polímero totalmente cristalino, en este caso la del *PP* isotáctico (207J/g), X a la relación en peso de la carga, en caso de no tener ningún tipo de carga este valor será igual a cero, y ΔH_f a la entalpía de la muestra analizada en J/g .

2. Determinación de los tiempos de descomposición por DSC.

Para la determinación de los tiempos de descomposición se utilizó la curva obtenida mediante *DSC* en condiciones isotérmicas (ver figura A.1) y se seleccionaron los tiempos según los siguientes criterios:

❖ Para el tiempo de descomposición promedio (t_1) se consideró el tiempo transcurrido desde que inicio la endoterma a temperatura constante y cuando había recuperado un 80% del valor de la línea base.

❖ Para el tiempo de descomposición máximo (t_2) se consideró el tiempo transcurrido desde que inicio la endoterma a temperatura constante hasta que se recuperó en su totalidad la línea base.

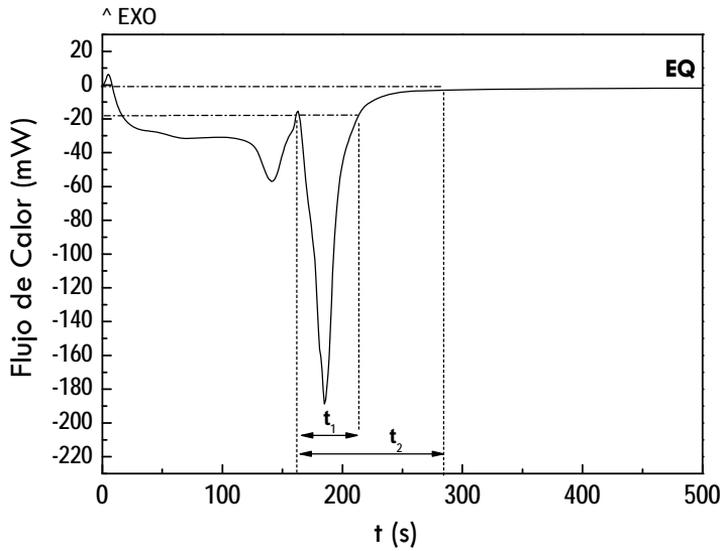


Figura A.1. Curva representativa del DSC isoterma para la determinación de los tiempos de descomposición.

3. Cálculo de la relación señal ruido (relación S/R) para un DOE factorial fraccionado tipo Taguchi.

El concepto de la *relación S/R* ha sido extendido por el Dr. Taguchi a la experimentación multivariable y mide la calidad de la transformación de la energía en un sistema. Se define como el cociente entre la energía que entra en el sistema y la parte de la energía que no se utiliza en el fin para el cual el sistema ha sido concebido. La relación *S/R* viene generalmente expresada en decibelios (*dB*).

Las fórmulas para calcular la relación *S/R* están diseñadas de forma que el experimentador siempre pueda elegir el valor más apto para optimizar el experimento. Por tanto, el método de cálculo de la relación *S/R* es diferente según el tipo de característica que se persiga.

De los tipos de relación *S/R* que existen: “nominal es mejor”, “mayor es mejor” y “menor es mejor”; en esta investigación se usaron las características de calidad “mayor es mejor” y “menor es mejor” para la determinación de la señal/ruido. Para cada caso existe una fórmula asociada, tal que un aumento del valor calculado para la relación *S/R*

indicaría una disminución de la variabilidad o que la media de los efectos principales aumenta (mayor es mejor) o disminuye (menor es mejor). Las fórmulas quedarían definidas según la característica de calidad considerada de la siguiente forma:

$$\text{❖ Mayor es mejor } S/R = -10 \cdot \log \left[\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \right]$$

$$\text{❖ Menor es mejor } S/R = -10 \cdot \log \left[\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \right]$$

Donde n es el número de repeticiones definidas según normativa en la determinación de cada propiedad de control (*densidad y módulo de flexión*) y el factor y_i sería el valor determinado para la propiedad en la repetición i . Una vez calculados los valores de la relación S/R para cada experimento definido en la matriz del *DOE*, usando la fórmula indicada según la característica de calidad perseguida, se determinaron las medias de la relación S/R por nivel y por factor del *DOE* planteado en cada sistema. Este procedimiento explicado anteriormente fue realizado mediante el software, que arroja como resultado la tabla de valores medios de la relación S/R mostrada en las *tablas 5.7, 5.13, 5.19 y 5.25*.

4. Determinación de Contracción Lineal y Transversal.

En cuanto a la determinación de la contracción lineal (C_L) y transversal (C_T), se realizó mediante las expresiones siguientes:

$$\text{❖ Contracción Lineal } C_L = \frac{\text{Largo}(mm)}{165,76mm} \times 100$$

$$\text{❖ Contracción Transversal } C_T = \frac{\text{Ancho}(mm)}{119,76mm} \times 100$$

Donde el largo y el ancho corresponden a la dimensiones de las placas inyectadas para los diferentes sistemas. Las dimensiones expuestas corresponden al mínimo valor dimensional de la cavidad del molde, considerando ángulo de desmoldeo utilizado.

Actualmente existe una necesidad imperante de cumplir con la demanda de aligeramiento de peso en el sector del transporte para reducir la emisión de CO₂, lo que induce a la búsqueda de alternativas que permitan cumplir con la normativa y metas establecidas a nivel internacional.

En este orden de ideas, está cobrando cada vez más importancia el desarrollo de investigaciones relacionadas con la obtención de materiales poliméricos celulares para la fabricación de piezas de interior de vehículos.

En la tesis doctoral *“Optimización del espumado de Polipropileno en inyección para aplicaciones en automoción basado en diseño de experimentos”* se determinan y analizan las condiciones para obtener materiales poliméricos ligeros con el uso de diseño de experimentos como herramienta estadística, buscando establecer las condiciones óptimas para diferentes sistemas de espumado utilizando moldeo por inyección, para su eventual aplicación en la fabricación de piezas de interior de vehículos.

Históricamente el Polipropileno ha sido objeto de estudio en la fabricación de materiales celulares para diversas aplicaciones. En este estudio, se consideraron cuatro sistemas de espumado donde se evalúa el efecto de incorporación de dos elementos espumantes diferentes (espumante químico y microesferas expandibles de plástico) y dos elementos modificantes (polipropileno de alta resistencia en fundido y microesferas huecas de vidrio) enfocados a mejorar el comportamiento del material final para las aplicaciones deseadas.

