

## INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES Y GEOMETRÍA DE PROCESAMIENTO EN LAS PROPIEDADES AL IMPACTO DE NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO/ ARCILLA PROCESADOS POR INYECCIÓN

G. Viau <sup>(1)</sup>, A. Pontes <sup>(2)</sup>, V. Pettarin <sup>(1)</sup>, J. Viana <sup>(2)</sup>, A. Pouzada <sup>(2)</sup>, P. Frontini <sup>(1)</sup>

(1) Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales  
Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET  
Av. Juan B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.

(2) Instituto de Polímeros e Compósitos  
Universidade do Minho  
Rua Egas Moniz 2 (4800-058) Azurém, Guimarães, Portugal  
e-mail: pettarin@fi.mdp.edu.ar

### RESUMEN

*En este trabajo se estudió el efecto de las condiciones de procesamiento (contenido de arcilla, temperatura de la pared del molde y caudal de inyección) y de la presencia de líneas de soldadura, en las propiedades al impacto en tracción y biaxial de piezas de nanocompuestos de polipropileno-montmorillonita producidas por inyección. Se diseñó el experimento de acuerdo a un arreglo ortogonal L9 de Taguchi, y los resultados de energía al impacto se estudiaron mediante un análisis ANOVA. Se encontró que el parámetro de procesamiento que tiene más influencia en el comportamiento al impacto de nanocompuestos PP-nanoarcilla es el porcentaje de arcilla, encontrándose un óptimo para 6%. Con respecto a la formación de LS, se encontró que en tracción la LS es más débil que el "bulk", debido a la pérdida de orientación molecular. En el caso del ensayo biaxial se encontró que tanto el PP como los nanocompuestos desarrollan una morfología dentro del molde que favorece la deformación dúctil por corte en la LS, mientras que en el "bulk" se ve favorecida una deformación frágil por formación de "craze". Este efecto es más marcado para el PP, ya que en los nanocompuestos las partículas de arcilla actúan como núcleos de "craze", contrarrestando en parte las ventajas de la morfología desarrollada.*

**Palabras clave:** polipropileno, montmorillonita, inyección, diseño de experimento, impacto.

### 1. INTRODUCCIÓN

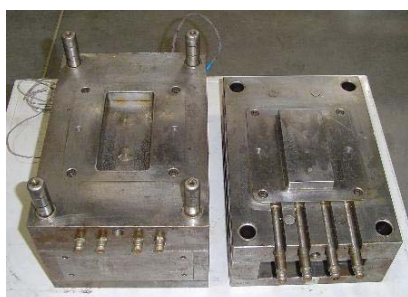
Los desarrollos tecnológicos recientes confirman la importancia de los materiales poliméricos en diferentes aplicaciones. Los polímeros de propileno (homo y copolímeros) se utilizan cada vez más en la industria automotriz gracias a sus ventajosas propiedades: amplia ventana de procesamiento, baja densidad, buena resistencia química, resistencia al fisurado combinado ambiente-tensiones, acústicas, singular habilidad para formar bisagras integrales, coloreabilidad en línea, precio y reciclabilidad. Sin embargo su potencialidad se ve limitada por sus pobres propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y al impacto), contracción anisotrópica, tendencia a alabearse, líneas de soldadura y marcas de llenado visibles, resistencia al rayado, requerimiento de pretratamiento para pintura y pobres propiedades térmicas [1]. Una posibilidad de disminuir las desventajas del polipropileno es producir nanocompuestos mediante modificación del polímero con organoarcillas por mezclado en fundido [2-4]. El silicato utilizado por excelencia en este tipo de nanocompuestos es la montmorillonita (MMT), cuyas partículas en forma de plaquetas poseen un espesor del orden de 1 nm y su largo y ancho se encuentran en la franja de 100 a 200 nm. En los últimos años, los nanocompuestos basados en polímeros modificados con arcillas se han constituido en un tema de gran interés tanto en el ámbito industrial como en el científico. Estos materiales exhiben mejoras notables en sus propiedades cuando se los compara con los materiales vírgenes o sus pares micro y macro compuestos [5]. Las mejoras en las propiedades incluyen mayor módulo, aumento de la resistencia térmica y química, buena estabilidad dimensional (baja contracción y alabeo), disminución de la permeabilidad a los gases e inflamabilidad [6-8]. Sin embargo, la mejora de las propiedades es solo posible cuando se logra que las partículas nanométricas alcancen excelentes niveles de dispersión y exfoliación [9]. En consecuencia, los productores de materias primas, convertidores y consumidores deben abordar el problema del mezclado y el procesamiento. Una adecuada modificación superficial de las nanocargas con surfactantes orgánicos y la adaptación de las condiciones de mezclado (altos esfuerzos de corte, alto tiempo de residencia, perfil

adecuado del diseño del tornillo de mezclado en fundido por ejemplo) podría aportar una solución a los problemas del mezclado. Los grupos de investigación han realizado progresos significativos en ese campo. El desarrollo de concentrados (“*masterbatch*”) redujo los riesgos de salud y seguridad [10]. Las piezas finales entonces podrán producirse fácilmente en teoría, vía inyección o extrusión mediante una etapa de mezcla/dilución de la matriz polimérica apropiada con el concentrado. Sin embargo y desafortunadamente la experiencia muestra que la realidad en la industria es bastante diferente [11]. Todavía se requieren muchos esfuerzos de investigación para identificar inequívocamente las condiciones de transformación que permitan mantener el grado de dispersión e impidan el reagregado de las nanopartículas durante los procesos de fabricación. Otro factor agravante es la presencia de líneas de soldadura (LS) que se forman cuando dos frentes de flujo separados se encuentran durante el moldeo y debilitan la resistencia mecánica de las piezas inyectadas [12]. Los efectos adversos de las LS pueden minimizarse por medio de la optimización del diseño del molde y las condiciones de procesamiento [13]. En conclusión, el alto potencial de los nanocompuestos ha sido demostrado hasta ahora solo a nivel de laboratorio.

Este trabajo apunta a achicar la brecha entre los desafíos científicos y la realidad industrial. En él se estudia el comportamiento al impacto de nanocompuestos PP-montmorillonita procesados por inyección a partir de un concentrado “*masterbatch*” (MB) y un polipropileno (PP) comerciales. Se explora la influencia de las condiciones de procesamiento, tanto parámetros de inyección como presencia de LS, en la respuesta al impacto en tracción y biaxial de los nanocompuestos.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados fueron PP comercial (PP homopolímero SUNOCO Chemicals grado F-045-D2) y un concentrado 50% MMT exfoliada en 50% de PP y compatibilizantes (nanoMax®-PP, P-802 nanoMax® Polyolefin Masterbatch Products). Se inyectaron piezas en forma de caja de 1.4 mm de espesor con una inyectora KLÖCKNER FERROMATIK FM20. Se utilizó una matriz de coladas calientes, diseñada para que sus dos picos de inyección equidistantes generen una línea de soldadura en el centro de la pieza obtenida (Figura 1). La presión dentro de la cavidad del molde fue monitoreada mediante un sensor de presión y un sistema de adquisición de datos PRIAMUS durante el proceso de inyección.



**Figura 1.** Matriz empleada para la producción de piezas.

**Tabla 1.** Parámetros invariantes durante el procesamiento

Parámetro	Valor fijado	
<b>Temperatura</b>	Zona 1	160°C
	Zona 2	185°C
	Zona 3	215°C
	Zona 4	235°C
<b>Contrapresión</b>	10 bar	
<b>Velocidad de rotación del tornillo</b>	250 rpm	
<b>Presión de inyección</b>	50 bar	
<b>Tiempo de inyección</b>	1 s	
<b>Presión de empaquetamiento</b>	30 bar, 10 s	
<b>Tiempo de enfriamiento</b>	15 s	

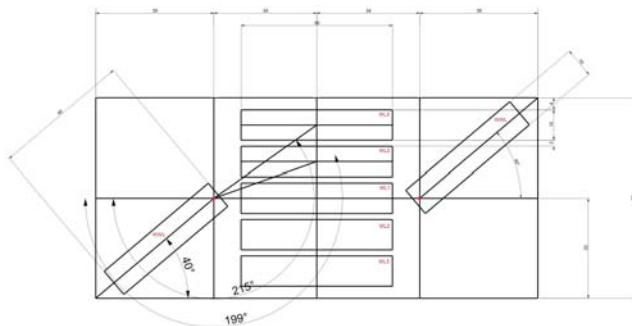
Se realizó un diseño de experimento (DOE) mediante el método Taguchi [14] para analizar la influencia del ambiente termomecánico sobre el comportamiento al impacto de los nanocompuestos. Se escogió un arreglo ortogonal L9 de 3 factores con 3 niveles. Los factores variados fueron: porcentaje de *Masterbatch* (MBp) 6, 10 y 14%; temperatura del fundido (Tm) 205, 220 y 235°C; y velocidad de inyección (Qj) 100, 350 y 400 mm/s. La Tabla 1 muestra los parámetros invariantes durante el procesamiento y la Tabla 2 muestra el DOE correspondiente. Cada una de las 9 corridas se realizó a su vez para PP puro. Paralelamente al análisis de Taguchi, se realizaron 2 corridas adicionales para analizar la influencia de MBp sobre la respuesta de piezas inyectadas con un ambiente termomecánico determinado. Para ello, se fijó una condición y se varió únicamente MBp entre 6, 10 y 14%.

La resistencia al impacto en tracción de los nanocompuestos se realizó con un péndulo CEAST 6545 no instrumentado. Se cortaron probetas rectangulares en distintas posiciones de las cajas (figura 2): 3 muestras sobre la línea de soldadura que corresponden a distintos ángulos de choque de las dos corrientes durante el llenado de la pieza (WL1 180°, WL2 140° y WL3 110°), y 1 muestra fuera de la línea de soldadura en dirección radial a los puntos de inyección (WWL). Los cortes fueron realizados con un equipo G-WEIKE

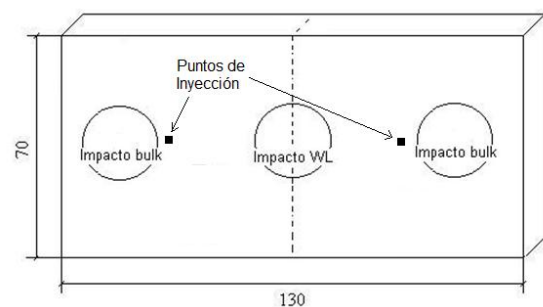
LG900 laser engraver. Se realizó en las probetas una perforación de 2mm de diámetro centrado sobre el ancho y el largo de la probeta. En las probetas WL la perforación se efectuó sobre la línea de soldadura.

**Tabla 2.** Diseño de experimento tipo Taguchi L9.

Nº de experimento	MBp	Tw	Qj
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	2	3
5	2	3	1
6	2	1	2
7	3	3	2
8	3	1	3
9	3	2	1



**Figura 2.** Probetas de impacto en tracción.



**Figura 3.** Probetas de impacto biaxial.

Se estudió la respuesta al impacto de los materiales fuera del plano de carga a través de ensayos de impacto instrumentado de dardo sobre disco (ASTM 3763-93). Estos ensayos se caracterizan por su habilidad de detectar posibles problemas de fragilización o fractura en ausencia de un defecto de dimensiones significativas, y reproducen el comportamiento real de los materiales procesados bajo distintos estados de tensión [15]. Además, se ha mostrado que las propiedades que emergen de los mismos pueden resultar eventualmente sensibles a las variaciones en la microestructura de la piel de una pieza inyectada por variaciones en las condiciones de procesamiento [16]. Los ensayos se realizaron con un equipo Ceast FRACTOVIS 6789 instrumentado, utilizando un diámetro de percutor de 12,7 mm y un aro de soporte de 38mm de diámetro a 1m/s. Este tipo de ensayo se realizó sobre el “bulk” y sobre la línea de soldadura según se muestra en la figura 3.

Los valores de resistencia obtenidos en ambos tipos de ensayo fueron analizados mediante análisis de varianza ANOVA [17] para determinar el parámetro de procesamiento más significativo.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESAMIENTO

En la Figura 4 se muestran los análisis ANOVA de la resistencia al impacto en tracción y biaxial. De los análisis se deduce que de las 3 variables de procesamiento estudiadas, la más significativa es MBp. Este último resultado es coherente con las medidas de presión dentro de la cavidad del molde, a partir de las cuales es posible inferir información sobre la influencia de la nanoarcilla sobre la reología del nanocompuesto. En la Figura 5 se muestran estas medidas para PP y los 3 compuestos con los mismos parámetros de procesamiento. Se ve que la viscosidad del fundido aumenta con el agregado de nanoarcilla, desarrollándose menores presiones en la cavidad de moldeo (la mayor presión es desarrollada por el PP). Se ve que la diferencia en las curvas de presión correspondientes a los diferentes porcentajes de nanoarcilla no es significativa y probablemente se deban a fluctuaciones en las condiciones de procesamiento (principalmente temperaturas). Puede inferirse entonces que los porcentajes de nanoarcilla utilizados no afectan las condiciones de procesamiento y consecuentemente, los cambios en las propiedades mecánicas

que puedan observarse en el nanocompuesto respecto al PP se deberán exclusivamente al porcentaje de nanoarcilla presente.

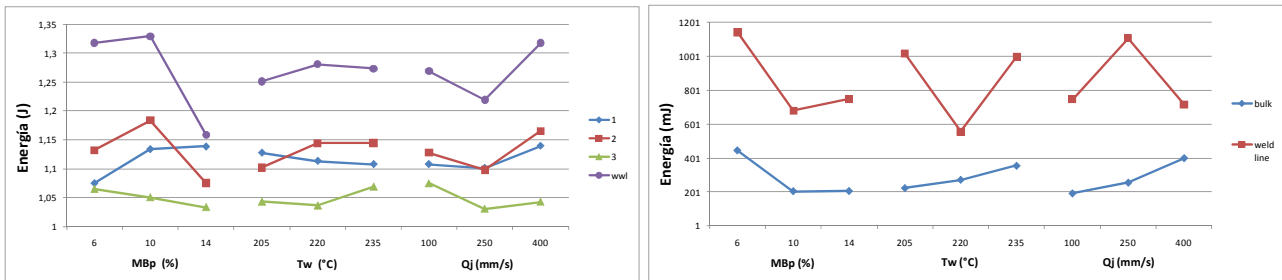


Figura 4. Análisis ANOVA de energías de impacto (a) en tracción (b) en discos biaxiales.

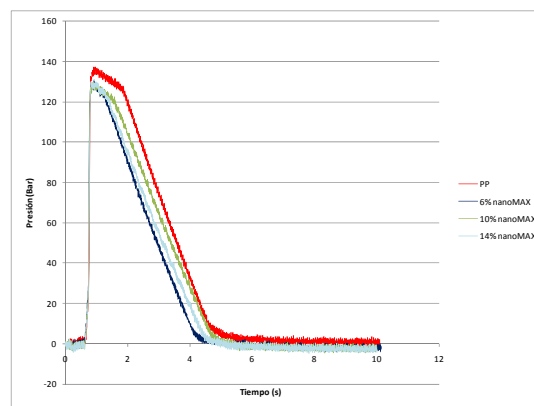


Figura 5. Presión dentro de la cavidad de moldeo para diferentes porcentajes de nanoarcilla.

En la Figura 6 se observa la influencia del MBp sobre la resistencia al impacto en tracción de piezas producidas con los mismos parámetros de inyección. Se ve que el MBp que genera piezas con mejor performance en impacto es 6% (contenido real de nanoarcilla 3%). Este resultado coincide con resultados de literatura que indican que la mejora en propiedades de nanocompuestos polímero-nanoarcilla es mayor a bajos porcentajes de arcilla [9]. Esto se debe a que a altos contenidos la nanoarcilla se aglomera (Figura 7), perdiendo su alto grado de exfoliación, y por lo tanto perdiendo parte de las interacciones polímero-arcilla responsables de las mejoras significativas en las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos. El análisis ANOVA también sugiere que conviene emplear altas temperaturas de pared y altos caudales de inyección para obtener piezas con mejor comportamiento en impacto.

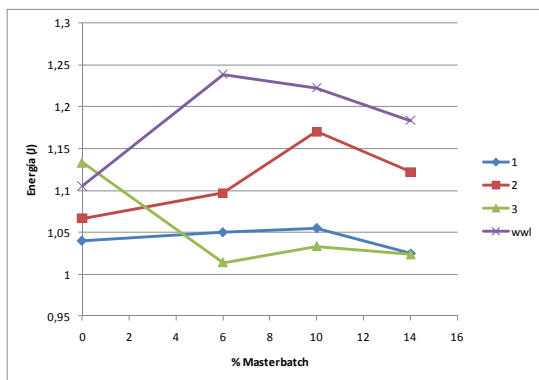


Figura 6. Energía en impacto en tracción para las distintas muestras (“bulk” y línea de soldadura).

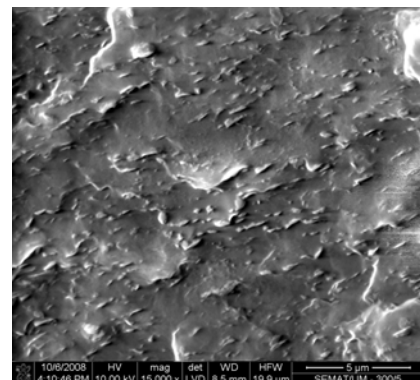
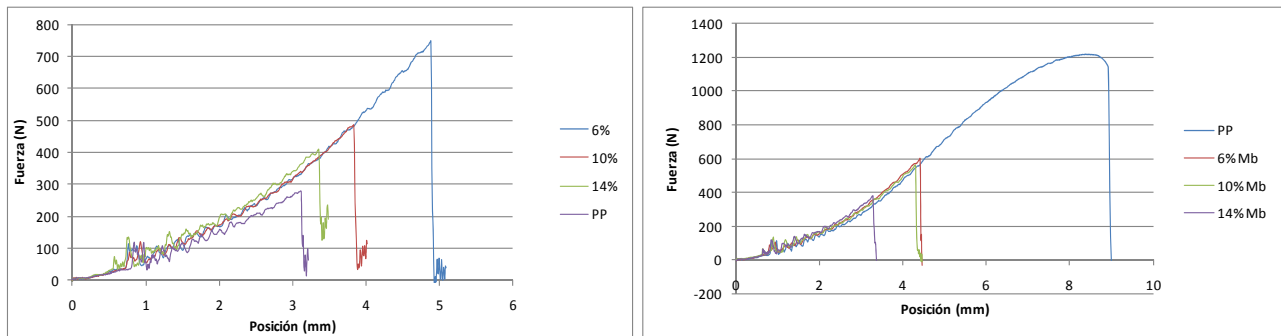


Figura 7. SEM de nanocompuesto donde se observa la aglomeración de arcilla

### 3.2. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE LINEAS DE SOLDADURA

En la Figura 6 se ve que las muestras sin líneas de soldadura exhiben la mayor resistencia al impacto en tracción. El ángulo de choque más desfavorable resultó ser el de 110°. Estos resultados se deben probablemente a la morfología desarrollada durante la producción de las piezas. A saber, al traccionar las

probetas WWL se solicita al material en su dirección de orientación. En el caso de las probetas con línea de soldadura sucede que: (a) las que tienen un ángulo de choque de  $180^\circ$  pierden orientación de moléculas en la LS por el choque de flujos, pero pueden tener buena interpenetración de moléculas; (b) en las de ángulo de choque a  $140^\circ$  las moléculas siguen teniendo buena interpenetración, aunque pierden un poco menos de orientación; (c) en las de ángulo de choque  $110^\circ$  las moléculas adquieren una orientación casi paralela a la LS, con poca interpenetración, y al traccionar la probeta se la solicita en la dirección perpendicular a la orientación molecular. Es decir, a mayor orientación mejor resistencia de la probeta.



**Figura 8.** Curvas resultantes del ensayo biaxial sobre discos en (a) “bulk” (b) línea de soldadura.

En la Figura 8 se muestran las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas en los ensayos de impacto sobre discos para todos los compuestos en la misma condición de inyección. Sobre la línea de soldadura el comportamiento no se correspondió con el esperado, dado que la resistencia al impacto se mostró mayor allí que en el “bulk”. Otra vez, si se tiene en cuenta la morfología generada durante la transformación del material en piezas, se puede explicar este fenómeno. En el proceso de inyección el efecto combinado de la presión, los campos de velocidad de deformación y las altas velocidades de enfriamiento, establecen un ambiente termomecánico complejo durante la solidificación. Como resultado, un polímero semicristalino exhibe una microestructura típica, con un gradiente de características morfológicas a través del espesor. Cuando es observado a través de un microscopio de luz polarizada (PLM), la microestructura se caracteriza por una estructura tipo en capas con propiedades que varían a través del espesor y la dirección del flujo. El número de capas identificadas depende del nivel de discriminación considerada y el grado de resolución de la técnica experimental utilizada. Cuando se estudia la influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas, el número de capas se asume como tres (realizando un análisis simple con un nivel de discriminación bajo) en una estructura tipo piel-núcleo: dos capas externas fuertemente orientadas (piel) y un núcleo central esferulítico. Las características individuales de cada capa y su magnitud relativa, (ej.: espesor de la piel) son controladas por los campos térmicos y mecánicos generados durante las etapas de procesamiento y determinan las propiedades mecánicas de las piezas inyectadas. Las probetas tipo “bulk” fueron impactadas sobre el punto de inyección, que es el punto menos orientado de toda la pieza, y con espesor de piel despreciable. En cambio, las probetas ensayadas sobre la LS sí presentan orientación y un espesor de piel mucho mayor. La estructura orientada de la piel favorece el mecanismo dúctil de deformación por corte (“*shear yielding*”) que consume gran energía, mientras que la estructura esferulítica no orientada del corazón favorece el mecanismo de deformación frágil por “*craze*”, de baja absorción de energía [18]. Por lo tanto, a mayor espesor de piel es esperable un comportamiento más dúctil, con una absorción de energía mucho mayor. Este efecto fue mayor en el PP puro que en los nanocompuestos, resultando en una falta de efectividad del refuerzo sobre la LS. Esto puede deberse a que el nanorefuerzo actúa como punto de nucleación de “*craze*”, favoreciendo más deformación frágil. Aun así, la resistencia sobre la LS de los nanocompuestos es mayor que en el “bulk”.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de ciertas condiciones de procesamiento y de la presencia de líneas de soldadura, en las propiedades al impacto en tracción y biaxial de piezas de nanocompuestos de polipropileno-montmorillonita producidas por inyección. Se inyectaron piezas a partir de un PP y un *masterbatch* con 50% de nanoarcilla, ambos comerciales, con un molde de coladas calientes de doble entrada, que produce una línea de soldadura en el centro de la pieza. Las piezas se produjeron variando las condiciones de procesamiento de acuerdo a un arreglo ortogonal L9 de Taguchi, y los resultados de energía al impacto se examinaron mediante un análisis ANOVA.

Se encontró que el parámetro de procesamiento que tiene más influencia en el comportamiento al impacto de nanocompuestos PP-nanoarcilla es el porcentaje de arcilla, encontrándose un óptimo para 3% (6% de contenido de *masterbatch*). El análisis ANOVA también sugiere que conviene emplear altas temperaturas de pared y altos caudales de inyección para obtener piezas con mejor comportamiento en impacto.

Con respecto a la formación de LS, se encontró que en tracción la LS es más débil que el “*bulk*”, debido a la pérdida de orientación molecular. En el caso del ensayo biaxial se encontró que tanto el PP como los nanocompuestos desarrollan una morfología dentro del molde que favorece la deformación dúctil por corte en la LS, mientras que en el “*bulk*” se ve favorecida una deformación frágil por formación de “*craze*”. Este efecto es más marcado para el PP, ya que en los nanocompuestos las partículas de arcilla actúan como núcleos de “*craze*”, contrarrestando en parte las ventajas de la morfología desarrollada.

En conclusión, los resultados encontrados verifican que la resistencia al impacto de nanocompuestos PP-nanoarcilla está altamente influenciada por la morfología desarrollada durante el procesamiento.

## REFERENCIAS

1. Karger-Kocsis J., “Instrumented impact fracture and related failure behavior in short- and long-glass-fiber-reinforced polypropylene”, *Compos. Sci. & Technol.* 48 (1993) 273.
2. Zhang Y.-Q., Lee J.-H., Rhee J.M., Rhee K. Y., “Polypropylene–clay nanocomposites prepared by in situ grafting-intercalating in melt”, *Compos. Sci. & Technol.* 64 (2004) 1383.
3. Lee H.S., Fasulo P.D., Rodgers W.R., Paul D.R., “TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties”, *Polymer* 46 (2005) 11673.
4. Ding C., Jia M., He H., Guo B., Hong H., “How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene”, *Polymer Testing* 24 (2005) 94.
5. Cho J.W., Paul D.R., “Nylon 6 nanocomposites by melt compounding”, *Polymer* 42 (2001) 1083-1094.
6. Bala P., Samantaray B.K., Srivastava S.K., “Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds”, *Materials Research Bulletin* 35 (2000) 1717-1724.
7. Chen L., Wong S.-C., Liu T.X., Lu X.H., He C.B., “Deformation mechanisms of nanoclay-reinforced maleic anhydride-modified polypropylene” *J. of Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 42 (2000) 2759-2768.
8. Ray y Okamoto, “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”, *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1539-1641.
9. Alexandre M., Dubois P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering* 28 (2000) 1-63.
10. Wang D, Wilkie CA, “In-situ reactive blending to prepare polystyrene–clay and polypropylene–clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003) 171-182.
11. Krawczak P., “Compounding and processing of polymer nanocomposites: from scientific challenges to industrial stakes”, *Express Polymer Letters* 1 (2007) 188.
12. Ersoya OG., Nugay N., “A new approach to increase weld line strength of incompatible polymer blend composites: selective filler addition”, *Polymer* 45 (2004) 1243-1252.
13. Wu C-H, Liang W-J, “Effects of Geometry and Injection-Molding Parameters on Weld-Line Strength”, *Polymer Engineering & Science* 45 (2005) 1021-1030.
14. Rosse P. “Taguchi Techniques for Quality Engineering, Loss Function, Orthogonal Experiments, Parameter and Tolerance Design”, 1996, McGraw-Hill, Toronto.
15. Bucknall CB, “Characterizing Toughness using Standard Empirical Tests”, in: *Polymer Blends, Volume 2: Performance* (Eds DR Paul and CB Bucknall), 2000, John Wiley & Sons Inc, USA.
16. Karger-Kocsis J, Mouzakis DE, Ehrenstein GW, Varga J, “Instrumented tensile and falling weight impact response of injection-molded alpha- and beta-phase polypropylene homopolymers with various melt flow indices”, *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999) 1205-1214.
17. Keppel G, Zedeck S, “Data Analysis for Research Designs: Analysis of Variance and Multiple Research/Correlation Approaches”, 1989, W.H. Freeman, New York.
18. Jang Bz, Uhlmann Dr, Vander Sande JB, “Ductile-Brittle Transition in Polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 3409-3420