

# MICROESTRUCTURA Y DESEMPEÑO DE COMPUESTOS DE PP/NANOARCILLA PRODUCIDOS POR TÉCNICAS DE INYECCIÓN NO CONVENCIONALES

Alejandra Costantino<sup>1a</sup>, Valeria Pettarin<sup>1b</sup>, Julio Viana<sup>2,c</sup>, Antonio Pontes<sup>2,d</sup>, Antonio Pouzada<sup>2,e</sup>, Patricia Frontini<sup>1,f</sup>

<sup>1</sup>INTEMA- CONICET – Facultad de Ingeniería UNMdP, Mar del Plata, Argentina

<sup>2</sup>Institute for Polymers and Composites, IPC/I3N, Department of Polymer Engineering, University of Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, PORTUGAL

<sup>a</sup> [alejandra-costantino@hotmail.com](mailto:alejandra-costantino@hotmail.com) <sup>b</sup> [pettarin@fi.mdp.edu.ar](mailto:pettarin@fi.mdp.edu.ar), [asp@dep.uminho.pt](mailto:asp@dep.uminho.pt) <sup>f</sup> [pmfronti@fi.mdp.edu.ar](mailto:pmfronti@fi.mdp.edu.ar)

**Palabras Claves:** Polipileno, Nanoarcilla, Inyección, CIM, SCORIM

Se ha propuesto que los nanocompuestos de PP/nano-arcilla pueden exhibir mejoras en las propiedades mecánicas [1] y térmicas [2] y mejor estabilidad dimensional, aún a bajos contenidos de arcilla. Sin embargo, para obtener dicha mejora es necesaria una buena exfoliación de la arcilla. Esta se puede llevar a cabo por polimerización in-situ, mezcla en solución o mezclado en fundido. El mezclado en fundido ofrece muchas ventajas económicas comparado con el resto de las técnicas [1].

El tratamiento termomecánico del polímero fundido durante el moldeo por inyección brinda la posibilidad de manipular su estructura polimérica y determinar su comportamiento mecánico. Esta manipulación puede realizarse durante la etapa de enfriamiento por técnicas no convencionales, como SCORIM (Shear Controlled Orientation in Injection Moulding), en la cuál el polímero que está solidificándose es sujeto a movimientos de flujo recíprocos dentro de la cavidad de moldeo extrayendo y retrayendo pistones hidráulicos externos. SCORIM puede mejorar la microestructura de las piezas inyectadas dando la posibilidad de crear una estructura multicapas altamente orientadas con potencial mejora en las propiedades mecánicas. Su aplicación en polímeros reforzados, especialmente en aquellos que contienen partículas en escala nanométrica, es una técnica reciente para mejorar el comportamiento mecánico de las piezas finales [3].

En el presente trabajo se caracterizaron piezas de PP y PP/nanoarcilla inyectadas a nivel de su microestructura, propiedades mecánicas y térmicas, evaluando la influencia del refuerzo y de la técnica de inyección en el comportamiento final de las piezas de PP.

Se produjeron barras de PP/nanoarcilla (3% de nanoarcilla) por mezclado en fundido de PP (Domolen 1100L) y masterbatch con 50% de nanoarcilla (P-802 Nanocor) comerciales. Las barras se conformaron por inyección convencional CIM (Conventional Injection Moulding) e inyección con manipulación del fundido, SCORIM. La influencia de las condiciones de procesamiento de las piezas procesadas por SCORIM se estudió aplicando un diseño de experimento (DOE) definido por método Taguchi. Se variaron la temperatura del fundido, el número de veces que los pistones inyectan (stroke number) y el tiempo de duración de cada inyección producida por los pistones (stroke time), eligiéndose un arreglo ortogonal L9 de 3 factores con 3 niveles. Además se escogieron las condiciones del experimento Taguchi con mejor calidad visual y se modificó el porcentaje de Masterbatch dejando el resto de las variables fijas (6, 10 y 14% de masterbatch).

Las microestructura de las piezas se analizó por microscopía óptica de transmisión bajo luz polarizada (POM), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X (DRX). Las propiedades térmicas se estudiaron por Análisis Termogravimétrico (TGA). Además se estudió el comportamiento a fractura en condiciones estáticas mediante ensayos de flexión en tres puntos con entalla aguda (SEN-B) y la aplicación de diversas técnicas de la Mecánica de Fractura.

Se observó la estructura skin-core (piel-corazón) típica de piezas gruesas producidas por inyección (Fig 1.a). Se encontró que las muestras inyectadas con SCORIM presentan menor porcentaje de cristalinidad que las muestras inyectadas por CIM. Esto probablemente se deba al mayor espesor de piel que se observó en estas muestras, debido a la orientación del flujo. También se observó que el

porcentaje de cristalinidad parece aumentar con el agregado del MB (Fig 1.b), sugiriendo que el MB actúa como nucleante en las condiciones de inyección utilizadas. El análisis de XRD confirmó dicho efecto nucleante. Se observó que aumentando el contenido de arcilla, la intensidad de los picos de la estructura  $\beta$  del PP disminuye, mientras que la intensidad de los picos de la forma cristalina  $\alpha$  aumenta. Con respecto a la exfoliación de la arcilla, se observó en todos los compuestos un pico a  $6.65^\circ$ , indicando que la arcilla se encuentra intercalada con un interespaciado de  $13.4 \text{ \AA}$ .

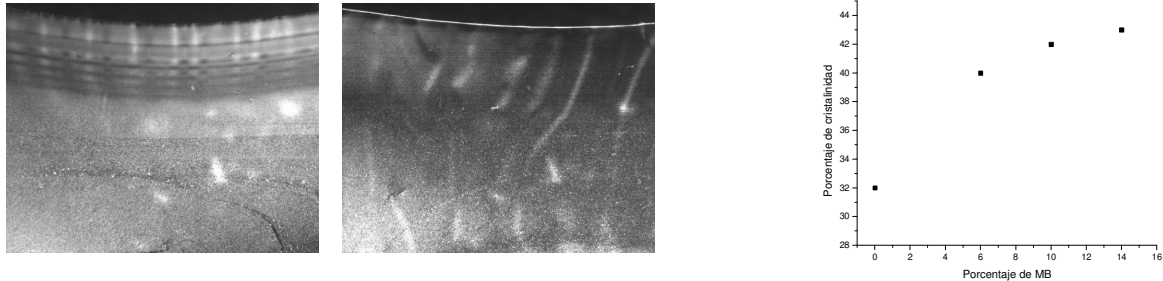


Figura 1: a) Imágenes TOM de PP/nanoarcilla procesados por SCORIM y CIM. b) porcentaje de cristalinidad en función del agregado de Masterbatch determinado por DSC

El análisis mecánico demostró que el valor para la iniciación de la fisura aumenta levemente en el caso del PP reforzado con nanoarcilla ( $K_{Ic} \text{ PP/nano-arcilla (5\%)} \approx 1.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ;  $K_{Ic} \text{ PP (5\%)} \approx 1.4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ). Por otro lado, el comportamiento de la propagación cambia abruptamente entre un material y el otro: mientras que el PP se comporta en forma inestable con fractura frágil los compuestos de PP/nano-arcilla exhibieron un comportamiento estable con deformación plástica del ligamento (Fig 2)( $J \text{ PP/nanoarcilla (en el punto de inestabilidad)} \approx 70 \text{ N/mm}$ ;  $J \text{ PP} \approx 13 \text{ N/mm}$ ). Se cree entonces que la orientación inducida por la técnica de moldeo favorece la delaminación de las partículas de nano-arcilla durante el ensayo, generando superficies libres a partir de las cuales se originan múltiples crazes en el PP [4]. De esta manera las partículas inducen la deformación plástica de la matriz, con un considerable aumento de la energía asociada a la fractura.

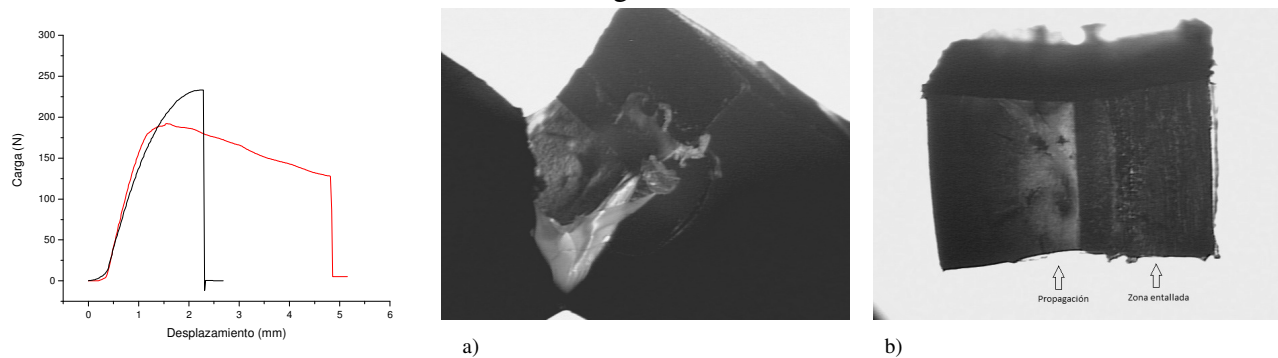


Figura 2: Curvas carga-desplazamiento y superficies de fractura típicas para probetas SENB procesadas por SCORIM a)PP/nanoarcilla; b)PP.

El análisis ANOVA de los resultados obtenidos permitirá determinar si las variables de procesamiento afectan, y si lo hacen en que medida, a la morfología y las propiedades mecánicas del PP y compuestos de PP/nanoarcilla.

## Referencias

1. S. L. Liu, X. H. Lu; F. Y. Liaw, S. H. Lim and M. S. Yong. Melt Processing and Properties of Intercalated Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. Singapore Institute of manufacturing Technology Technical Report STR/04/004/FT (2004)
2. J.W. Gilman, T. Kashiwagi, J.D. Lichtenhan, Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach, SAMPE Journal, 33, 40-46, (1997).
3. M. Bilewicz, J.C Viana; L.A. Dobrzanski Polymer composite Shengthening by developed Injection moulding technique. Archives of Materials Science and Engineering, 30, 69-72 (2008)
4. B. Cotterell, J.Y.H. Chia, K. Hbaieb, Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites, Engineering Fracture Mechanics 74, 1054-1078 (2007)