

Obtención y Caracterización de Compuestos de Polipropileno Reforzado con Nanoarcillas Mediante Extrusión e Inyección

Castro J.*; Fajardo C.*; Galeas S.*; Guerrero V.*

*Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Mecánica, Quito, Ecuador
e-mail: jonathfercho@hotmail.com; cristianfajardoprana@hotmail.com; salome.galeas@epn.edu.ec;
victor.guerrero@epn.edu.ec

Resumen: En este trabajo se estudia el efecto de la inclusión de nanoarcillas montmorilloníticas en una matriz de polipropileno (PP) sobre sus propiedades mecánicas y termomecánicas. Para la obtención de este compuesto se empleó como refuerzo arcilla en polvo y en masterbatch, en porcentajes de 3, 5, 7 wt%, y como compatibilizante polipropileno maleizado (PP g MA) en proporciones compatibilizante: nanoarcillas de 1:2, 1:1 y 2:1. La inclusión de arcillas y compatibilizante en la matriz de PP se realizó con una extrusora de doble tornillo y se empleó una inyectora para la obtención de probetas para ensayos de tracción, flexión e impacto según las normas ASTM D638-10, D7264-07 y D256-10, respectivamente. La estabilidad térmica del material fue determinada por análisis termogravimétrico (TGA). Los compuestos con el 5 wt% de nanoarcillas en polvo exhibieron mejor comportamiento mecánico respecto a la matriz pura; con incrementos del 4, 40, 59, 57% en la resistencia a la tracción y flexión, módulo elástico y de flexión respectivamente, con una reducción del 50% en la resistencia al impacto. La estabilidad térmica y la resistencia a la flama de los nanocompuestos obtenidos aumentaron proporcionalmente al porcentaje de refuerzo. Además, se estudió el uso del compuesto con mejor combinación de propiedades en un prototipo de bandeja porta batería para autos disponible en el mercado. El prototipo fue caracterizado y optimizado mediante simulaciones basadas en análisis de elemento finito. Se plantearon diseños similares con reducciones en peso del 14 y 33% en relación al modelo original, para una reducción de espesores y una optimización geométrica, respectivamente.

Palabras clave: Nanocompuestos; nanoarcillas; montmorillonita; masterbatch; matriz polimérica.

Abstract: In this work, the effect of adding montmorillonite nanoclays as reinforcement to a polypropylene (PP) matrix is studied. The reinforcing clay was used as powder and masterbatch, with loads of 3, 5, 7 wt%. Maleic anhydride grafted polypropylene (PP g MA) was also added as compatibilizer, in 1:2; 1:1 and 2:1 ratios of PP-g-MA: clay. The clays and the compatibilizer were added to the PP matrix using a twin screw extruder. The obtained nanocomposite pellets were injected to obtain tensile, bending and impact test specimens according to standards ASTM D638-10, D7264-07 and D256-10, respectively. Thermal stability of the materials was analyzed using thermogravimetric analysis (TGA). The 5 wt% nanocomposites showed the best mechanical properties compared to the original matrix; with improvements of 4% in tensile strength and 59% in elastic modulus. Enhancements of 40% in the bending strength and 57% in bending modulus were also observed. Nonetheless, a reduction in the impact strength of nearly 50% was observed. Thermal stability and flame resistance of the nanocomposites increased proportionally to the clay fraction. The characterization of a commercially available automotive battery tray was also performed. A prototype was manufactured with the composite with the best mechanical properties was optimized by simulation using finite element analysis. Similar designs with 14 and 33% weight reductions compared to the original model were proposed, based on thickness reduction and geometrical optimization.

Keywords: Nanocomposites; nanoclays; montmorillonite; masterbatch; polymer matrix.

1. INTRODUCCION

Artículo recibido el 15 de diciembre de 2014; revisado 15 de diciembre de 2014. Este trabajo fue realizado en el marco de ejecución del Proyecto Semilla PIS-12-36 "Desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica sintética y biodegradable reforzados con material lignocelulósico y nanoarcillas ecuatorianas para aplicaciones industriales" financiado por la Escuela Politécnica Nacional.
Autor para correspondencia: salome.galeas@epn.edu.ec, 2976300 ext. 3735.

Los nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con capas de silicatos han atraído gran interés debido a que presentan propiedades significativamente mejores en comparación con las de los polímeros puros así como de micro y macro compuestos convencionales. Estas propiedades mejoradas incluyen módulos altos de tracción, flexión e impacto, incremento de la resistencia mecánica y al

calor, reducción de la flamabilidad y la permeabilidad a gases, además de un incremento en la biodegradabilidad [5].

Los primeros estudios de nanocompuestos de matriz polimérica con capas de silicatos se reportaron en 1986, cuando Blumstein obtuvo un polímero insertado en la estructura de montmorillonita (MMT) al polimerizar un monómero de vinil. En el ámbito industrial el primer nanocompuesto de matriz polimérica reforzado con capas de silicato fue producido por Okada en el laboratorio central de investigación de Toyota en Japón, al obtener un nanocompuesto de nylon 6 por polimerización de un monómero insertado [13]. Este material presentó excelentes propiedades mecánicas y fue usado para la elaboración de la cubierta de la correa de distribución de los vehículos de Toyota y la producción de películas de embalaje. Debido a su elevado costo de producción se empezó a desarrollar nanocompuestos de polipropileno (PP). Este polímero termoplástico es el más utilizado porque posee un balance adecuado entre propiedades físicas y mecánicas, puede ser reciclado y tiene un costo relativamente bajo. Además, presenta propiedades como baja densidad, alta resistencia y dureza, y una alta temperatura de distorsión al calor que está sobre 100°C [1].

La intercalación directa de un polímero fundido entre láminas de silicato es un método de procesamiento de nanocompuestos que consiste en calentar al polímero sobre la temperatura de transición vítrea, ya sea en condición estática o de flujo, y mezclarlo con capas de silicatos. Con el fin de promover la intercalación entre las capas de silicatos y el polímero se utiliza capas de silicatos modificadas.

Ataeefard y Maryam realizaron un estudio de nanocompuestos de polipropileno reforzados con nanoarcillas. Para este estudio usaron compuestos reforzados con 1, 3, 5, 7 y 10 wt% de arcillas Cloisite 15A, con una relación de PP g MA/arcillas igual a 1. En el estudio se aprecia un aumento de la resistencia a la rotura y del módulo de elasticidad respecto al PP puro entre 8.8 y 62% y entre 15.4 y 47%, respectivamente [2].

Chafidz y Mohammad variaron la composición en porcentaje en peso de arcillas peletizadas Nanomax de la empresa Nanocor para obtener nanocompuestos con fracciones del 5, 10 y 15 wt% de arcillas. Como resultado de esta investigación existen mejoras en las propiedades mecánicas de estos nuevos compuestos, por ejemplo la resistencia a la tracción se mejoró entre un 9.6 a 11.8%, el módulo elástico aumentó entre un 38 y 79% respecto a la matriz pura de PP. Sin embargo, su tenacidad disminuyó [4].

De Paiva y Morales al analizar la degradación térmica del material determinaron una mejora de la estabilidad térmica en comparación con la matriz pura para los nanocompuestos con 2.5, 5.0 y 7.5% de arcillas y una disminución de la estabilidad térmica para los compuestos con 10% de arcillas.

El mismo comportamiento fue observado para muestras en las que se adiciona compatibilizante [7].

En el Ecuador no se han realizado estudios similares en los que se incorporen arcillas montmorilloníticas dentro de matrices poliméricas. Por ello, en el presente trabajo se estudia el efecto de la inclusión de nanoarcillas montmorilloníticas en una matriz de PP, en forma de polvo y de masterbatch. Se evaluó el efecto de la variación de la carga de arcillas y de la relación de arcilla–compatibilizante sobre las propiedades mecánicas. Además debido a que los polímeros nanocompuestos con capas de silicatos son los principales candidatos para aplicaciones automotrices y de empaque debido a sus propiedades mejoradas, se realizó la optimización del prototipo de una bandeja portabatería disponible en el mercado. Esta optimización consistió en la reducción de espesores y la modificación de la geometría del prototipo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Debido a la naturaleza hidrofílica de las arcillas en polvo fue necesario secarlas en una estufa Venticell 404 antes del proceso de extrusión. Esta estufa tiene una capacidad de 404 litros y permite la temperatura desde la ambiental hasta 250°C. El procesamiento de los materiales se realizó en una extrusora de doble tornillo Coperion ZSK18ML, en la cual los tornillos se encuentran divididos en 7 zonas y existe una doble alimentación. Se empleó una inyectora Milacron MT55 para la obtención de probetas para ensayos de tracción, flexión e impacto. Para la evaluación mecánica se utilizó una máquina universal de ensayos H25KS Tinius Olsen y una máquina de ensayos de impacto Tinius Olsen IT504. La caracterización termogravimétrica se realizó en un analizador termogravimétrico (TGA) Q500 de TA Instruments.

Para obtener los compuestos poliméricos se utilizó como matriz polipropileno homopolímero de la marca Petroquim y como refuerzo arcillas montmorilloníticas en forma de masterbatch de la marca Nanocor. Estas arcillas tienen un contenido de 50 wt% de arcilla, 25 wt% de polipropileno y 25 wt% de polipropileno maleizado (PP-g-MA). También se usaron arcillas montmorilloníticas en polvo, con un contenido de arcilla del 100 wt%. Como compatibilizante se usó polipropileno maleizado (PP-g-MA) con una concentración de 1.4% de anhídrido maléico fabricado por Ningbo Wecreat Functional Plastics. Este compatibilizante tiene un índice de fluidez (evaluado a 190°C) de 80 a 90 g/10 min y una temperatura de fusión de 150°C.

2.2 Métodos

Se realizaron ensayos preliminares para evaluar los parámetros de procesamiento del polipropileno por extrusión

e inyección, la temperatura y el tiempo de secado de las arcillas en polvo y el tipo de procedimiento seguido para la obtención de los nanocompuestos.

2.2.1. Obtención de probetas

Para determinar los parámetros de extrusión se utilizó un perfil de temperaturas inicial de 165, 170, 175, 175, 180, 185 y 190°C y una velocidad del tornillo igual a 150 rpm. Estos parámetros se establecieron tomando como referencia el estudio realizado por Da Cunha [6]. Para establecer los parámetros de inyección se utilizó como referencia la norma ASTM D4101, la cual sugiere mantener un rango de temperaturas en el barril entre 200 y 205°C y una temperatura de inyección igual a 210°C.

Una vez definidos los parámetros de extrusión e inyección, se determinó la temperatura y tiempo de secado de las arcillas en polvo con el objeto de reducir su humedad a valores cercanos al 1%. De esta forma se evitaron los problemas asociados con la generación de burbujas durante el procesamiento. De acuerdo con Chafidz y Mohamad, para reducir la humedad en las arcillas se requiere un proceso de calentamiento a 55°C durante 24 horas [4]. Por ello, las arcillas fueron colocadas dentro de la estufa en estas condiciones.

Para la fabricación de los nanocompuestos se definieron dos procedimientos: I y EI. El procedimiento I permite obtener el nanocompuesto reforzado con masterbatch de arcillas mediante inyección, mientras que el procedimiento EI fue utilizado para obtener el nanocompuesto reforzado con arcillas en polvo mediante extrusión e inyección

Se consideraron porcentajes de 3, 5 y 7 wt% de nanoarcillas y 1.5, 2.5 y 3.5 wt% de polipropileno maleizado (PP-g-MA). Los porcentajes de arcillas usadas para este estudio se establecieron de acuerdo a las especificaciones citadas por empresa fabricante Nanocor.

Finalmente, se modificó la cantidad de compatibilizante PP g MA para evaluar la influencia que tiene sobre las propiedades mecánicas. La cantidad de compatibilizante según Tavares et al. [11] puede estar máximo en una relación de PP-g-MA/arcillas de 3:1, pero en estudios realizados por Nayak, Mohanty y Samal se tienen buenas propiedades mecánicas con otras relaciones como son 1:2 ó 1:1 [9]. De acuerdo con esto se obtuvieron nanocompuestos con una relación de PP-g-MA/arcillas igual a 1:1 y 2:1.

2.2.2. Caracterización mecánica

Las probetas fabricadas de material puro y de nanocompuestos fueron sometidas a ensayos mecánicos de tracción, flexión e impacto bajo las normas ASTM D638, ASTM D7264 y ASTM D256, respectivamente.

2.2.3. Caracterización térmica

Los ensayos termogravimétricos se realizaron en un rango de temperatura de 25 a 600°C y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2.4. Fabricación y caracterización del prototipo

Se seleccionó un prototipo desde la perspectiva de la fabricación y montaje del elemento que se va a construir. El diseño y desarrollo del producto se llevaron a cabo desde tres puntos de vista: El del producto, abarca la fabricación y los costos del recurso tratado. El de los recursos humanos, profesionales que toman las tareas de asesoramiento para el inicio y manejo del proyecto. Y el de los materiales, basada en tecnologías de información, modelado 3D, herramientas de cálculo y simulación. Uno de los enfoques del diseño es fabricar productos de buena calidad a un menor costo. Otro enfoque es el dado a cumplir con requerimientos condicionados por el entorno [10].

Así, se seleccionó como prototipo una bandeja portabatería, la cual se fabricó en una inyectora WELTEC 160 F2 de 160 toneladas con sistema de refrigeración en las instalaciones de una empresa especializada en inyección plástica. Las temperaturas usadas en el pie de la tolva, zona 5, zona 4, zona 3, zona 2, zona 1 y en la boquilla fueron de 35, 200, 220, 220, 220 y 240°C respectivamente. La presión de inyección fue de 70 bares. Cabe indicar que a pesar de que los parámetros de inyección utilizados en la fabricación del prototipo no son idénticos a los usados para la fabricación de las probetas son bastante similares. El prototipo se caracterizó mecánica y termomecánicamente. Para la caracterización mecánica se extrajeron probetas de tracción y flexión usando una caladora. Las medidas de las probetas cumplieron con la norma ASTM correspondiente. Además se realizó un ensayo de carga puntual en el centro de la bandeja para simular su funcionamiento. Para el ensayo termomecánico se extrajo una muestra de menos de 1 g. Cabe indicar que los ensayos se realizaron en bandejas de PP puro y de nanocompuestos para obtener datos comparativos.

2.2.5. Optimización del prototipo

La simulación de los modelos se realizó en el programa ANSYS 14.5.7. [3] El análisis de elemento finito (FEA) permite manejar geometrías arbitrarias. Las típicas etapas de un análisis de elemento finito para esfuerzos se describen en la Fig. 1.

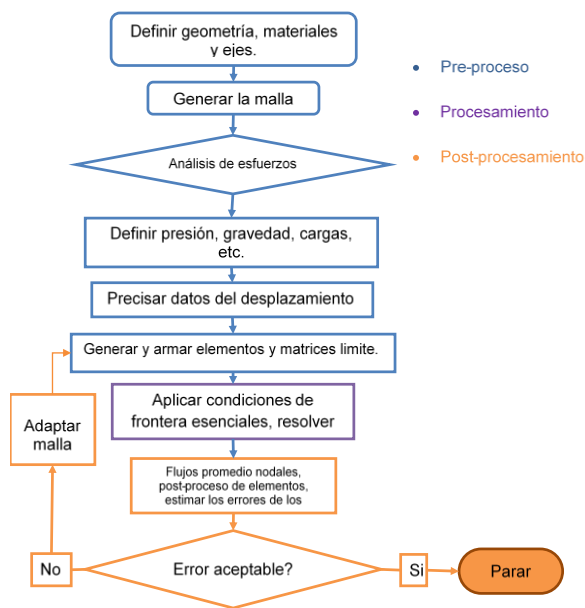


Figura 1. Proceso de simulación.

En el pre-procesamiento se introdujeron los parámetros necesarios para realizar la simulación del modelo: condiciones de frontera (condiciones específicas del problema como la condición de carga y los apoyos), propiedades del material, geometría. Todo esto para evaluar las teorías de falla seleccionadas. Cabe señalar que las propiedades del material empleadas en la simulación fueron las obtenidas en los ensayos a tracción e impacto.

En el procesamiento el programa calculó los esfuerzos, deformaciones y factores de seguridad acorde a las teorías de falla seleccionadas en el pre-proceso.

En el post procesamiento se interpretaron los datos proporcionados por el procesamiento del modelo valorando el error de aproximación y determinando si está dentro de límites aceptables, para evaluar el comportamiento del material. Dentro de la etapa del post-procesamiento se comparó el prototipo disponible en el mercado con PP vs. los materiales nanocompuestos obtenidos. Esto se hizo bajo idénticas condiciones de frontera. Con la mejora de propiedades del material se realizó la optimización del prototipo. Dicha optimización consistió en igualar los esfuerzos máximos de las diversas geometrías. Se planteó la reducción del espesor hasta que el factor de seguridad de la geometría con reducción de espesor se iguala al del modelo original (geometría de la bandeja portabatería disponible en el mercado hecha de PP) buscando un comportamiento similar en los modelos simulados. Por otra parte, se buscó reducir aún más el peso de los modelos. Dicha reducción se logró colocando nervaduras en la bandeja. Las nervaduras transfieren las fuerzas desde la parte intermedia hasta el borde de la bandeja. Con la nueva geometría se calculó los factores de seguridad de los esfuerzos máximos equivalentes, estos factores fueron comparados con los de la bandeja

original hasta encontrar el mínimo espesor que iguale dichos factores.

La asignación de apoyos y soportes al modelo, así como las condiciones de borde se observan en las Figs. 2 y 3, respectivamente.

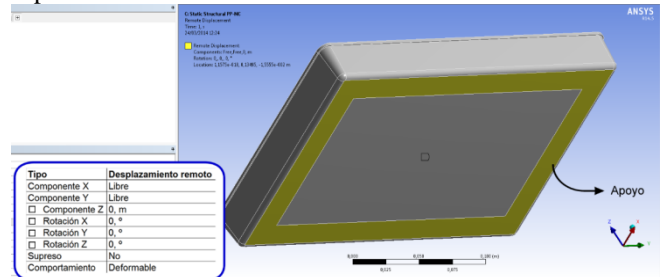


Figura 2. Asignación de apoyos al modelo.

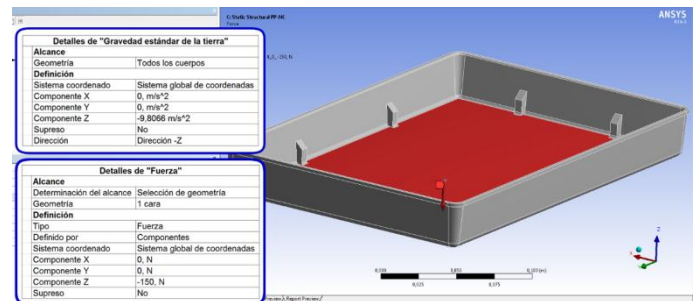


Figura 3. Asignación de cargas al modelo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización mecánica

3.1.1. Ensayos de tracción

En la Tabla 1 se muestran los resultados promedio y el coeficiente de variación de las propiedades, determinados a partir de los ensayos de tracción realizados a los diferentes compuestos a los que no se modificó la cantidad de compatibilizante. Se presentan las resistencias obtenidas, los módulos de elasticidad, y las deformaciones evaluadas en el esfuerzo máximo y en la caída del esfuerzo. La identificación de cada nanocompuesto está dada por la matriz PP acompañada por el porcentaje de refuerzo y se coloca las siglas I o EI dependiendo del tipo de procedimiento seguido.

Tabla 1. Resultados de los ensayos a tracción de los nanocompuestos obtenidos sin variar la cantidad de compatibilizante.

Id.	Resistencia a la tracción		Def. @ esfuerzo máximo		Módulo de elasticidad		Def. @ caída del esfuerzo	
	MPa	CV [%]	%	CV [%]	MPa	CV [%]	%	CV [%]
PP	31	6	12	5	1164	9	37	5
PP3I*	31	3	12	3	1064	5	30	9
PP5I*	32	4	10	4	1876	6	38	9
PP7I*	31	4	10	6	1087	6	24	6
PP3EI	32	2	9	5	1820	4	35	5
PP5EI	32	3	9	4	1847	3	37	7
PP7EI	34	3	7	7	1859	5	33	9

* Presencia de compatibilizante en relación 2:1 con respecto a la arcilla

La caída del esfuerzo es el punto en el cual existe un descenso brusco de la resistencia del material, su evaluación es importante porque después de este punto el esfuerzo permanece casi constante hasta llegar a su rotura, como se puede observar en la Fig. 2.

Los compuestos con mayor resistencia a la tracción fueron los reforzados con arcillas en polvo. Las curvas de esfuerzo vs. porcentaje de deformación de estos materiales se muestran en la Fig. 2.

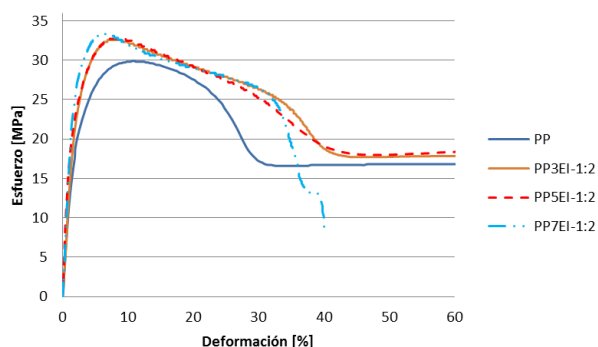


Figura 2. Esfuerzo vs. porcentaje de deformación del PP, PP3EI, PP5EI y PP7EI.

Los nanocompuestos reforzados con 3 wt% de arcilla en polvo mostraron un aumento de la resistencia a la tracción del orden del 4%. Los materiales reforzados con 5 wt% mostraron un aumento del 4% y los reforzados con 7 wt% un aumento del 9%. Los compuestos reforzados con masterbatch de arcillas no mostraron diferencias significativas en comparación con el PP puro. Respecto al módulo de elasticidad, se observó que los materiales reforzados con la arcilla en polvo, con porcentajes del 3, 5 y 7 wt% presentan mejoras del 56, 59 y 60% en comparación con la matriz pura, respectivamente. Sin embargo, dichos nanocompuestos mostraron deformaciones ligeramente menores a la matriz.

Al comparar los resultados del ensayo de tracción de los nanocompuestos obtenidos en el presente estudio con los obtenidos por Ataefard y Moradian [2] y Liu con Wu se obtienen los gráficos de las Fig. 3 y 4.

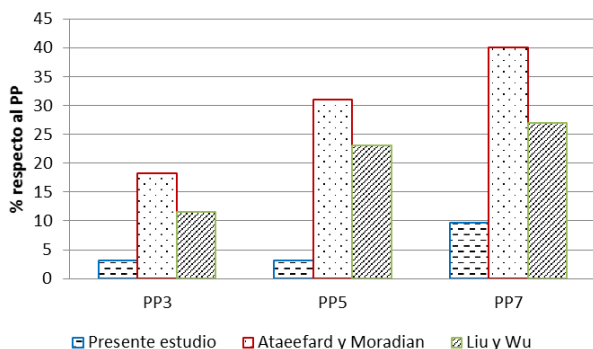


Figura 3. Comparación de la resistencia a la tracción de los nanocompuestos obtenidos en este estudio con los de otros autores

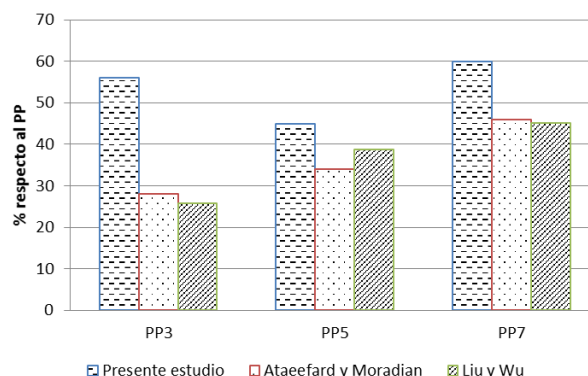


Figura 4. Comparación del módulo de elasticidad de los nanocompuestos obtenidos en este estudio con los de otros autores.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Fig. 3 se observa que el aumento de la resistencia a la tracción del nanocompuesto obtenido en este estudio respecto a la matriz de polipropileno es inferior al presentado por Ataefard y Liu. Sin embargo, al comparar los valores del incremento del módulo de elasticidad se obtienen valores mayores que los obtenidos por Ataefard y Moradian como se observa en la Fig. 6. La variación en la resistencia a la tracción y en el módulo se debe a que Ataefard y Moradian usaron polipropileno maleizado con mayor índice de fluidez (470 g/10 min). Este mayor índice de fluidez hace que mejore la interfaz de las nanoarcillas con la matriz, produciendo una mayor resistencia y un módulo de elasticidad relativamente alto. En cuanto al estudio realizado por Liu y Wu la mejora en la intercalación de las arcillas también produce una mejor interfaz que hace que se obtenga resultados similares a los mostrados por Ataefard y Moradian.

3.1.2. Ensayos de flexión

En la Tabla 2 se muestran los resultados y los coeficientes de variación del ensayo de flexión a tres puntos para los diferentes nanocompuestos obtenidos. Se presentan las resistencias a la flexión, los módulos tangenciales a la flexión, las deformaciones evaluadas en el esfuerzo máximo y las deformaciones máximas.

Tabla 2. Resultados de los ensayos a flexión de los nanocompuestos obtenidos sin variar la cantidad de compatibilizante.

Id.	Resistencia a la flexión		Def. @ esfuerzo máximo		Módulo de elasticidad tangente		Def. máxima	
	MPa	CV [%]	%	CV [%]	MPa	CV [%]	%	CV [%]
PP	34	9	8	3	1053	8	13	1
PP3I*	36	5	8	4	1060	6	13	2
PP5I*	37	8	8	4	1183	5	13	1
PP7I*	38	6	8	4	1213	4	13	2
PP3EI	41	3	7	3	1306	4	13	1
PP5EI	48	3	7	4	1651	4	13	1
PP7EI	50	4	8	5	1736	2	13	0

Al igual que en el ensayo de tracción, los nanocompuestos reforzados con arcillas en polvo mostraron mejores propiedades que los materiales compuestos reforzados con masterbatch. Los materiales compuestos reforzados con 3, 5 y 7 wt% de arcillas en polvo exhibieron mejoras en cuanto a la resistencia a la flexión en 19, 40 y 46%, respectivamente. En los materiales compuestos reforzados de masterbatch de arcillas, donde el porcentaje de arcilla corresponde a 3, 5 y 7 wt%, se observaron mejoras de la resistencia a la flexión del 5, 6 y 11%, respectivamente.

Para el caso del módulo de elasticidad tangente a la flexión también se observaron mejores propiedades en los nanocompuestos obtenidos a partir 3, 5 y 7 wt% de arcillas en polvo correspondientes al 24, 57 y 65%, respectivamente. En lo que se refiere a las deformaciones no se observaron variaciones significativas.

En las Fig. 5 y 6 se muestra la comparación de los resultados de la resistencia a la flexión de los nanocompuestos obtenidos en este estudio con los evaluados por Ziaei y Danesh, así como también de Ding y otros [15].

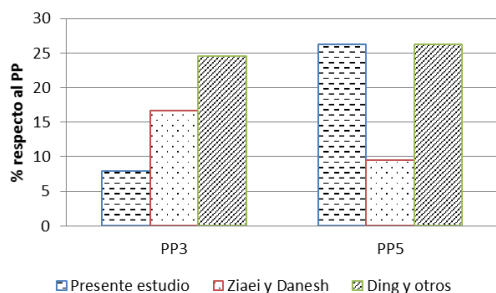


Figura 5. Comparación de la resistencia a la flexión de los nanocompuestos obtenidos en este estudio con los de otros autores.

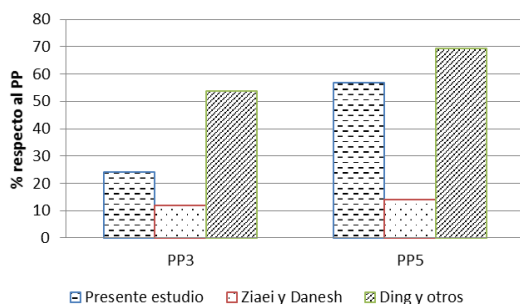


Figura 6. Comparación del módulo tangente a la flexión de los nanocompuestos obtenidos en este estudio con los otros autores

Al comparar los valores del módulo de elasticidad del nanocompuesto obtenido en este estudio respecto al polipropileno se obtienen valores mayores que los obtenidos por Ziaei y Danesh como se observa en la Figura 8. Las diferencias en las propiedades mecánicas entre los dos estudios se deben al índice de fluidez del compatibilizante. Ziaei y Danesh utilizaron polipropileno maleizado de menor índice de fluidez que el utilizado en el presente estudio (70

g/10 min). En cuanto al estudio realizado por Ding y otros, se tiene un mayor aumento debido a que Ding utilizó un PP más rígido (1300 MPa) que el utilizado en el presente estudio (1053 MPa). Sin embargo, se observa una tendencia similar.

3.1.3. Ensayos de impacto

En la Tabla 3 se muestran los resultados de la resistencia al impacto de los compuestos obtenidos sin variación de la cantidad de compatibilizante con sus respectivos coeficientes de variación y los resultados de dureza y densidad.

Tabla 3. Resistencia al impacto, dureza y densidad de los nanocompuestos obtenidos sin variar la cantidad de compatibilizante.

Id.	Resistencia a la flexión		Def. @ esfuerzo máximo		Módulo de elasticidad tangente		Def. máxima	
	MPa	CV [%]	%	CV [%]	MPa	CV [%]	%	CV [%]
PP	34	9	8	3	1053	8	13	1
PP3I*	36	5	8	4	1060	6	13	2
PP5I*	37	8	8	4	1183	5	13	1
PP7I*	38	6	8	4	1213	4	13	2
PP3EI	41	3	7	3	1306	4	13	1
PP5EI	48	3	7	4	1651	4	13	1
PP7EI	50	4	8	5	1736	2	13	0

De acuerdo a los resultados expuestos en la Tabla 3, la resistencia al impacto de los compuestos obtenidos disminuye alrededor del 50%, con excepción de las formulaciones PP5I y PP3EI, en las cuales la resistencia disminuye el 7 y 19%, respectivamente. Para el caso de la dureza y densidad se ven algunos aumentos que se pueden considerar despreciables y no influirían en las aplicaciones que se den a este tipo de material.

En todos los ensayos realizados a los compuestos obtenidos se observó que el coeficiente de variación es menor al 10%, lo cual indica una confiabilidad en los resultados promedio obtenidos así como su reproducibilidad.

3.1.4. Influencia de la cantidad de PP-g-MA en las propiedades mecánicas

Para determinar la influencia de la cantidad de compatibilizante PP g MA en el nanocompuesto se utilizó nanoarcilla en polvo con relaciones de PP g MA/arcilla de 1:1 y de 2:1 que fueron comparadas con la primera composición del nanocompuesto obtenida con una relación 1:2.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de los ensayos de tracción realizados a los compuestos en los cuales se modificó la cantidad de compatibilizante. Se presentan las resistencias obtenidas, los módulos de elasticidad, y las deformaciones evaluadas en el punto de esfuerzo máximo y en la caída del esfuerzo.

Tabla 4. Resultados de los ensayos a tracción de los nanocompuestos obtenidos al variar la cantidad de compatibilizante.

Id.	Resistencia a la tracción		Def. @ esfuerzo máximo		Módulo de elasticidad		Def. @ caída del esfuerzo	
	MPa	CV [%]	%	CV [%]	MPa	CV [%]	%	CV [%]
PP3EI-1:2	32	2	9	5	1820	4	35	5
PP3EI-1:1	32	1	11	6	1623	9	34	6
PP3EI-2:1	32	2	10	7	1934	9	33	9
PP5EI-1:2	32	3	9	4	1847	3	37	7
PP5EI-1:1	33	1	9	7	1724	9	28	4
PP5EI-2:1	36	5	8	1	1842	9	27	9
PP7EI-1:2	34	3	7	7	1859	5	33	9
PP7EI-1:1	35	4	10	3	1792	4	26	8
PP7EI-2:1	33	3	10	2	1722	4	26	5

Al aumentar la cantidad de compatibilizante en los nanocompuestos no se observan diferencias significativas en la resistencia a la tracción, con excepción del reforzado con 5 wt% de arcillas y con una relación de 2:1 que presenta mejoras del 9%. En lo que se refiere al módulo de elasticidad no se observa una tendencia marcada. Cabe destacar que las deformaciones de los materiales a los que se incrementó la cantidad de PP g MA se redujeron en un rango de 20 a 50%.

En la Tabla 5 se muestran los resultados del ensayo de flexión a tres puntos para los diferentes nanocompuestos obtenidos al variar la cantidad de compatibilizante. Se presentan las resistencias a la flexión, los módulos tangenciales a la flexión, las deformaciones evaluadas en el esfuerzo máximo y las deformaciones máximas. Al igual que en el ensayo de tracción junto a cada valor se indican los coeficientes de variación en porcentaje.

Tabla 5. Resultados de los ensayos a flexión de los nanocompuestos obtenidos al variar la cantidad de compatibilizante.

Id.	Resistencia a la flexión		Def. @ esfuerzo máximo		Módulo de elasticidad tangente		Def. máxima	
	MPa	CV [%]	%	CV [%]	MPa	CV [%]	%	CV [%]
PP3EI-1:2	41	3	7	3	1306	4	13	1
PP3EI-1:1	41	4	8	5	1289	6	14	0
PP3EI-2:1	41	4	8	3	1327	4	14	0
PP5EI-1:2	48	3	7	4	1651	4	13	1
PP5EI-1:1	42	6	8	6	1334	9	13	1
PP5EI-2:1	49	7	8	6	1574	8	14	1
PP7EI-1:1	50	4	8	5	1736	2	13	0
PP7EI-1:1	47	7	8	7	1636	8	13	1
PP7EI-2:1	53	6	8	4	1864	7	14	1

La resistencia a la flexión de los nanocompuestos con relación 1:1 disminuye en un 13 y 6% para los reforzados con 5 y 7% de arcillas, respectivamente. Para los reforzados con 3% se identifican resultados similares. En los compuestos con relación 2:1 se observan mejoras del 2 y 6% para los reforzados con 5 y 7% de arcillas, respectivamente. Mientras en los reforzados con 3% no se muestran diferencias. Una tendencia similar se observa con los módulos de elasticidad.

Las deformaciones obtenidas en todos los casos son similares.

En la Tabla 6 se muestran los resultados del ensayo de impacto en donde se indica la resistencia al impacto para las composiciones en las que se varió la cantidad de compatibilizante con sus respectivos coeficientes de variación.

Tabla 6. Resistencia al impacto, dureza y densidad de los nanocompuestos obtenidos al variar la cantidad de compatibilizante.

Id.	Resistencia al impacto	
	J/m	CV [%]
PP3EI-1:2	347	7
PP3EI-1:1	346	5
PP3EI-2:1	322	7
PP5EI-1:2	213	6
PP5EI-1:1	248	5
PP5EI-2:1	244	4
PP7EI-1:2	227	5
PP7EI-1:1	240	2
PP7EI-2:1	237	1

Al aumentar la cantidad de compatibilizante se observan mejoras en las propiedades a impacto para los nanocompuestos reforzados con 5 y 7% de arcillas. Las composiciones PP5EI 1:1 y PP5EI-2:1 muestran mejoras del 16 y 15% en comparación con los nanocompuestos con relación PP g MA:arcillas de 1:2. Mientras que las composiciones PP7EI-1:1 y PP7EI-2:1 tienen mejoras del 6 y 4%, respectivamente.

3.2. Análisis termogravimétrico

En la Tabla 7 se muestran los resultados del análisis termogravimétrico realizado a los nanocompuestos sin variar la cantidad de compatibilizante. En esta tabla se indica la temperatura a la que se experimenta una pérdida del 10% del material (T_{0.1}) y la temperatura a la cual se ha perdido el 50% de la masa (T_{0.5}).

Tabla 7. Temperaturas a las que se pierde un 10% y un 50% de masa de los nanocompuestos.

Id.	T _{0.1}	T _{0.5}
	°C	°C
PP	397	449
PP3I*	417	437
PP5I*	428	445
PP7I*	426	442
PP3EI	421	445
PP5EI	425	444
PP7EI	434	453

De acuerdo con los resultados obtenidos se establece que al incrementar el porcentaje de nanoarcillas, la estabilidad térmica del compuesto aumenta de 350 hasta 420°C. De acuerdo con lo identificado por Paiva [7], Hsieh et al. [8] y Zhang y Horrocks [14], los nanocompuestos con arcillas presentan una descomposición brusca, tal como se puede observar en la Fig. 7. Según Hsieh et al. [8] este comportamiento se puede atribuir a la inestabilidad de

determinados cationes que se encuentran presentes en las nanoarcillas.

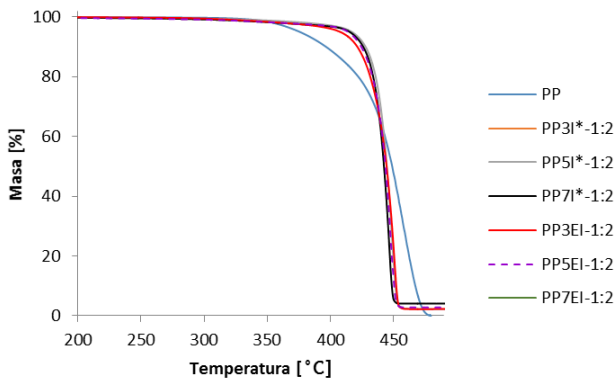


Figura 7. Curvas de análisis termogravimétrico (TGA) de los compuestos obtenidos.

3.3. Fabricación del prototipo

3.3.1. Simulación del prototipo

Como referencia para el estudio se realiza una simulación del prototipo con las dimensiones originales de la bandeja portabatería y PP, y otra reemplazando el material por el nanocompuesto del presente estudio. Como se muestra en la Fig. 10, el comportamiento del material bajo las mismas condiciones de apoyo y carga varía notoriamente.

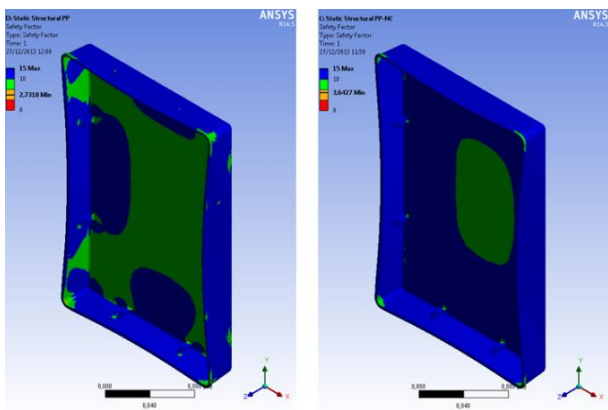


Figura 10. Herramientas de esfuerzo: esfuerzo máximo equivalente. (a) bandeja de PP (b) bandeja de material nanocompuesto.

La variación en la deformación de la bandeja y el Factor de seguridad (F.S.) del esfuerzo máximo equivalente con una carga de 150 N se registran en la Tabla 8. Se calculó el porcentaje de la mejora del comportamiento del material alrededor del 33.3% por lo cual se puede realizar la optimización del prototipo.

Tabla 8. Datos obtenidos de la simulación de la bandeja de PP y de la bandeja de material compuesto.

Espesor	Volumen	Esfuerzo máximo principal	Def. total	F.S. del esfuerzo máximo equivalente
mm	mm ³	MPa	mm	-
2,0 PP	169150,6	11,7	10,24	2,73
2,0 PP-arcilla	169150,6	11,7	7,06	3,64

3.3.2. Reducción de espesores del prototipo

Para la reducción del espesor se tomó en cuenta varias bandejas con distintos espesores. Dichas bandejas tienen las propiedades del nanocompuesto. Se tomó como referencia el espesor inicial y el aumento en el factor de seguridad en el esfuerzo máximo equivalente. Los resultados de las simulaciones a distintos espesores se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Datos obtenidos de la simulación de la bandeja de PP y de la bandeja de material compuesto.

Espesor	Volumen	Esfuerzo máximo principal	Deformación total	F.S. del esfuerzo máximo equivalente
mm	mm ³	MPa	mm	-
1.2	95337	32.7	43.0	1.276
1.3	102677	28.1	34.7	1.52
1.4	111279	23.5	27.5	1.79
1.5	118529	20.5	22.7	2.07
1.6	125784	18.7	18.93	2.26
1.7	131938	17.9	16.20	2.38
2.0	169151	11.7	7.06	3.64
2.0 PP	169151	11.7	10.24	2.73

Haciendo uso de los datos de la Tabla 9 se igualó el F.S. del esfuerzo máximo equivalente al de la bandeja portabatería original. Se obtuvo un comportamiento similar para un espesor de 1.76 mm y material nanocompuesto. Haciendo uso del volumen y la densidad se determinó el peso de los modelos que se registra en la Tabla 10. Como resultado de la reducción del espesor se consiguió una disminución en peso del 14.11% respecto al prototipo original. Esta mejora podría incrementarse al modificar la geometría de la pieza, como se explica a continuación.

Tabla 10. Peso de la bandeja original y la bandeja con reducción del espesor.

Espesor	Material	Volumen	Densidad	Peso
mm	-	mm ³	g/cm ³	g
2,00	PP	169150,6	0,854	144,5
1,76	PP-arcilla	141072,3	0,880	124,1

3.3.3. Modificación de la geometría del prototipo

En la simulación se observaron varias distribuciones de esfuerzo del material solicitado mecánicamente. Se observa que la mayor concentración de esfuerzos se encuentra en las nervaduras ubicadas en la parte inferior de la base, por ello se optó por el uso de refuerzos con nervaduras circulares en las partes cercanas a la base como se muestra en la Fig. 11.

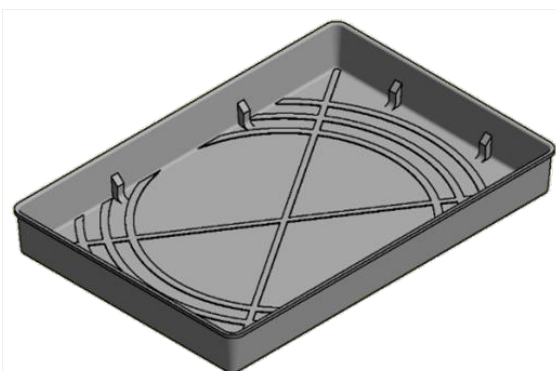


Figura 11. Bandeja portabatería con nervaduras circulares en la base.

Con cambio en la geometría, los espesores utilizados para la simulación son inferiores a los del prototipo original y a los del prototipo con reducción de espesores. Los valores de los espesores de las paredes se presentan en la Tabla 11. Cabe mencionar que las nervaduras llegan al espesor original de la bandeja de portabatería disponible en el mercado.

Tabla 11. Propiedades y resultados de las simulaciones sobre la bandeja portabatería y las bandejas con modificación sobre la geometría.

Nervaduras externas	Volumen	Esfuerzo máximo principal	Deformación total	F.S. del esfuerzo máximo equivalente
	mm ³	MPa	mm	-
1.2	102244	17.8	0.01745	2.42
1.3	108766	17.1	0.01478	2.74
1.4	116538	12.7	0.01234	3.04

Haciendo uso de los datos de la Tabla 11 se igualó el F.S. del esfuerzo máximo equivalente al de la bandeja portabatería original. Se obtuvo un comportamiento similar para un espesor 1.3 mm. Haciendo uso del volumen y la densidad se determinó el peso de los modelos que se registra en la Tabla 12. Como resultado de la modificación de la geometría en una disminución en peso del 33.1% respecto al prototipo original.

Tabla 12. Peso de la bandeja original y la bandeja con modificación sobre la geometría y cambio de material.

Espesor	Material	Volumen	Densidad	Peso
mm	-	mm ³	g/cm ³	g
2.00	PP	169151	0.854	144.5
1.76	PP-arcilla	109866	0.880	96.7

3.3.4. Costo del prototipo

Para evaluar los costos del prototipo de la bandeja portabatería, se evaluaron los costos de la materia prima, de la inyección y la extrusión. Para realizar la comparación se revisó el modelo original con el material base y la modificación del material, además los modelos optimizados con el cambio de material.

En la Tabla 13 registran los costos de la materia prima. Los datos de costos fueron proporcionados por Brenntag para el

PP, WBV International Limited para el PP g-MA y Nanocor para las nanoarcillas.

Tabla 13. Costo de los materiales

Denominación	Cantidad	Costo por kilo	Costo por gramos
-	kg	USD/kg	USD/g
PP	400	2.20	0.00220
PP-g-MA	200	2.87	0.00287
Arcilla	500	8.00	0.00800

Los costos asociados a la producción del prototipo son las del material, extrusión e inyección. Para la determinación del costo del material se trata la composición de la muestra PP5EI o matriz pura, multiplicada por los costos unitarios presentados en la Tabla 13. El costo de inyección es de 1.25 USD/kg (según lo consultado con Texticom) y el costo de extrusión es de 1.30 USD/kg (promedio del costo internacional según lo indica Hyfluid Technology en su página web). Se extruye la totalidad del material para todos los casos por excepción del PP puro que es únicamente inyectado. El costo de extrusión e inyección se aplican a la cantidad total en gramos del material como se indica en la Tabla 14.

Tabla 14. Costo del prototipo y sus optimizaciones.

Denominación	Peso	Costo material	Costo inyección	Costo extrusión	Costo Total
	g	USD	USD	USD	USD
Bandeja PP	144.5	0.32	0.18	0.00	0.50
Bandeja PP5EI-1:2	144.5	0.36	0.18	0.19	0.73
Bandeja reducción espesores PP5EI-1:2	124.1	0.31	0.16	0.16	0.63
Bandeja modificación geometría PP5EI-1:2	97.2	0.24	0.12	0.13	0.49

Desde el punto de vista de los costos el cambio de material por compuesto resulta poco favorable debido al aumento del 46% producido en los costos generales en comparación a la bandeja portabatería original. La reducción de espesores produce un aumento del 26% del costo general. Sin embargo, al modificar la geometría se tiene una disminución en el costo del orden del 2% en comparación con la bandeja de PP. En la Tabla 15 se comparan los costos de materiales poliméricos en relación a la matriz de polipropileno.

Tabla 15. Costo de materiales poliméricos en relación al PP [12].

Materiales	Siglas	Costo en relación al PP
Polipropileno	PP	1.00
Polietileno de baja densidad	LDPE	1.10
Polietileno de alta densidad	HDPE	1.10
Policloruro de vinilo	uPVC	1.30
Poliestireno	PS	1.40
Caucho estireno-butadieno	SBR	1.50
PP5EI-1:2		1.72
Estireno acrilonitrilo	SAN	1.80
Polimetilmetacrilato	PMMA	2.40
Acrilonitrilo butadieno estireno	ABS	3.40
Polyamida 6	PA6	3.75

4. CONCLUSIONES

Los nanocompuestos reforzados con arcillas en polvo presentan mejores propiedades que los materiales reforzados con masterbatch de arcillas. Además, estos nanocompuestos pueden ser inyectados directamente sin necesidad de un proceso de extrusión previo.

Los nanocompuestos que muestran la mejor combinación de propiedades mecánicas y mayor estabilidad térmica fueron los reforzados con 5 wt% de arcillas en polvo y con una relación de PP-g-MA:arcillas de 1:2. Estos compuestos tuvieron incrementos del 4% en la resistencia a la tracción y 45% en el módulo de elasticidad, 40% en la resistencia a la flexión y 57% en el módulo tangencial a la flexión. No obstante, presentan reducción del 50% en la resistencia al impacto.

Al aumentar la cantidad de compatibilizante se mejoran las propiedades de impacto en comparación con los nanocompuestos que tienen una relación PP-g-MA/arcillas de 1:2, no obstante, estas propiedades todavía muestran una disminución del orden del 44% en comparación con la matriz pura.

Al incrementar la cantidad de nanoarcillas en el compuesto obtenido, la estabilidad térmica del compuesto aumenta de 350 hasta 420°C. Sin embargo, se observa que a temperaturas superiores a 420°C existe una descomposición brusca debido a la inestabilidad de ciertos cationes que se encuentran presentes de las nanoarcillas.

Dentro del estudio de la primera optimización en donde sólo se redujeron los espesores, se obtuvo que se igualaban los factores de seguridad de la bandeja de PP con la de nanocompuesto cuando esta última tenía un espesor 1.76 mm. Esto representa una reducción del 14% el peso de la bandeja en comparación con su similar de PP.

En la segunda optimización en donde se aumentaron nervaduras a la bandeja se redujo el espesor hasta 1.3 mm. Esto representa una reducción del 33% del peso de la bandeja original disponible en el mercado.

Es importante la reducción del peso en las partes automotrices ya que esto se transforma en una mayor eficiencia del vehículo.

El costo del material PP5EI-1:2 es superior al de la matriz polimérica pura, debido a la inclusión de las arcillas, como refuerzo, en el proceso de extrusión. Sin embargo, al optimizar la geometría del prototipo se obtuvo una mejora de las propiedades y una reducción del costo del elemento automotriz de estudio.

REFERENCIAS

- [1] S. Advani. "Processing and Properties of Nanocomposites" World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Ann Arbor, 2007.
- [2] M. Ataefard y S. Moradian, (2011, Mayo) "Polypropylene/organoclay nanocomposites: Effects of clay content properties", Polymer-Plastics Technology and Engineering, Volume 50, Issue 7, pp.732-739.
- [3] ANSYS, "ANSYS Mechanical User's Guide," 2013.
- [4] A. Chafidz y A. Mohammad, (2011, Septiembre) "Morphological, thermal, rheological, and mechanical properties of polypropylene-nanoclay composites prepared from masterbatch in a twin screw extruder", Journal of Materials Science, Volume 46, Issue 18, pp 6075-6086.
- [5] C. Cury et al., (2009, Marzo) "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities", Materials Research, vol.12, No.1.
- [6] T.. Da Cunha, "Produção e caracterização de nanocompósitos de polipropileno, poli (estireno-butadieno-estireno) e Montmorilonita", Quím. Ind. Thesis, Porto Alegre, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- [7] L. De Paiva y A. Morales. "Estudo das propriedades de nanocompósitos de polipropileno/polipropileno grafitizado com anidrido maleico e montmorilonita organofílica", M.Sc. Thesis, Campinas, Brasil: Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [8] A. Hsieh et al., (2004, Mayo) "Mechanical response and rheological properties of polycarbonate layered-silicate nanocomposites", Polymer Engineering and Science, 2004. vol.44, No.5, pp. 825-837.
- [9] S. Nayak, S. Mohanty y S. Samal, (2009, Agosto) "Effect of clay types on the mechanical, dynamic mechanical and morphological properties of polypropylene nanocomposites", Polymer-Plastics Technology and Engineering, vol. 48, issue 9, pp. 976-988.
- [10] C. Riba, "Diseño concurrente". 1ra Ed., Barcelona, Edicions de la Universitat de Catalunya, 2002, pp. 45-46.
- [11] A. Tavares et al., "Filmes de polipropileno/argila organofílica-influência do tipo de argila na morfologia e propriedades mecânicas", Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012.
- [12] Universidad de Oviedo. Selección de termoplásticos. Universidad de Oviedo. Available: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion4.SeleccionTERMOPLASTICOS.pdf>. 1998
- [13] L.A. Utracki, "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", Shawbury: Rapra Technology, 2004, pp. 27-30.
- [14] S. Zhang, y A.R. Horrocks, (2003, Octubre) "A review of flame retardant polypropylene fibres", Progress in Polymer Science, vol. 28, No. 11, pp. 1517-1538.
- [15] H. Ziaei y M. Danesh, "Evaluation of mechanical and morphological behavior of polypropylene/wood fiber nanocomposite prepared by melts compounding", International Conference on Nanotechnology and Biosensors, 2010.