

PROYECTO FINAL

# Distribución de propiedades mecánicas en piezas inyectadas de nanocompuestos de polipropileno

María Florencia Brun

Director: Dra. Patricia Frontini

Co-director: Dra. Valeria Pettarin

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

FACULTAD DE INGENIERÍA

JUNIO 2010



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
1.1. Características del polipropileno	4
1.2. Estructura de los silicatos en capas	6
1.3. Nanocompuestos polímero-organoarcilla	7
1.4. Moldeo por inyección	9
1.4.1. Morfología skin-core del PP homopolímero	10
1.4.2. Línea de soldadura	12
1.5. Referencias	13
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>15</b>
2.1. Objetivo general	15
2.2. Objetivos particulares	15
<b>3. MATERIALES</b>	<b>16</b>
<b>4. SINGULARIDADES GEOMÉTRICAS</b>	<b>20</b>
<b>5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL</b>	<b>24</b>
5.1. Calorimetría diferencial de barrido	24
5.2. Microscopía de luz polarizada	24
5.3. Difracción de rayos X	24
5.4. Microscopía electrónica de transmisión	27
<b>6. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO MECÁNICO</b>	<b>28</b>
6.1. Caracterización mecánica estática convencional	28
6.1.1. Descripción del ensayo y equipamiento	28
6.1.2. Toma de muestras y dimensiones para tracción	30
6.2. Caracterización mecánica al impacto	30
6.2.1. Descripción del ensayo y equipamiento	30
6.2.2. Impacto de cajas: toma de muestras	32

6.3.	Caracterización mecánica a la fractura	33
6.3.1.	Descripción del ensayo y equipamiento	33
6.3.2.	Toma de muestras y dimensiones para fractura	35
<b>7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>37</b>
<hr/>		
7.1.	MICROESTRUCTURA	37
7.1.1.	Calorimetría diferencial de barrido	37
7.1.2.	Microscopía de luz polarizada	38
7.1.3.	Difracción de rayos X	41
7.1.4.	Microscopía electrónica de transmisión	43
7.2.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	47
7.2.1.	Caracterización mecánica estática convencional	47
7.2.2.	Caracterización mecánica al impacto	50
7.2.2.1.	Impacto cajas	50
7.2.2.2.	Impacto discos	58
7.2.3.	Caracterización mecánica a la fractura	62
<b>8. SUMARIO Y CONCLUSIONES</b>		<b>75</b>
<hr/>		
8.1.	Análisis microestructural	75
8.2.	Comportamiento mecánico en tracción	75
8.3.	Comportamiento mecánico al impacto	76
8.4.	Comportamiento mecánico a la fractura	77
<b>Referencias</b>		<b>79</b>
<b>9. APÉNDICE</b>		<b>81</b>
<hr/>		
9.1.	Curvas impacto cajas	81
9.2.	Curvas carga-desplazamiento para especímenes de fractura DENT	83
9.3.	Ficha técnica Nanomax®-PP P-802	86

# 1. INTRODUCCIÓN

---

Los polímeros en base a propileno (homo y copolímeros) procesados por inyección son ampliamente utilizados en aplicaciones tecnológicas como en la industria automotriz, en la producción de componentes eléctricos y electrónicos, y en la fabricación de envases. Esto se debe a la gran versatilidad de estos materiales dada por las cualidades que presentan: amplia ventana de procesamiento, baja densidad, buena resistencia química, resistencia a la fisuración combinada ambiente-tensiones, singular habilidad para formar bisagras integrales, coloreabilidad en línea, y bajo costo. Sin embargo, su potencialidad se ve limitada principalmente por sus pobres propiedades mecánicas globales: baja resistencia a la tracción y al impacto, contracción anisotrópica, tendencia a alabearse, líneas de soldadura débiles y marcas de llenado visibles [1].

Existe un gran interés tecnológico en salvar las dificultades anteriormente mencionadas de modo de extender las aplicaciones tecnológicas del polipropileno a aquellas que requieran mayores cualidades estructurales.

El creciente empleo de los plásticos en numerosas aplicaciones industriales ha generado intentos constantes de mejorar sus propiedades. Muchas veces la mejora se logra a través de la introducción de una fase de otro material en la matriz polimérica [2].

Una posibilidad para mejorar las propiedades funcionales y estructurales del polipropileno es producir nanocompuestos mediante la modificación del polímero con pequeñas cantidades de organoarcillas por mezclado en fundido [Zhang y col., 2004; Lee y col., 2005; Ding y col., 2005].

Los nanocompuestos son una nueva clase de materiales compuestos que surgió en las últimas décadas, y consisten en polímeros rellenos con partículas dispersas, de las cuales al menos una dimensión se encuentra en el rango nanométrico [2].

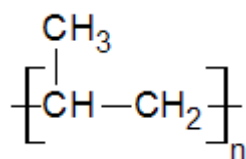
Los nanocompuestos poliméricos han mostrando un potencial prometedor para la aplicación en la industria y han sido de interés creciente en los últimos años debido a que se esperan excepcionales propiedades a bajos contenidos de relleno. Algunos de los ejemplos que pueden mencionarse como rellenos en el orden nanométrico pueden ser: nanofibras como nanotubos de carbono o whiskers de celulosa, nanoplateletas

como silicatos o arcillas en capas y partículas isotrópicas de tamaño nanométrico como sílice o dióxido de titanio. Los nanocompuestos se desarrollaron con los objetivos de mejorar las propiedades mecánicas, tales como resistencia, módulo o tenacidad; reducir la permeabilidad a los gases y mejorar la resistencia química; resistencia a la llama y estabilidad dimensional reduciendo contracciones y ondulamiento, entre otros.

Sin embargo únicamente las nanopartículas bien dispersas y exfoliadas pueden conducir a las mejoras esperadas en las propiedades [3]. Por este motivo, el método de procesamiento influye de manera sustancial en las propiedades obtenidas. En el caso de moldeo por inyección es importante tener en cuenta los parámetros de procesamiento, los cuales determinan el patrón de líneas de flujo en la pieza inyectada y por lo tanto inciden en la dispersión de las nanopartículas. A su vez, previo a cualquier análisis de propiedades mecánicas, es necesario determinar las singularidades geométricas que las piezas en estudio pudieran tener, como pueden ser las líneas de soldadura o los puntos mismos de inyección [1].

### 1.1. CARACTERÍSTICAS DEL POLIPROPILENO

El polipropileno (PP) (figura 1.1) es un termoplástico semicristalino, que se produce polimerizando propileno en presencia de un catalizador estereo específico. Es un producto inerte, totalmente reciclable, su incineración no tiene ningún efecto contaminante, y su tecnología de producción es de bajo impacto ambiental. Esta última constituye una característica atractiva frente a otros materiales alternativos.



**Figura 1.1.** Estructura repetitiva de la macromolécula.

Por la excelente relación entre sus prestaciones y su precio, en muchos casos el polipropileno ha sustituido gradualmente a materiales como el vidrio, los metales o la madera, así como polímeros de amplio uso general (ABS y PVC).

El PP homopolímero se obtiene a partir de la polimerización de propileno puro. Es un polímero lineal, cuya espina dorsal es una cadena de hidrocarburos saturados.



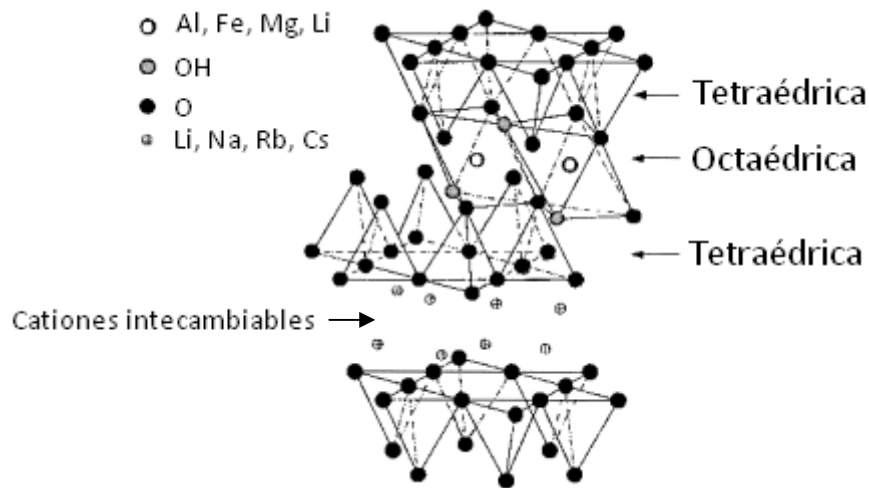
cristalinidad no solo es afectado por las condiciones de enfriamiento sino también por la presencia de distintos aditivos, sobre todo aquellos que actúan como cargas (tanto rellenos como refuerzos). Estos últimos, en determinados porcentajes tienden a incrementar ligeramente el grado de cristalinidad, ya que actúan como nucleantes de dicha cristalinidad, pero si se incrementa el porcentaje de la fase refuerzo, comienza a actuar como una barrera natural para el ordenamiento.

## **1.2. ESTRUCTURA DE LOS SILICATOS EN CAPAS**

Los silicatos en capas comúnmente usados en nanocompuestos pertenecen a la familia estructural conocida como los filosilicatos 2:1. Su red cristalina consiste en capas bidimensionales donde una lámina octaédrica de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o magnesia ( $\text{MgO}$ ) se encuentra unida a dos tetraédricas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) externas por medio de los oxígenos, de modo que estos iones pertenezcan a ambas capas tetraédrica y octaédrica a la vez. El espesor de las capas es de alrededor de un 1 nm y las dimensiones laterales varían de 300 Å hasta varios micrones y aún mayores dependiendo del silicato en particular. Estas capas se organizan para formar pilas con espaciados regulares de Van der Waals. La sustitución isomórfica entre las capas genera cargas negativas que son contrabalanceadas por cationes situados en el espaciado entre capas. Como las fuerzas que mantienen las pilas juntas son relativamente débiles, la intercalación de pequeñas moléculas entre las capas es fácil [2].

Entre los nanorellenos existentes, las arcillas montmorillonita (MMT) son las más comúnmente empleadas para la producción de nanocompuestos. Son silicatos en capas de estructura 2:1. Las partículas de MMT están formadas por capas que tienen una longitud entre 100-1000 nm, un espesor de 1 nm y una relación de aspecto muy alta de entre 10-1000, por lo cual poseen un área superficial muy alta para la intercalación polímero/relleno (figura 1.2). La distancia entre capas varía de 1 a 3 nm. La MMT consiste en aglomerados gruesos de 0.1 mm de diámetro. Los aglomerados están formados por partículas primarias de 1-10  $\mu\text{m}$  de tamaño, las cuales están compuestas por tactoides o pequeños cristales de 0.1-1  $\mu\text{m}$  [6].





**Figura 1.2.** Estructura de los filosilicatos 2:1 [2].

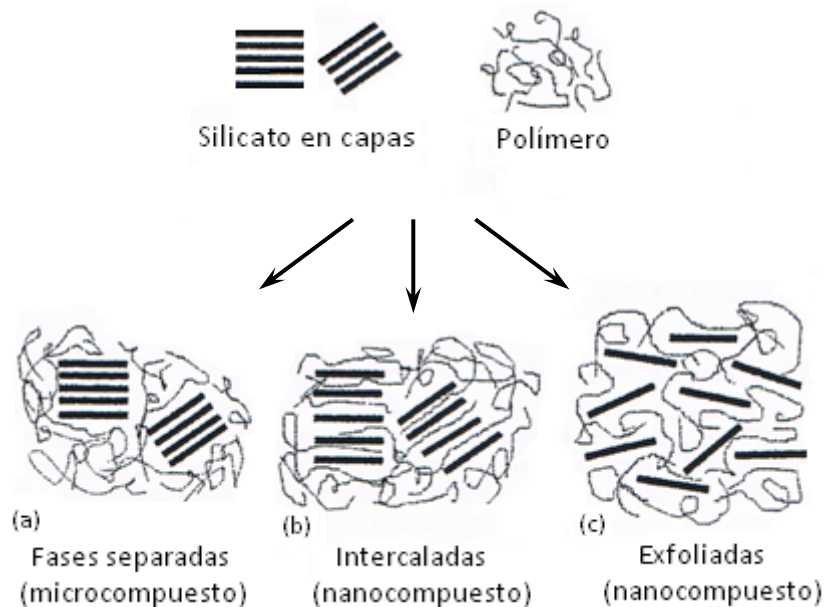
De modo que estos filosilicatos hidrofílicos resulten más organofílicos, los cationes hidratados entre las capas pueden ser intercambiados con surfactantes catiónicos. Al ser la arcilla modificada (organoarcilla) organofílica, su energía superficial es reducida y resulta compatible con polímeros orgánicos [2]. De esta manera se obtiene la intercalación y/o exfoliación del polímero en los espacios entre capas. Además los surfactantes permiten que se adhieran grupos funcionales reactivos ya sea uniendo químicamente las moléculas de polímero a las capas de silicato o proveyendo sitios para la iniciación de polimerización in situ de los monómeros apropiados. Cuando esta modificación se realiza partiendo de una solución acuosa, el proceso de intercalación conduce a una arcilla hinchada con una distancia entre capas de entre 1-4 nm. El agua es removida sin causar un descenso en el espesor del espaciado entre capas. De esta manera, las moléculas de polímero pueden ingresar entre las capas, resultando en arcillas exfoliadas, conduciendo a la producción de nanocompuestos [6].

### 1.3. NANOCOMPUESTOS POLÍMERO-ORGANOARCILLA

Muchos autores proclaman en la literatura que una posibilidad de disminuir las desventajas que presenta el polipropileno es producir nanocompuestos mediante modificación del polímero con organoarcillas por mezclado en fundido [7, 8, 9]. Las mejoras en las propiedades citadas en la bibliografía 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 [10, 11, 12].

Actualmente las técnicas de producción de nanocompuestos más conocidas se dividen en tres categorías principales: a través de polimerización del monómero desde las superficies de la arcilla la cual es intercalada en el medio de polimerización, mediante mezclado en fundido donde el polímero y la arcilla modificada son mezclados usando extrusoras, o mediante el empleo de un solvente en el cual el polímero es soluble en la arcilla y esta es hinchada o completamente exfoliada [6].

Dependiendo de la naturaleza de los componentes usados (silicato en capas, catión orgánico y matriz polimérica) y el método de preparación, existen tres tipos principales de compuestos que pueden obtenerse cuando se asocia un silicato en capas a un polímero (figura 1.3.).



**Figura 1.3.** Esquema de los diferentes tipos de compuestos que surgen de la intercalación de los silicatos en capas y los polímeros: a) microcompuesto con fases separadas; b) nanocompuesto intercalado y c) nanocompuesto exfoliado.

Cuando el polímero no puede intercalarse entre las láminas de silicato, se obtiene un compuesto de fases separadas (Fig. 1.3.a), cuyas propiedades se mantienen en el mismo rango de los microcompuestos tradicionales. Más allá de las clásicas familias de compuestos, pueden rescatarse dos tipos de nanocompuestos. Uno de ellos corresponde a una estructura intercalada (Fig. 1.3.b) en la cual una cadena extendida de polímero (y a veces más de una) es intercalada entre las capas de silicato resultando en una morfología multicapa bien ordenada formada por capas polimérica e inorgánica alternadas. Cuando las capas de silicato se encuentran completa e uniformemente

dispersas en una matriz de polímero continua, se obtiene una estructura exfoliada o delaminada.

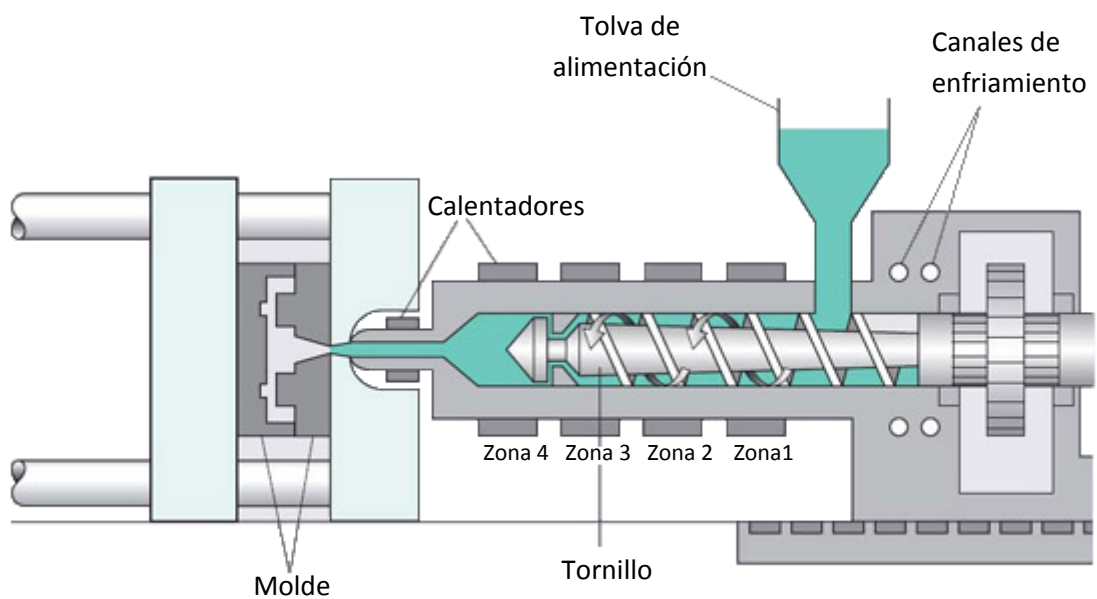
La mejora de las propiedades es solo posible cuando se logra que las partículas nanométricas alcancen excelentes niveles de dispersión y exfoliación en la matriz [2]. En consecuencia, los productores de materias primas, convertidores y consumidores deben abordar el problema del mezclado y el procesamiento. Una adecuada modificación superficial de las nanocargas con surfactanes 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 o “masterbatch” (MB) redujo los riesgos de salud y seguridad [13]. 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.

Desafortunadamente, la experiencia muestra que la realidad en la industria es bastante diferente a las teorías desarrolladas [3]. 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.

#### **1.4. MOLDEO POR INYECCIÓN**

El moldeo por inyección es una forma de procesamiento muy utilizada en la industria, apropiada para producir partes plásticas con geometrías complejas y altos requerimientos de tolerancia. No obstante, la influencia de los parámetros de procesamiento es crítica en la performance de estos productos [Cunha y Pousada, 1995]. El moldeo por inyección consiste básicamente en calentar gránulos plásticos para obtener un fundido homogéneo, el cual es forzado por presión a fluir dentro una cavidad, el molde, compuesto por dos mitades cerradas (figura 1.4). El transporte y la fusión de los gránulos son obtenidos con un tornillo rotatorio, mediante un mecanismo similar al de extrusión. La presión creada en la punta del tornillo por el material recientemente fundido lo fuerza a retroceder a su posición inicial. Luego el mismo tronillo actuando como pistón, se mueve hacia adelante, creando la presión

necesaria para llenar el molde por completo y presurizar el fundido durante el enfriamiento. Una válvula “sin retorno” al final del tornillo previene que el flujo en retroceso ingrese al barril nuevamente. Dentro del molde el fundido se mantiene bajo presión, mientras se enfría, para compensar la contracción de volumen. Luego que se solidifica el canal de entrada, el tornillo comienza a rotar fundiendo material para el próximo ciclo y retrocediendo a su posición inicial. Mientras tanto, el material sigue enfriándose dentro del molde, el cual es abierto cuando la pieza adquiere la rigidez suficiente para ser eyectado. El molde se cierra nuevamente y el proceso se repite para producir una nueva pieza [14].



**Figura 1.4.** Esquema de una inyectora con las cuatro zonas de calentamiento.

### 1.4.1. Morfología skin-core del PP homopolímero

En las probetas procesadas por inyección, se espera que se generen morfologías tipo “skin- core” (piel y corazón) con orientación y tamaño de lamelas variable a través del espesor de la probeta. Esto se debe a que 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, los polímeros semicristalinos exhiben una microestructura típica, con un gradiente de características morfológicas a través del espesor. Con un microscopio de luz polarizada (PLM) se puede observar la

microestructura caracterizara por una estructura tipo en capas con propiedades que varían a través del espesor y la dirección del flujo.

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.

*Piel.* La piel comienza a formarse durante la etapa de llenado debido al rápido enfriamiento del fundido altamente orientado al entrar en contacto con las paredes frías del molde (desarrollo de la capa congelada). Cuando la estructura es observada utilizando un microscopio de luz polarizada (PLM), la piel tiene una apariencia homogénea. Sin embargo, posee una microestructura muy peculiar, característica de una cristalización bajo altos campos de tensión y altas velocidades de enfriamiento, normalmente referida como estructuras Shish-Kebabs [15].

*Núcleo.* El núcleo muestra esencialmente un estructura esferulítica (tipo  $\alpha$  en el caso del PP), típica de fundidos que cristalizan prácticamente en condiciones estáticas. La piel que se forma inicialmente actúa como una barrera aislante debida a la baja conductividad del polímero, resultando en una menor velocidad de enfriamiento del núcleo. Consecuentemente, el núcleo posee generalmente una alta cristalinidad, mostrando un gradiente de tamaño de esferulitas que incrementan su tamaño hacia la zona central. El proceso lento de cristalización en el centro del núcleo es controlado básicamente por la velocidad de enfriamiento, la temperatura del fundido en la zona del núcleo y las propiedades del material [14,16].

El núcleo está formado por material menos orientado, y en general puede considerarse que no hay orientaciones moleculares preferenciales. Por ello, es posible asumirlo como isotrópico.

*Zona de transición.* La evolución desde la piel al núcleo es progresiva, y a veces una zona de transición puede ser definida entre éstos (también llamada zona de corte). La morfología y el espesor de esta zona son principalmente dependientes de las condiciones de la etapa de retención de la presión en el ciclo de inyección. En esta zona, las esferulitas pueden ser elongadas (esferulitas ovaladas) con el eje mayor perpendicular a la dirección de flujo [17,18].

### **1.4.2. Línea de soldadura**

En muchas partes inyectadas, cuando dos corrientes de fundido se encuentran durante el procesamiento, se forma una línea de soldadura. Cuando el encuentro de dos flujos provenientes de lados opuestos es frontal y sin flujo adicional, se forma una línea de soldadura fría con una resistencia mecánica menor. Si el encuentro de corrientes de flujo es lateral y los frentes aún tienen cierto tiempo de fluir juntos y bajo presión, el resultado es una línea de soldadura caliente, de mayor resistencia que la anterior.

Una línea de soldadura puede ser una región de la pieza de baja resistencia mecánica debido a una orientación molecular desfavorable, enlace insuficiente (debido a insuficientes entanglements) o la formación de una entalla en forma de V que actúe como concentrador de tensiones. En el caso de compuestos, la presencia de una línea de soldadura es más crítica debido a que las partículas de relleno tienden a estar orientadas en el plano débil de la línea de soldadura. En líneas frías, el entanglement molecular es peor, y la orientación del relleno es perpendicular a la dirección de la carga mecánica en la pieza.

La resistencia de la línea de soldadura depende de los parámetros de procesamiento impuestos. Pueden obtenerse mejoras logrando una mejor cohesión molecular en la región de la línea de soldadura, aumentando la orientación molecular o del relleno en la dirección de la carga mecánica, o mediante el desarrollo de una estructura cristalina favorable [19].

## 1.5. 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) 27.
- [2] M. Alexandre, P. Dubois, “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, **28** (2000) 1-63.
- [3] P. Krawczak, “Compounding and processing of polymer nanocomposites: from scientific challenges to industrial stakes”, *Express Polymer Letters*. Vol. **1**, No. 4 (2007).
- [4] [www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno](http://www.textoscientificos.com/polimeros/polipropileno)
- [5] C. Suajanya, S. Sainkar & S. Radhakrishnan, “Structure and Properties of PP/SBS/Glass Fiber Hybrid Composites. Part I: Crystallization behavior and Morphology”, *Polymer composites*, **22** (2001), Nº2, 221-231.
- [6] C. Harrats, G. Groeninckx, “Features, questions and future challenges in layered silicates clay nanocomposites with semicrystalline polymer matrices”, *Macromol. Rapid Commun*, **29** (2008), 14–26.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Bala P., Samantaray B.K., Srivastava S.K., “Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds”, *Materials Research Bulletin* **35**, (2000) 1717-1724.

- [11] 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.
- [12] Ray, Okamoto. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing", Progress in Polymer Science **28**, (2003) 1539-1641.
- [13] D. Wang, C. A. Wilkie, "In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites", Polymer Degradation and Stability **80**, (2003) 171-182.
- [14] A.M. Cunha and S. Fakirov, "Structure development during polymer processing", NATO Science Series, Vol. 370, (2000) 255-277.
- [15] J. C. Viana, A. M. Cunha, N. Billon, Intern. Polym.,**43**, (1997) 159-66.
- [16] J. C. Viana, A. M. Cunha, and N. Billon, Polym. Eng. Sci.,**39**, (1999) 1463.
- [17] Viana, J.C., Cunha, A.M., Billon, N., Proceed, "The thermomechanical environment and the mechanical properties of injection moldings", 10th Int. Conf. Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Cambridge, U.K., 320-323 (1997).
- [18] J. C. Viana, A. M. Cunha, and N. Billon, Polymer, **43**, (2002) 4185-4196.
- [19] C. L. Morelli, J. A. de Sousa, A. S. Pousada, "Assesment of Weld line performance of PP/talc moulding produced in hot runner inyection moulds", Journal of Vinyl & Additive Technology (2007) 159-165.



## **2. OBJETIVOS**

---

### **2.1. OBJETIVO GENERAL**

El propósito de este proyecto es analizar la distribución de propiedades mecánicas que induce el método de transformación en piezas de compuestos PP/nanoarcilla inyectadas.

### **2.2. OBJETIVOS PARTICULARES**

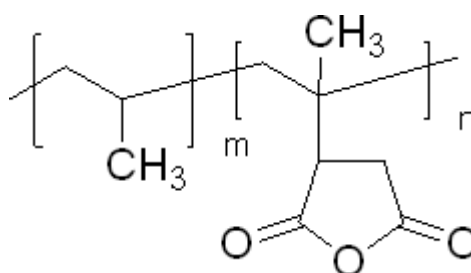
- ✓ Determinar la microestructura de piezas de PP/nanoarcilla generada por la transformación: grado de exfoliación y/o intercalación de la arcilla, estructura cristalina del PP.
- ✓ Analizar el comportamiento a la tracción, a la fractura y al impacto en diferentes zonas de piezas de polipropileno con distinto contenido de nanoarcilla.
- ✓ Vincular los resultados obtenidos con la microestructura correspondiente a cada material.
- ✓ Establecer una relación entre la presencia de singularidades geométricas originadas por el patrón de flujo producido en la inyección y el comportamiento mecánico registrado para los distintos materiales.

### 3. MATERIALES

---

Los materiales utilizados fueron polipropileno homopolímero y una mezcla masterbatch de organoarcilla y polipropileno en cantidades iguales.

Se empleó polipropileno homopolímero F-045 D2 de la marca SUNOCO Chemicals. Éste fue mezclado con un masterbatch comercial de PP-man (modificado con anhídrido maleico) (figura 3.1) con 50% de organoarcilla, Nanomax®-PP P-802 (Nanomax® Polyolefin Mastebatch products). En el apéndice se adjunta la ficha técnica.



**Figura 3.1.** PP modificado con anhídrido maleico.

Se estudiaron nanocompuestos con distintas cantidades de organoarcilla:

- PP puro
- PP con 2% de masterbatch (PP-2)
- PP con 6% de masterbatch (PP-6)
- PP con 10% de masterbatch (PP-10)

El procesamiento llevado a cabo para la obtención de las piezas fue moldeo por inyección. Las piezas fueron moldeadas previamente al inicio de este proyecto en la Universidad de Minho, en Portugal.

La dispersión de la nanoarcilla en el compuesto se realizó directamente durante el moldeo mediante una inyectora KLÖCKNER FERROMATIK FM20 cuyos parámetros característicos se detallan en la tabla 3.1. Los parámetros impuestos a la inyectora se muestran en la tabla 3.2. Se utilizaron moldes de coladas calientes.

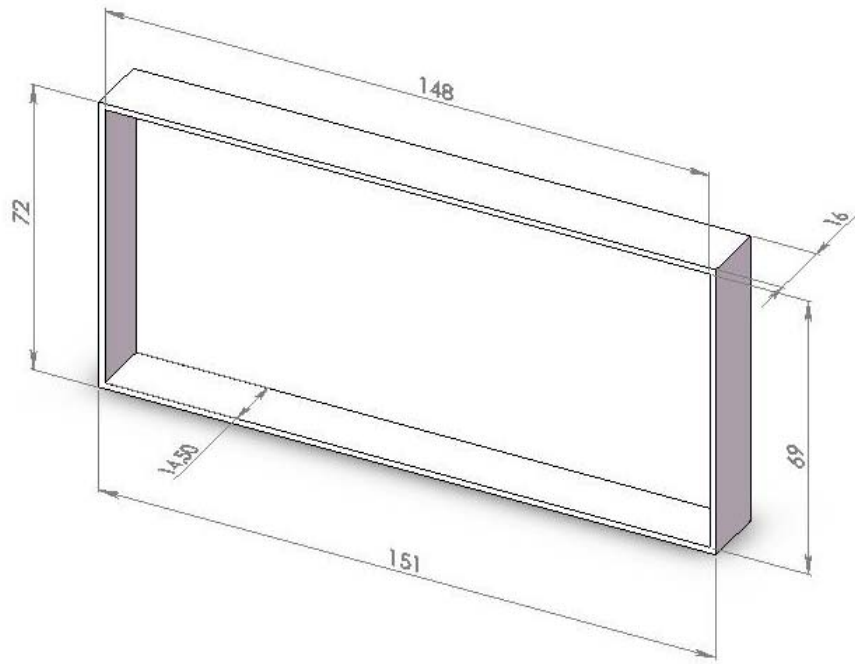
Parámetro	Valor
Capacidad de cierre	20 Ton
Capacidad de inyección	37 cm <sup>3</sup> /inyección
Máxima presión de inyección	150 Bar
Capacidad de plastificación	7,8 g/s
Distancia entre columnas	260 x 240 mm <sup>2</sup>

**Tabla 3.1.** Parámetros característicos de la inyectora KLÖCKNER FERROMATIK FM20.

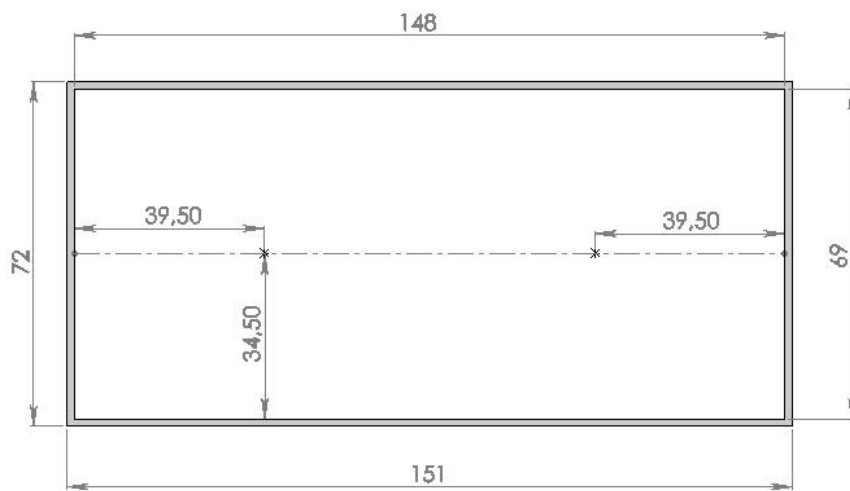
Parámetro	Valor fijado	
Temperatura	Zona 1	160°C
	Zona 2	185°C
	Zona 3	215°C
	Zona 4	235°C
Presión de inyección	50 Bar	
Velocidad de inyección	350 mm/s	
Velocidad de rotación del tornillo	250 rpm	
Temperatura del molde	60°C	
Temperatura del fundido Tm	220°C	
Presión de empaquetamiento/tiempo	30 Bar, 10 s	
Tiempo de inyección	1 s	
Tiempo de enfriamiento	15 s	

**Tabla 3.2.** Valores de los parámetros fijados durante el procesamiento.

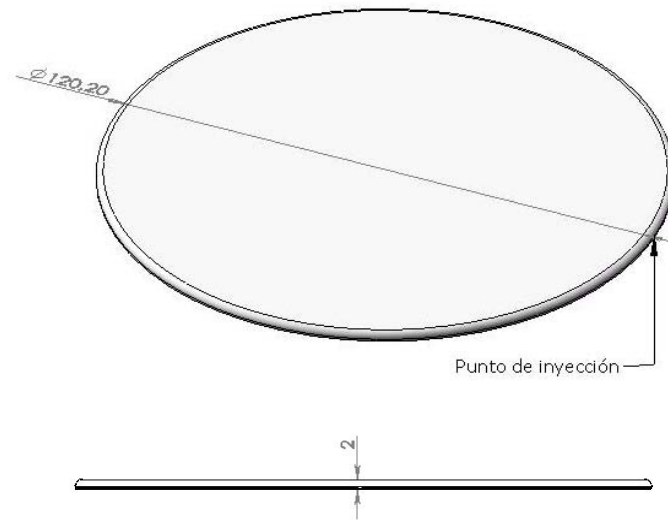
El estudio se realizó sobre piezas inyectadas con dos geometrías diferentes: cajas y discos. La geometría y dimensiones de las mismas se detallan en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4. En la figura 3.5 se muestra una imagen de las cajas inyectadas, en la cual se ve el cambio progresivo de color con el agregado de MB.



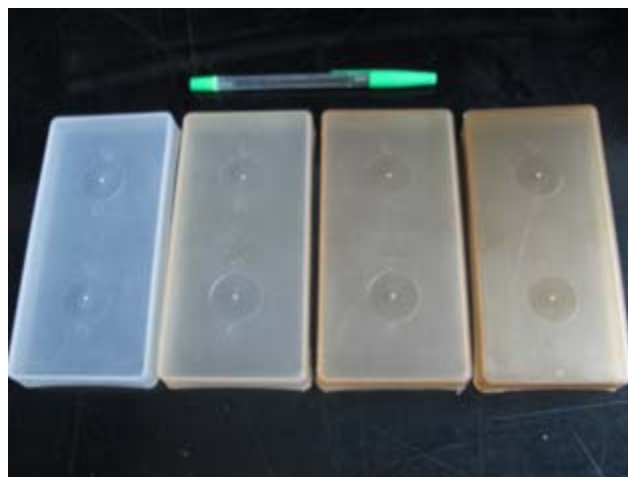
**Figura 3.2.** Geometría y dimensiones en mm de las cajas.



**Figura 3.3.** Vista anterior de la caja con dimensiones [mm] y ubicación de los puntos de inyección.



**Figura 3.4.** Geometría y dimensiones [mm] de los discos.



**Figura 3.5.** Piezas moldeadas de PP/nanoarcilla.

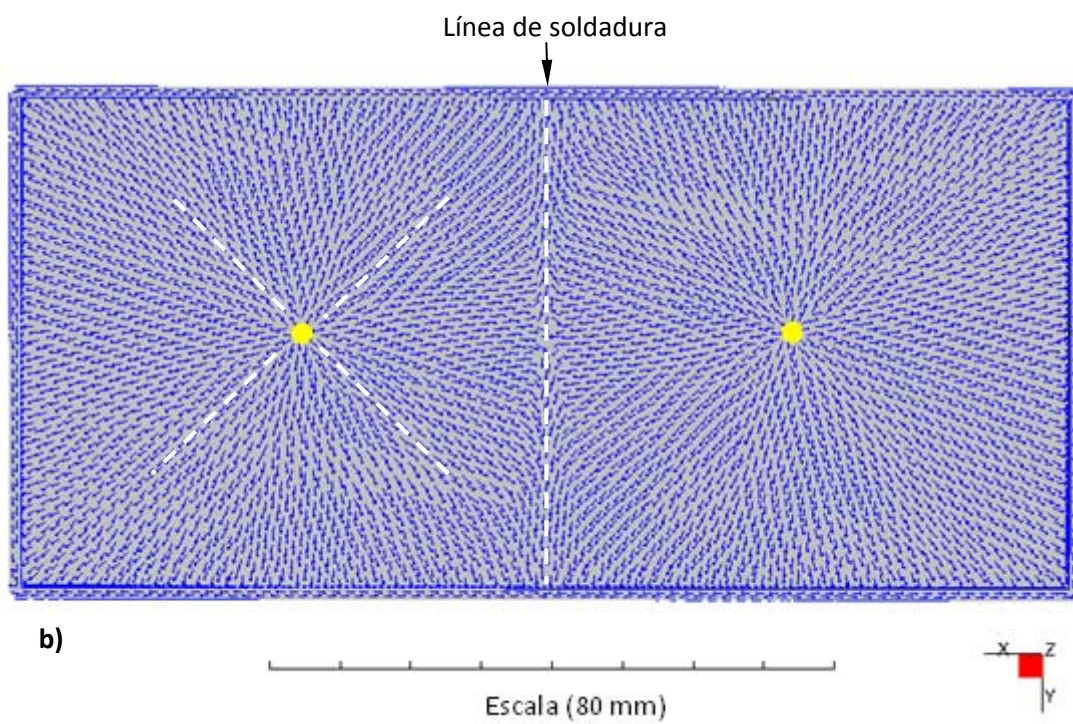
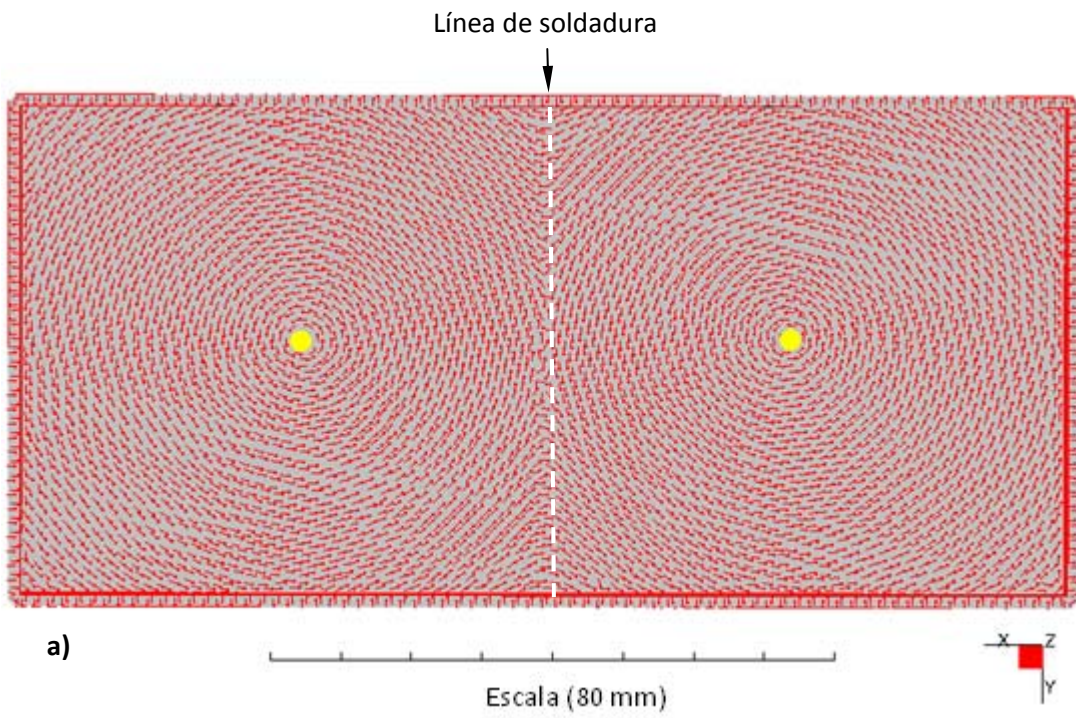
## 4. SINGULARIDADES GEOMÉTRICAS

---

Para iniciar un análisis del comportamiento mecánico de las piezas en estudio, es de suma importancia determinar las singularidades geométricas que las mismas puedan presentar.

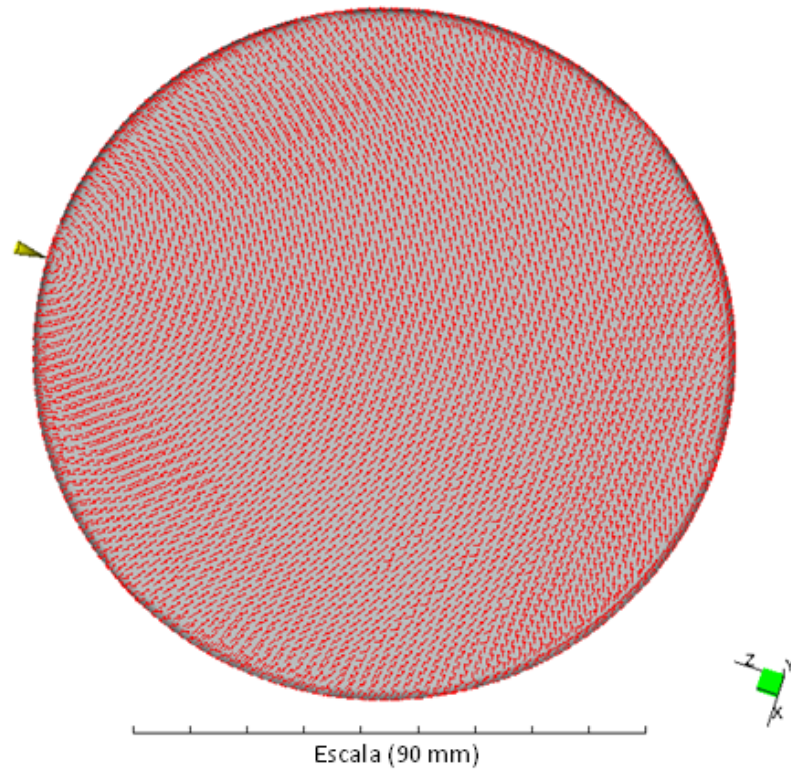
Con el objeto de determinar la orientación de las líneas de flujo, tanto en las cajas como en los discos, se llevaron a cabo simulaciones del proceso de inyección mediante el programa Moldflow Plastics Insight 5.0. En particular, el objetivo de las mismas fue estimar la orientación del flujo tanto en la zona exterior correspondiente a la piel (*skin*) como en la interior (*core*). El material utilizado en las simulaciones fue un polipropileno genérico. También se simuló con materiales compuestos por polipropileno y dos tipos de carga: fibras de vidrio y talco, ambos en una proporción de 10% en peso ya que el software utilizado no permite simular PP con nanoarcilla. En todos los casos, para las dos geometrías en cuestión, el agregado de carga al polipropileno no modificó la orientación del flujo. Es por este motivo, que puede inferirse que añadiendo un contenido de masterbatch entre 2% y 10%, correspondientes a cantidades de arcilla entre 1% y 5%, la orientación de las líneas de flujo no variará en mayor medida, y que la orientación de las partículas coincidirá con la orientación de las líneas de flujo.

En la figura 4.1 y 4.2 se muestran los resultados obtenidos para las cajas y para los discos, respectivamente.

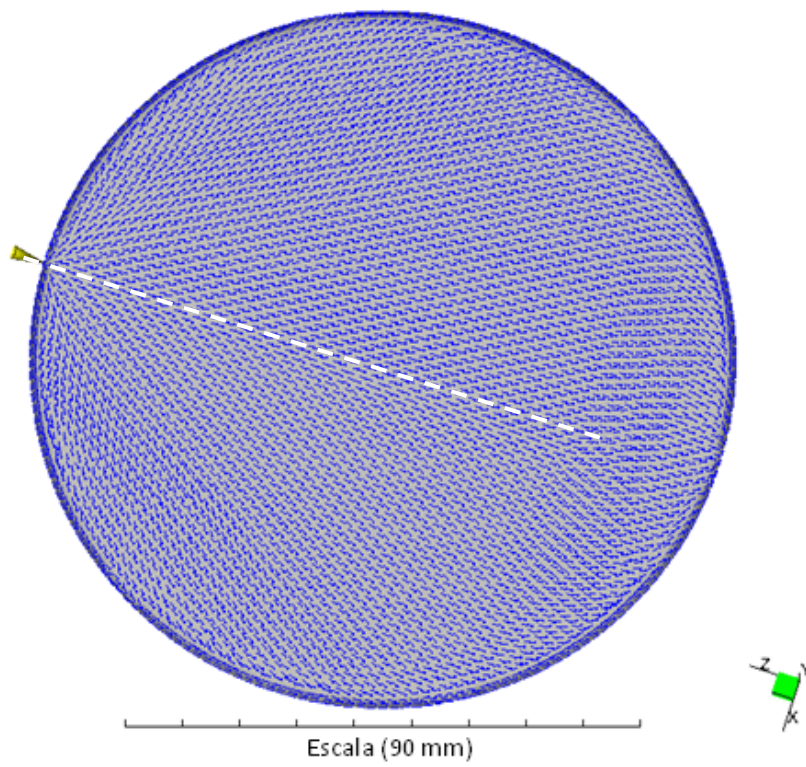


**Figura 4.1.** Orientación de las líneas de flujo en las cajas para: a) el interior y b) la piel exterior.





a)



b)

**Figura 4.2.** Orientación de las líneas de flujo en los discos para: a) el interior y b) la piel exterior.



Se aprecian diferencias en las orientaciones del flujo internas y externas para ambas geometrías de las piezas. En el caso de las cajas, se distingue la línea de soldadura tanto en la piel como en el centro, formada entre los puntos de inyección por el choque entre frentes de flujo opuestos. Se ven también líneas de flujo importantes en forma radial a partir de los puntos de inyección (figura 4.1 b). Además se observa una marcada diferencia en la dirección del flujo en torno a los puntos de inyección, ya que las líneas en la piel se orientan perpendicularmente con respecto a las del interior de la caja. Por lo tanto, se pueden considerar como singularidades geométricas las regiones de las cajas correspondientes a la línea de soldadura y aquellas adyacentes a los puntos de inyección.

En lo que respecta a los discos, si bien la orientación de las líneas de flujo es más homogénea en ambas zonas (*skin* y *core*), se observa en la piel una línea de flujo que atraviesa el disco prácticamente en todo su diámetro (marcada en la figura 4.2 con líneas de puntos). La misma debe ser considerada como una singularidad en cualquier análisis del comportamiento mecánico del disco.

## 5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

---

### 5.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Se efectuó un análisis de calorimetría diferencial de barrido empleando un equipo DSC Perkin-Elmer. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Las muestras analizadas incluían toda la estructura *skin-core*. El objetivo del análisis fue determinar la variación de cristalinidad con el contenido de arcilla.

Se calculó la cristalinidad del PP matriz en base libre como:

$$x_c = \frac{\Delta H}{(1+\phi)\Delta H^0} \quad [\text{Ec. 5.1}]$$

donde  $\Delta H$  es la entalpía aparente de fusión por gramo de compuesto,  $\Delta H^0$  es el calor de fusión del PP 100% cristalino, y  $\phi$  es la fracción en peso del MB en los compuestos.

### 5.2. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

Se analizaron micrografías obtenidas con un microscopio de luz polarizada Olympus BH2 para observar la microestructura de los materiales estudiados, determinando la presencia de morfología *skin-core* y la influencia de la arcilla en el espesor de la piel. Las micrografías se obtuvieron por la observación de especímenes de 15µm de espesor fueron obtenidos con un micrótomo Leitz 1401.

### 5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizó un análisis de difracción de rayos X sobre la superficie de las cajas con un equipo PANalytical X'Pert usando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.1518$  nm), operando a 40 kV y 40 mA. Se efectuó un barrido general para valores de  $2\theta$  en el rango de 5° a 70° con una velocidad de 0.02°/seg y un tiempo de lectura por paso de 0.5 seg.

Un patrón de difracción de rayos X constituye una serie de líneas o picos, cada uno con distinta intensidad y posición (espaciado  $d$  o ángulo de Bragg,  $\theta$ ). Para una dada sustancia cristalina las posiciones de las líneas son fijas y características de esa sustancia, lo cual permite su identificación [1].

La difracción de rayos X se usó para identificar estructuras intercaladas. En nanocompuestos con arcilla, la estructura repetitiva multicapa es preservada, permitiendo que se determine el espaciado entre capas. La intercalación de las cadenas de polímero usualmente aumenta el espaciado entre capas, en comparación con el espaciado de la arcilla usada, conduciendo a un cambio en el pico de difracción hacia valores de ángulos menores. Los valores de ángulos y espaciado entre capas se encuentran vinculados a través de la relación de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad [\text{Ec. 5.2}]$$

donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de la radiación X usada en el experimento de difracción,  $d$  es el espaciado entre planos cristalinos y  $\theta$  es el ángulo de difracción medido.

Si la estructura es exfoliada, los picos de difracción en los difractogramas de rayos X no son visibles, ya sea porque el espaciado entre las capas es demasiado grande (por ejemplo que exceda los 8 nm en el caso de una estructura exfoliada ordenada) o porque el nanocompuesto no presenta orden [2].

Además, los diagramas de difracción fueron utilizados para analizar la estructura cristalina del PP. La forma más común del PP isotáctico cristalino, en condiciones normales de cristalización, es la monoclinica  $\alpha$ , la cual tiene el espectro característico que se muestra en la figura 5.1 a. La estructura hexagonal  $\beta$  posee un espectro de difracción de rayos X que se caracteriza por dos picos en  $2\theta = 16.2$  y  $21^\circ$  (figura 5.1 b). La forma triclinica  $\gamma$  es la menos común en la que se encuentra el PP cristalizado, su espectro se muestra en la figura 5.1 c [3].

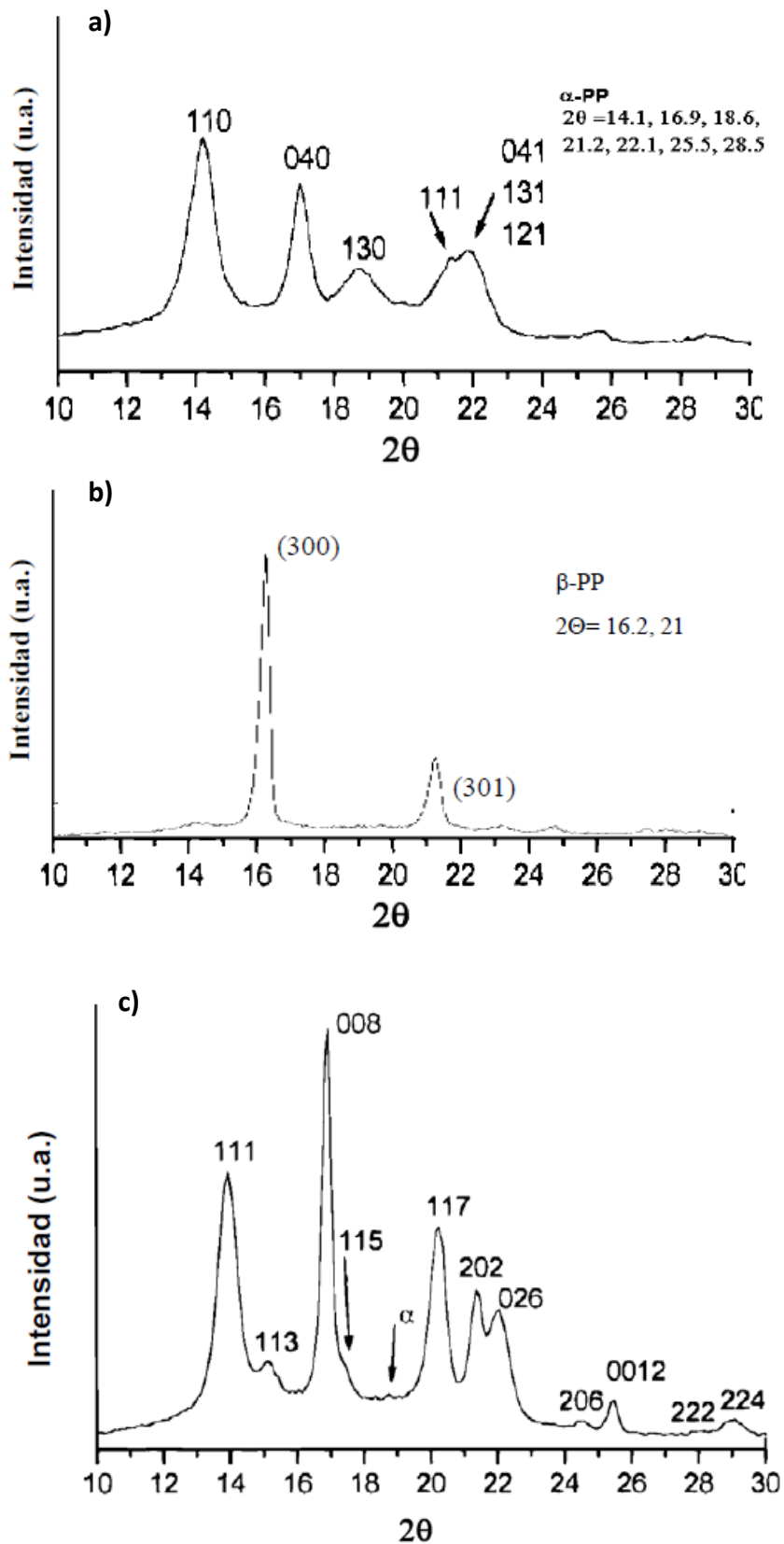


Figura 5.1. Diagramas típicos de difracción de rayos X de las tres formas polimórficas del PP: a)  $\alpha$ , b)  $\beta$  y c)  $\gamma$ .

#### **5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

La microscopía electrónica de transmisión fue empleada para determinar el grado de exfoliación de la arcilla en el polipropileno. Del mismo modo, permitió determinar la orientación de las partículas de arcilla según las líneas de flujo.

Las micrografías TEM fueron obtenidas de un microscopio TEM Jeol 100 CX usando un voltaje de aceleración de 200 kV. En primer lugar, las muestras fueron cortadas a partir de las cajas a temperatura ambiente con una sierra de diamante, y luego fueron cortadas con precisión mediante un micrótopo hasta una sección de 70 nm de espesor.

## 6. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO MECÁNICO

---

### 6.1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA ESTÁTICA CONVENCIONAL

#### 6.1.1. Descripción del ensayo y equipamiento

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial sobre probetas mecanizadas del lateral de las cajas inyectadas [4]. La geometría de las probetas se indica en la figura 6.1. El ensayo de tracción permite calcular el módulo elástico o módulo de Young y la tensión de fluencia del material, parámetros fundamentales en la caracterización mecánica.

El módulo elástico es una medida de la rigidez del material y corresponde a la pendiente de la zona lineal de la curva tensión-deformación, en la cual se cumple la Ley de Hooke. Las ecuaciones 6.1 y 6.2 describen los valores correspondientes a la tensión y la deformación ingenieril, respectivamente.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ec. 6.1}$$

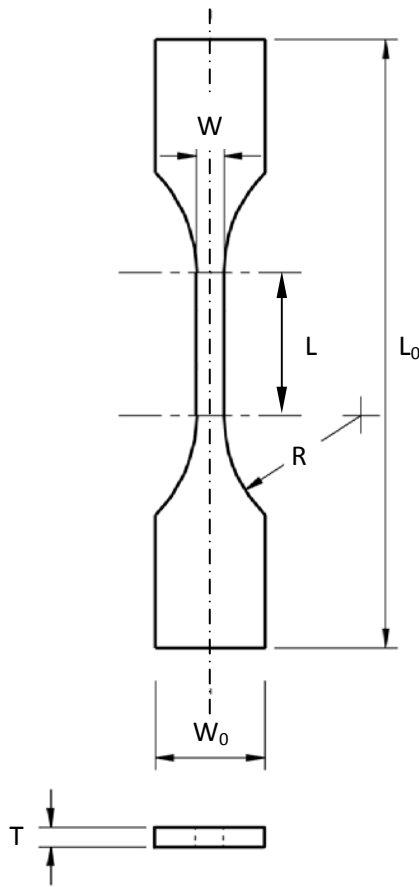
Donde  $F$  es la fuerza de tracción aplicada y  $A$  el área transversal de la probeta.

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Ec. 6.2}$$

Donde  $l$  es la longitud final de la probeta (medida por el desplazamiento de la travesa) y  $l_0$  la inicial (correspondiente a la distancia entre mordazas).

Para la realización de estos ensayos se utilizó una máquina de ensayos universal Instron 4467. Las mordazas empleadas se muestran en la figura 6.2. La celda de carga empleada fue la de 30 kN y la velocidad de travesa fue de 5 mm/min. Todos los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 20°C. La distancia entre mordazas en todos los casos fue de 45 mm. No se utilizó extensómetro, por lo tanto los valores de módulo elástico reportados son aparentes y serán empleados en forma comparativa.

La resistencia a la fluencia,  $\sigma_y$ , se define como la tensión a partir de la cual el material comienza a sufrir deformación plástica o permanente. En todos los ensayos fue considerada como la tensión correspondiente con la carga máxima.



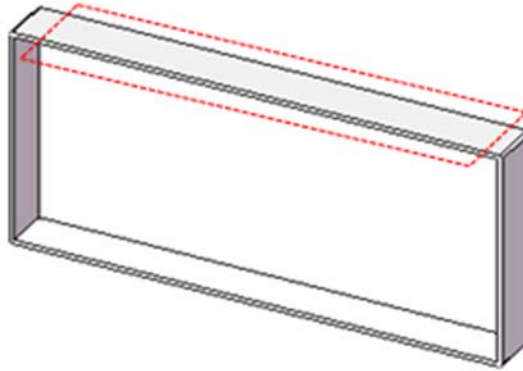
**Figura 6.1.** Geometría de las probetas de tracción.



**Figura 6.2.** Mordazas utilizadas en el ensayo de tracción.

### 6.1.2. Toma de muestras y dimensiones para tracción

Las probetas de tracción fueron mecanizadas mediante una sierra a partir de los bordes laterales de las cajas tal como se indica en la figura 6.3. Las dimensiones correspondientes a la geometría indicada en la figura 6.1 se muestran en la tabla 6.1.



**Figura 6.3.** Esquema de la caja indicando el lateral de donde se extrajeron las muestras para tracción.

Dimensión	Valor (mm)
W	5
W <sub>0</sub>	15
T	1.5
L	40
L <sub>0</sub>	140
R	15

**Tabla 6.1.** Valores correspondientes a las dimensiones de las probetas de tracción.

## 6.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA AL IMPACTO

### 6.2.1. Descripción del ensayo y equipamiento

Se llevaron a cabo ensayos de impacto instrumentado de dardo tanto para las cajas como para los discos de PP puro y los distintos grados de MB utilizados. Los ensayos sobre las cajas se hicieron con el fin de determinar la influencia del procesamiento (puntos de inyección, líneas de soldadura) en el comportamiento al impacto. Los ensayos sobre discos inyectados, por su parte, se hicieron para independizar la medición del patrón de flujo complicado de las cajas. Se realizaron



ensayos de impacto de dardo sobre discos. Se eligió este tipo de ensayo ya que permite 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 [Bucknal CB., 2001]. Esto es así para todos los ensayos de impacto porque todos tienen configuración de discos.

Para la realización de estos ensayos se empleó una máquina de impacto instrumentado Fractovis Ceast (*Falling weight*), figura 6.4 a, adquiriendo datos a través de un D.A.S. 4000. El soporte empleado tanto para las cajas como para los discos se muestra en la figura 6.4 b, el cual mantiene empotrada a la muestra durante el ensayo. El diámetro interno del soporte es de 40 mm. El impactador utilizado fue de tipo dardo, con punta semiesférica de diámetro 12 mm, que sólo hace contacto con la probeta en un punto [5]. La tabla 6.2 muestra los parámetros empleados durante todos los ensayos. La temperatura de ensayo en todos los casos fue la ambiente.

A partir de este tipo de ensayo se obtiene la energía de fractura específica ( $E_f/B$ , siendo B el espesor de las muestras impactadas) por integración numérica de las curvas carga-desplazamiento del registro. Dado que el espesor en ambos tipos de piezas ensayadas se mantiene constante, se reportarán los valores de energía absorbida únicamente.

Parámetro	Valor utilizado
Masa	28,49 kg
Velocidad de impacto	1 m/s
Tiempo de muestreo	32 ms

**Tabla 6.2.** Parámetros fijados en el equipo de impacto.

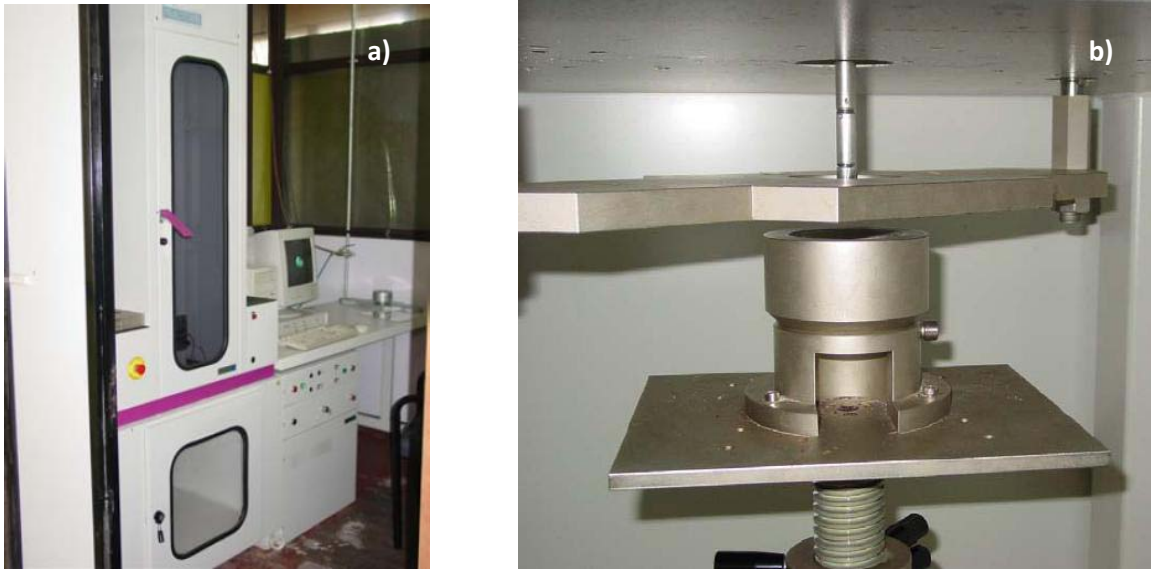


Figura 6.4. a) Máquina de impacto instrumentado Fractovis Ceast. b) Soporte empleado.

### 6.2.2. Impacto de cajas: toma de muestras

De acuerdo al análisis de singularidades realizado, para realizar el ensayo de impacto *Falling Weight* sobre las cajas se eligieron dos zonas en las mismas. La primera zona se encuentra cercana a los puntos de inyección (PI) y la segunda corresponde al lugar geométrico donde se encuentra la línea de soldadura (LS). En la figura 6.5 se muestran las zonas mencionadas.

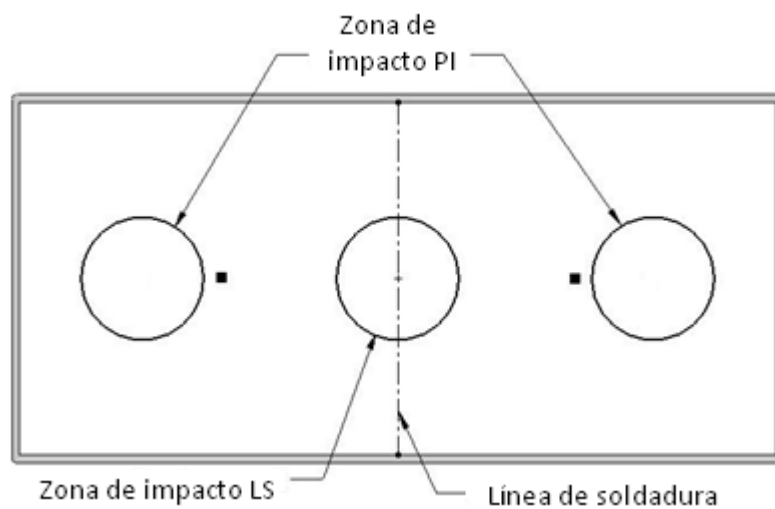
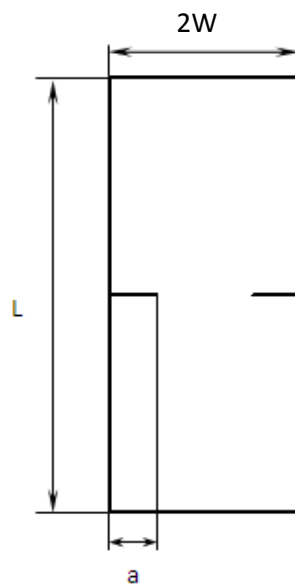


Figura 6.5. Vista anterior de las cajas con las dos zonas de impacto. Los puntos negros indican los puntos de inyección.

## 6.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A LA FRACTURA

### 6.3.1. Descripción del ensayo y equipamiento

Se evaluó la distribución de la tenacidad a la fractura en las cajas de los cuatro materiales analizados por medio de ensayos de probetas DENT (*Double Edge Notched Tension*) (figura 6.6) [6]. Los ensayos se realizaron con una máquina de ensayos universal Instron 4467. La velocidad impuesta a la travesa fue de 2mm/min y la celda de carga empleada fue de 30kN. Las mordazas utilizadas fueron las mismas que en el ensayo de tracción (figura 6.2).



**Figura 6.6.** Esquema del espécimen de tracción DENT.

De acuerdo al comportamiento observado, se eligieron distintos parámetros de la Mecánica de Fractura para caracterizar la tenacidad en la iniciación y en la propagación de la fractura.

La tenacidad en la iniciación de la fractura fue caracterizada mediante el valor del factor de intensidad de tensiones,  $K$ , en el momento en que el registro carga-desplazamiento se aleja un 5% de la linealidad [6]. Para ello, se determinó el valor de  $P_{5\%}$  de acuerdo a lo especificado en la norma ASTM D 5045-99 (figura 6.8).

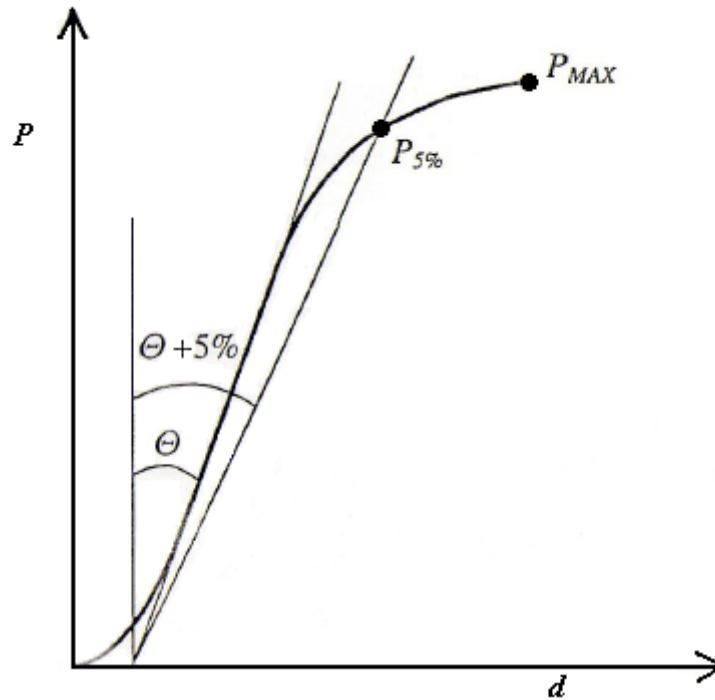


Figura 6.8. Determinación de  $P_{5\%}$  a partir de la curva fuerza-desplazamiento [6].

Los valores de K se calcularon según la ecuación 6.3.

$$K_q = \frac{F_q}{B \cdot \sqrt{\frac{W}{2}}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad [\text{Ec. 6.3}]$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{\sqrt{\frac{\pi a}{2W}}}{\sqrt{1 - \frac{a}{W}}} \cdot \left[ 1.122 - 0.561\left(\frac{a}{W}\right) - 0.205\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 0.471\left(\frac{a}{W}\right)^3 + 0.19\left(\frac{a}{W}\right)^4 \right]$$

donde  $2W$  es el ancho de la probeta,  $a$  es la longitud de la entalla,  $B$  es el espesor y  $F_q$  la fuerza sobre la cual se realiza el cálculo, que en este caso se trata de  $P_{5\%}$  [6,7].

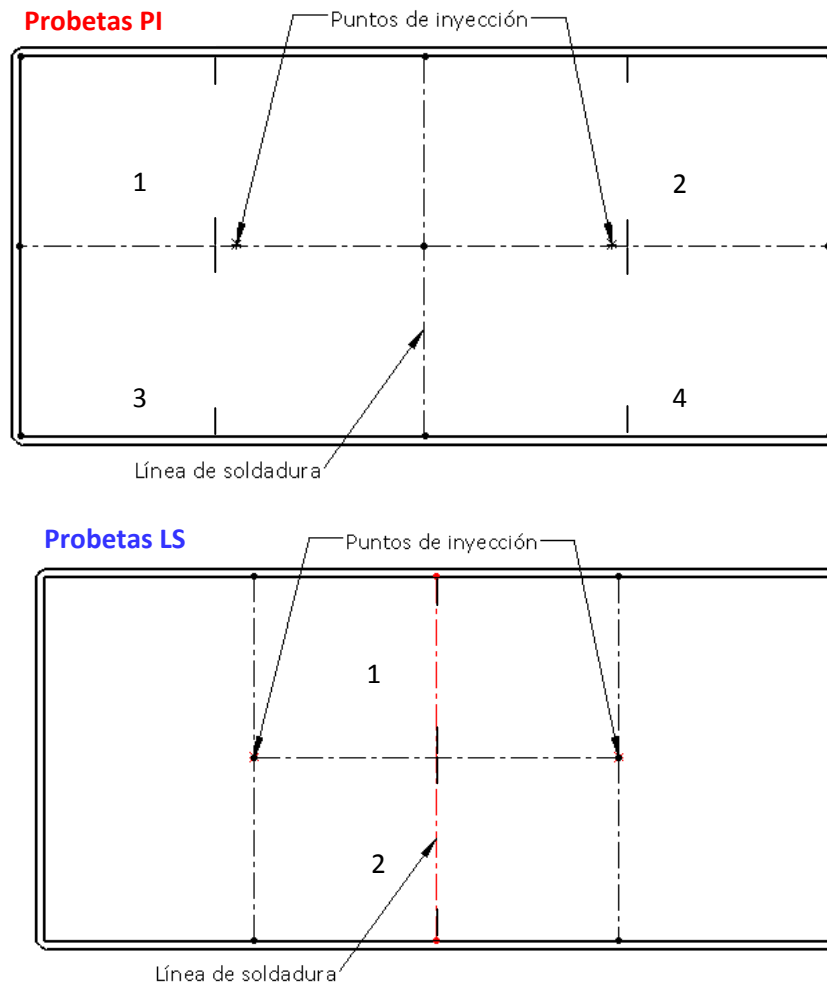
La etapa de propagación de la fisura fue caracterizada mediante el valor no intrínseco de la velocidad de liberación de energía por deformación,  $G_{cp}$  de acuerdo a lo propuesto por Adams y Williams [8]. Dicho valor esta dado por la ecuación 6.4.

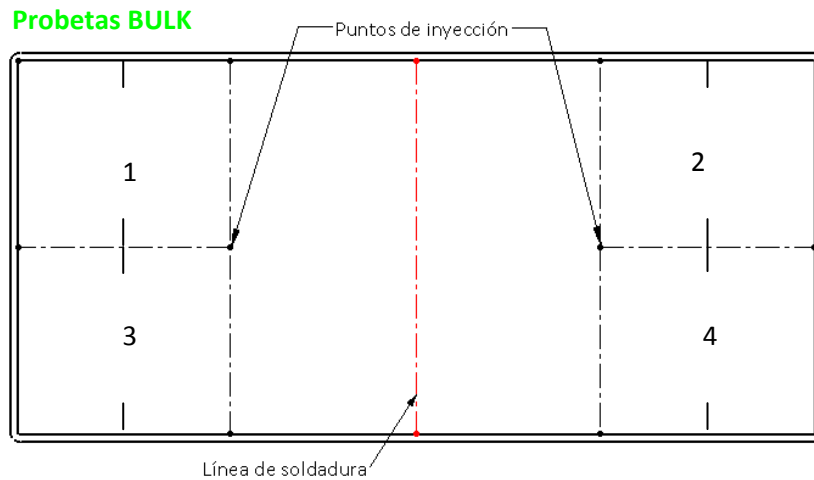
$$G_{cp} = \frac{U_{tot}}{B(W-a)} \quad \text{Ec. 6.4.}$$

Siendo  $U_{tot}$  la energía total absorbida, calculada mediante la integración numérica de las curvas fuerza – desplazamiento.

### 6.3.2. Toma de muestras y dimensiones para fractura

Dado que las cajas presentan diferencias microestructurales en distintos puntos geométricos, debidas al patrón de flujo generado en el procesamiento, se decidió diferenciar tres zonas para la obtención de muestras: zona de los puntos de inyección (PI), línea de soldadura (LS) y la tercera alejada de los puntos de inyección (BULK). El objetivo es analizar la distribución del comportamiento mecánico. En la figura 6.9 se detallan las tres zonas de donde se obtuvieron las probetas ensayadas, indicando el número de muestras obtenidas en cada caso y sus correspondientes entallas.





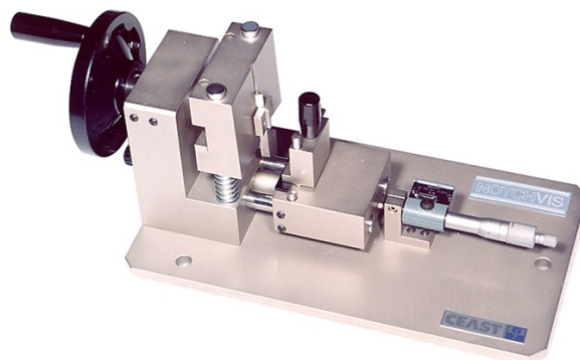
**Figura 6.9.** Vistas frontales de la caja, con la representación de las tres regiones de toma de muestras (los números indican la cantidad de probetas).

La tabla 6.3 muestra las dimensiones de las probetas según la zona de obtención de las mismas.

Probetas	a	W	L
PI	7,5 mm	30 mm	70 mm
LS			
BULK			40 y 50 mm

**Tabla 6.3.** Dimensiones de los tres tipos de probetas.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (para las probetas PI y LS la temperatura de ensayo fue de 17,5°C y para las probetas BULK fue de 18,9°C). Las muestras se cortaron con sierra y para generar las entallas agudas colineales se utilizó una entalladora marca Ceast (figura 6.10).



**Figura 6.10.** Entalladora modelo Notchvis de la marca Ceast.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. MICROESTRUCTURA

#### 7.1.1. Calorimetría diferencial de barrido

En la figura 7.1 se presentan las curvas de DSC para el PP puro y los tres contenidos de masterbatch. La figura 7.2 muestra la variación en la fracción de cristalinidad del PP en base libre con el porcentaje de MB.

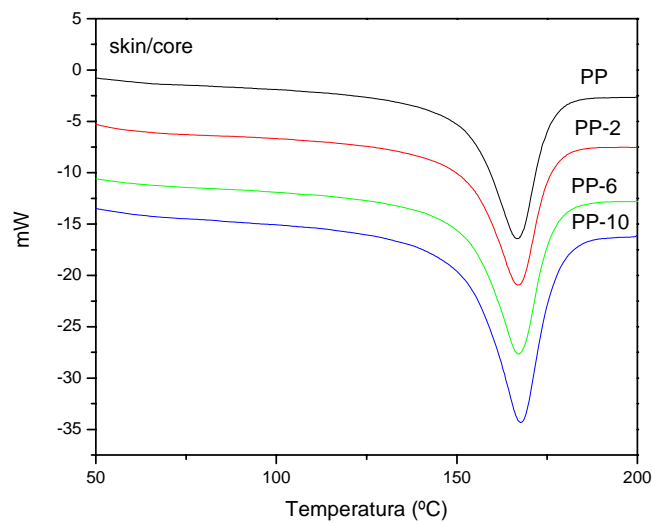


Figura 7.1. Curvas DSC para PP y PP con 2, 6 y 10% de MB.

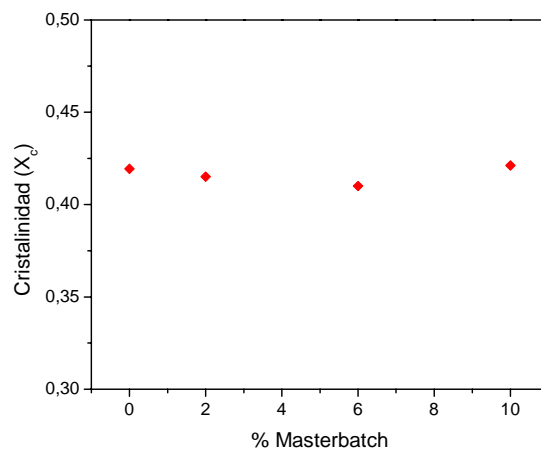


Figura 7.2. Fracción de cristalinidad en función del porcentaje de MB.

De acuerdo con lo observado en la figura 7.1, no se ven cambios en la forma del pico de fusión ni en la temperatura de fusión de los cristales de PP, por lo que no se puede hablar de una aparición de una fase  $\beta$  o cambios en la fase  $\alpha$ . Además, el agregado de MB no modifica sensiblemente el porcentaje de cristalinidad del PP. Por lo tanto, no es posible mediante DSC detectar cambios en la estructura cristalina del PP inducidos por la presencia de MB.

### 7.1.2. Microscopía de luz polarizada

En las figuras 7.3 a 7.10 se observan las micrografías correspondientes a las cajas con los distintos contenidos de MB. En las de mayor aumento se puede ver la morfología *skin-core* y en las de menor aumento las líneas de flujo.

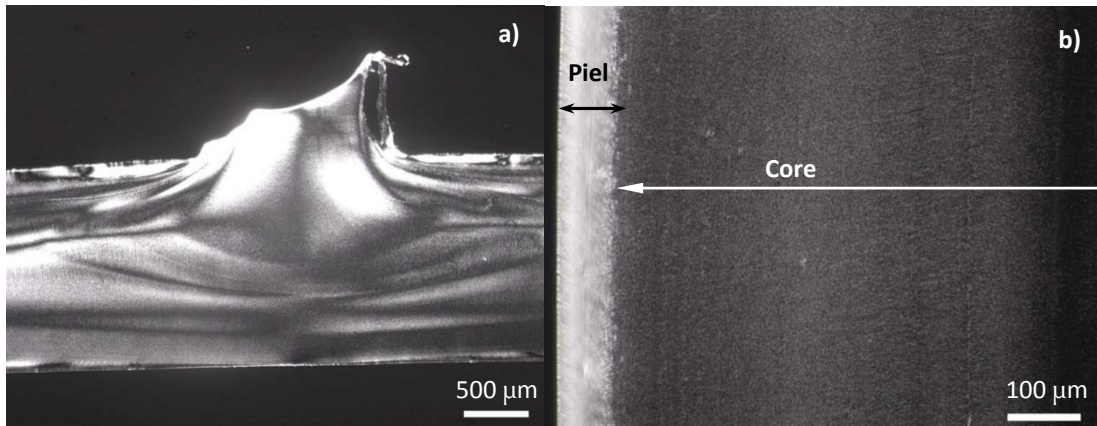


Figura 7.3. PP en la zona del punto de inyección. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.

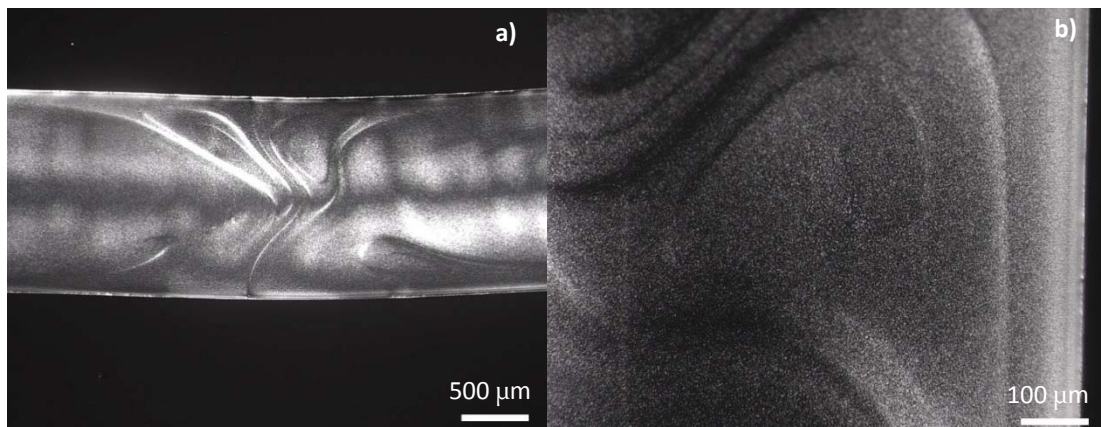
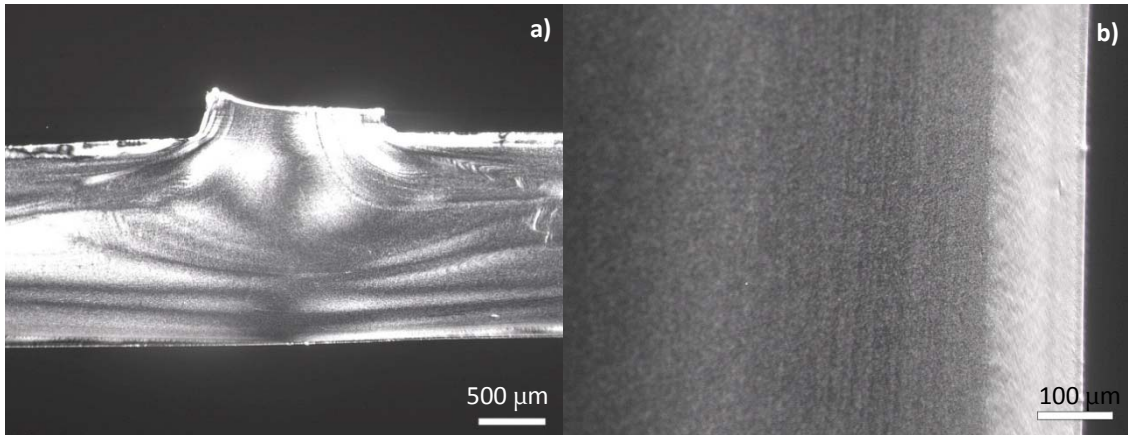
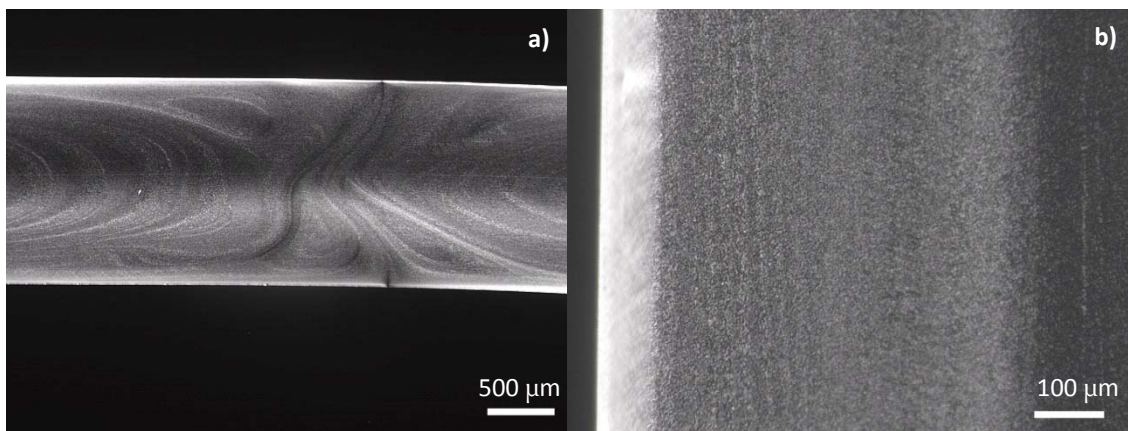


Figura 7.4. PP en la línea de soldadura. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.

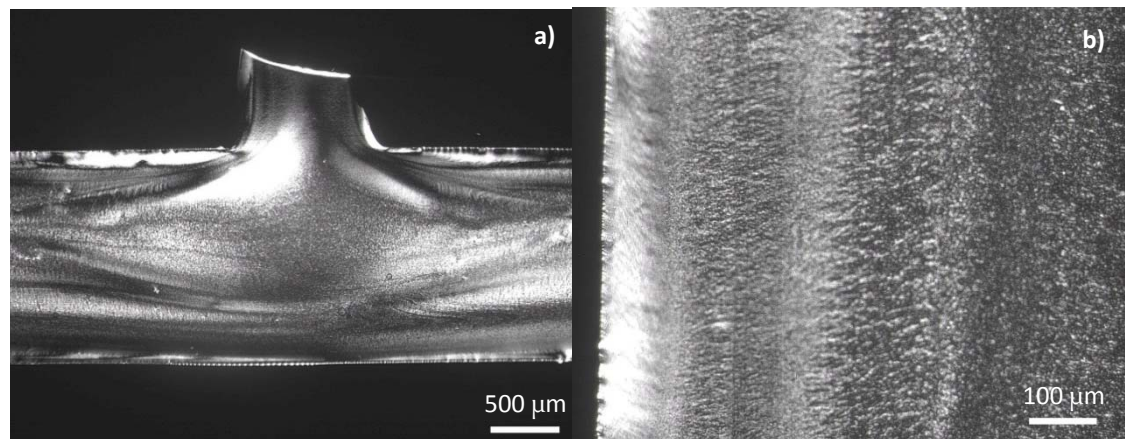




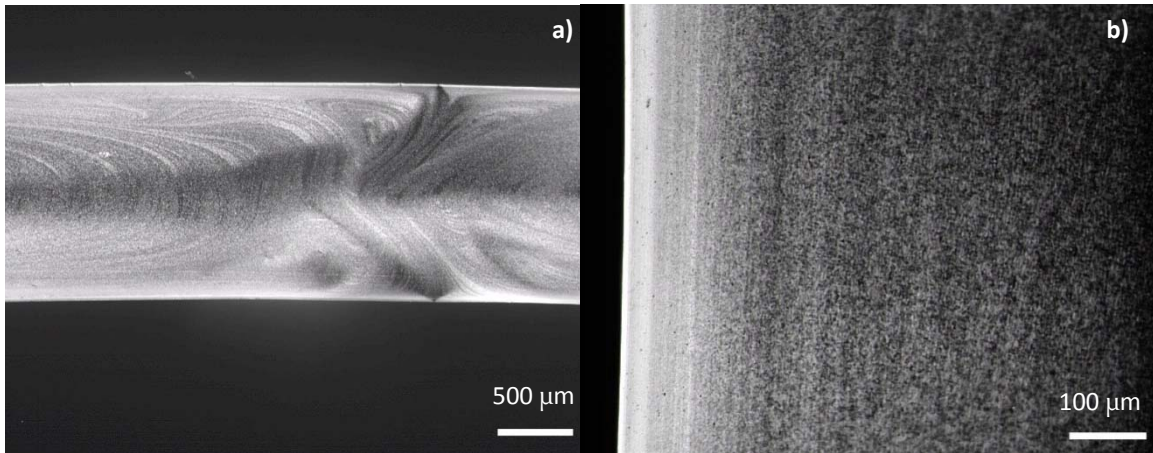
**Figura 7.5.** PP-2 en la zona del punto de inyección. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.



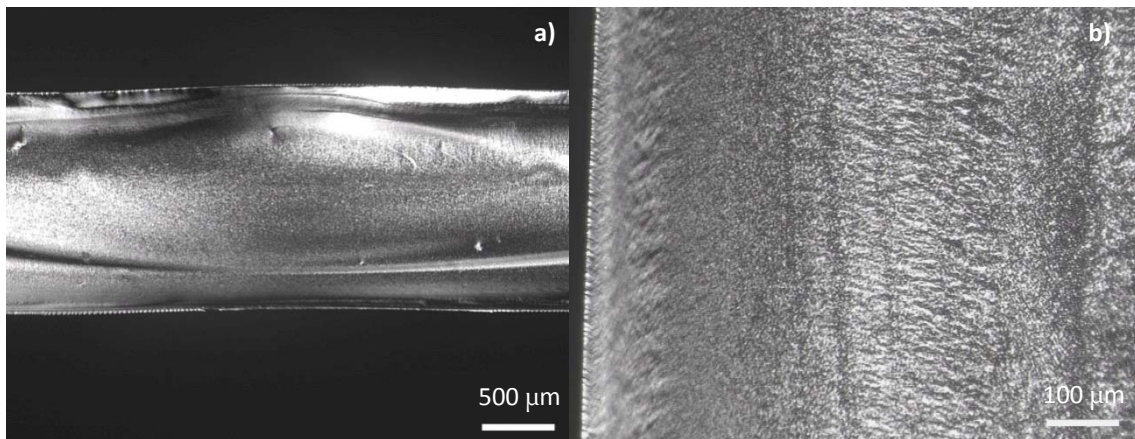
**Figura 7.6.** PP-2 en la línea de soldadura. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.



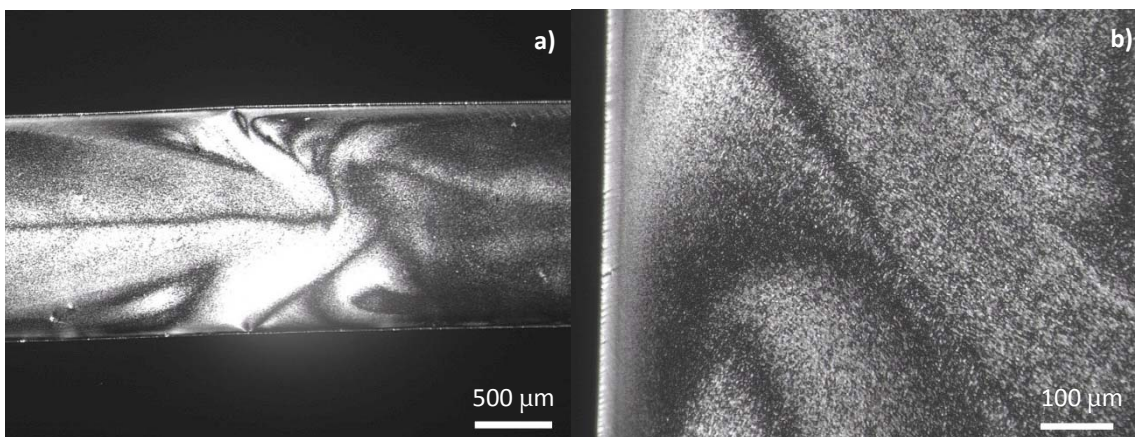
**Figura 7.7.** PP-6 en la zona del punto de inyección. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.



**Figura 7.8.** PP-6 en la línea de soldadura. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.



**Figura 7.9.** PP-10 en la zona del punto de inyección. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.

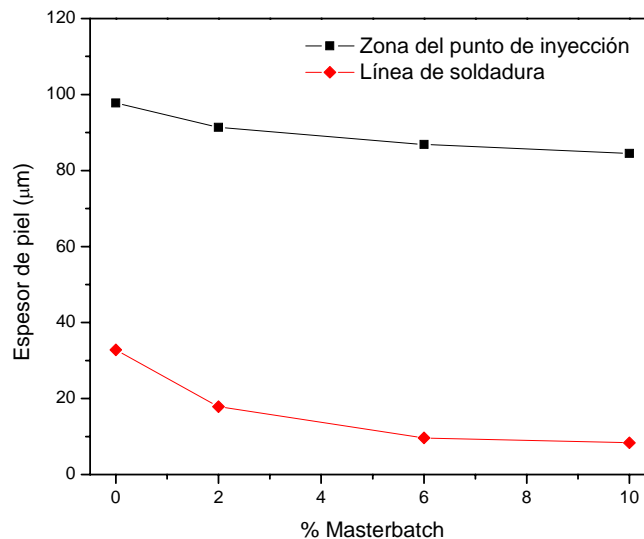


**Figura 7.10.** PP-10 en la línea de soldadura. Vistas de a) todo el espesor, b) estructura *skin-core*.

En las micrografías puede observarse claramente la estructura *skin-core*. Esta estructura es común en PP y otras poliolefinas y es una consecuencia de la

cristalización rápida de las cadenas de polímero bajo altos esfuerzos cerca de la región de la piel, como es descrito por Fujiyama y col. (1988) [9].

A partir de las micrografías se midió el espesor de la piel mediante un software de procesamiento de imágenes, en dos lugares de la caja, la línea de soldadura y las zonas adyacentes a los puntos de inyección (figura 7.11). Es evidente que el espesor de la piel no varía únicamente con el contenido de MB, sino también con la posición dentro de la pieza. En la línea de soldadura el espesor de la piel es menor comparado con el correspondiente a las zonas cercanas a los puntos de inyección. Otros autores han encontrado que el espesor de la piel disminuye con el aumento de la distancia al punto de inyección [10].

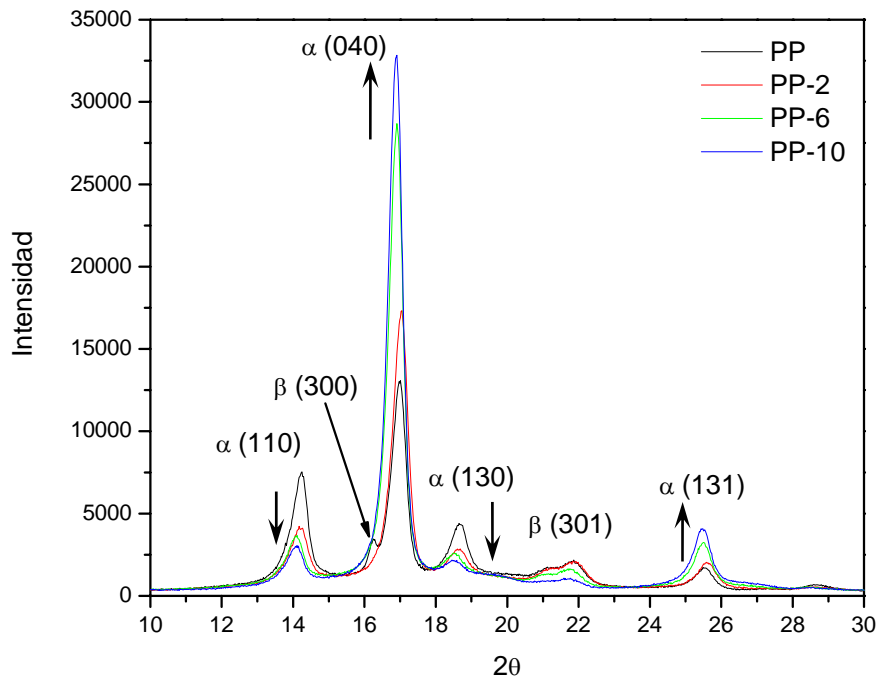


**Figura 7.11.** Espesor de piel en función del contenido de MB para la línea de soldadura y la zona cercana a los puntos de inyección.

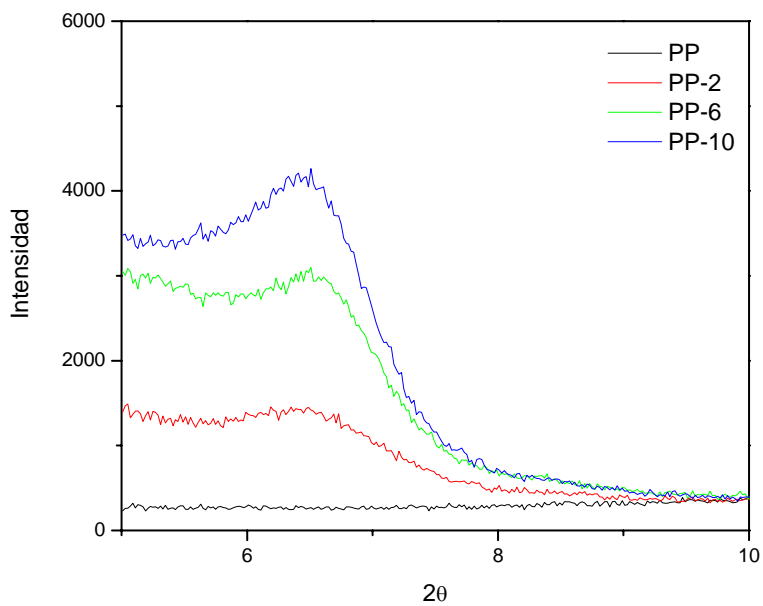
Es posible observar el descenso en el espesor de la piel con el aumento del contenido de MB. Esto puede deberse a un efecto nucleante de la arcilla en el PP.

### 7.1.3. Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos para los cuatro materiales analizados se presentan divididos en las figuras 7.12 (a altos ángulos de difracción) y 7.13 (a altos ángulos de difracción).



**Figura 7.12.** Espectros de rayos X de la superficie de las cajas de PP/nanoarcilla a altos valores de  $2\theta$ . Las flechas indican los cambios en las intensidades de los picos de  $\alpha$ -PP con el aumento en el contenido de MB.



**Figura 7.13.** Espectros de rayos X de la superficie de las cajas de PP/nanoarcilla a bajos valores de  $2\theta$ .

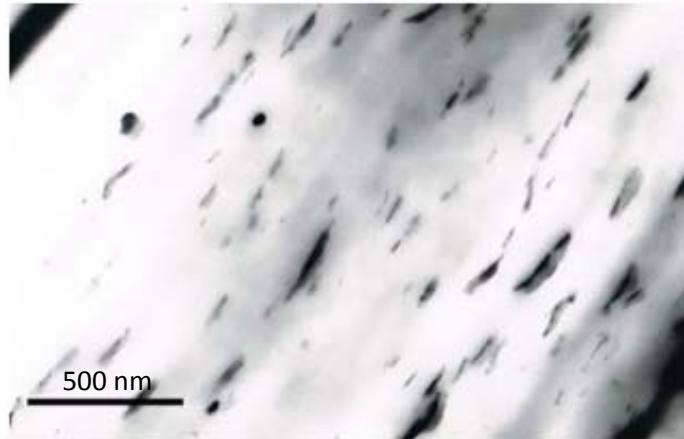


A partir de la figura 7.12 se puede analizar la estructura cristalina del PP. Se encontró que en el PP puro consta principalmente de polimorfo  $\alpha$  (reflexiones a  $2\theta = 14.2, 17, 18.8$  y  $25.5^\circ$ , correspondientes a los planos (110), (040), (130) y (131)) con alguna evidencia del polimorfo hexagonal o  $\beta$  (presencia de las dos reflexiones cristalinas a  $2\theta = 16,2$  y  $21,2^\circ$ , asociadas a los planos (300) y (301)) como se puede observar en la figura 6.5 [3]. Al agregar MB disminuye la intensidad de los picos correspondientes a la forma  $\beta$ , indicando la desaparición de la misma. Por otro lado, hay diferencias en los picos de difracción de la fase  $\alpha$  con el agregado de MB (aumenta la intensidad de los picos correspondientes a  $2\theta = 17$  y  $25.5^\circ$  y disminuye en los picos  $2\theta = 14.2$  y  $18.8^\circ$ ). El cambio en la relación de los picos de (110)/(040) en los compuestos no se debe ni al posible cambio en las formas cristalinas con la adición de arcilla (sólo están presentes picos  $\alpha$ ) ni al aumento en el grado de cristalinidad (también verificado por calorimetría diferencial de barrido). Aparentemente el aumento en el pico (040) implica que el cristal de PP está orientado en la dirección (040) debido a la presencia de partículas de arcilla [11].

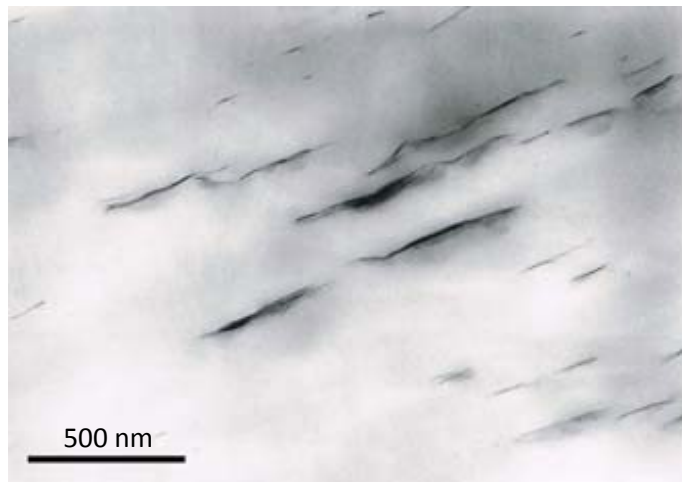
Respecto de la nanoarcilla, el análisis por difracción de rayos X reveló que las arcillas se encuentran intercaladas (Fig. 7.13), con el mismo interespaciado independientemente del porcentaje de MB. Empleando la ecuación de Bragg (ecuación 5.2), se calculó dicho interespaciado, para  $2\theta = 6.5^\circ$  y  $\lambda = 0.1518$  nm (longitud de onda correspondiente a la radiación empleada). El interespaciado obtenido fue de 1.34 nm.

#### **7.1.4. Microscopía electrónica de transmisión**

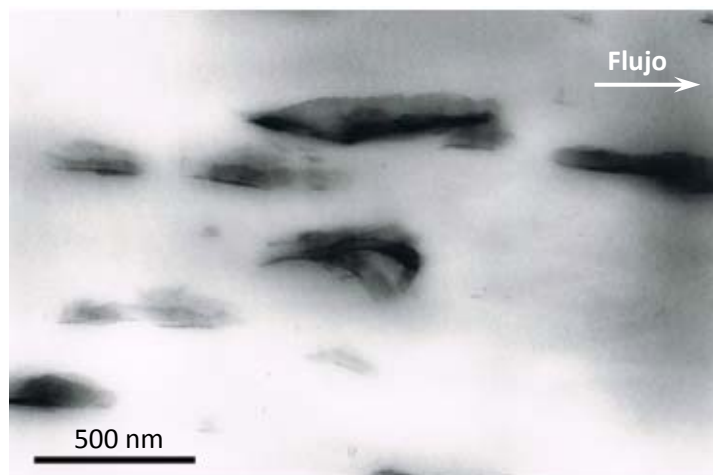
Las imágenes obtenidas mediante TEM se muestran en las figuras 7.14 a 7.21.



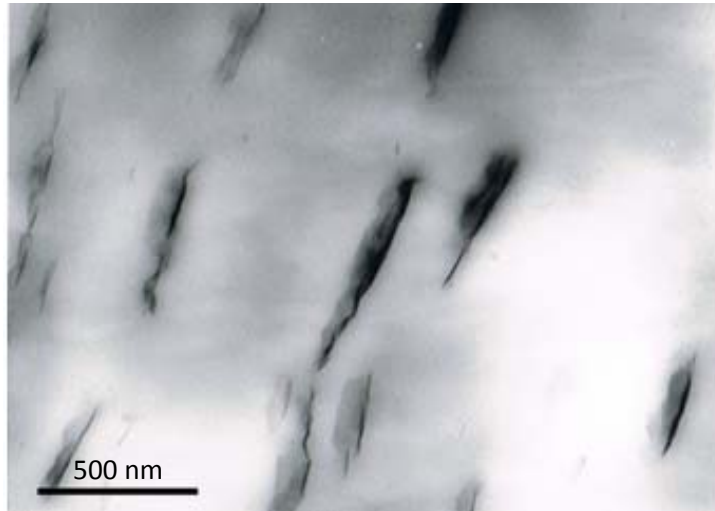
**Figura 7.14.** PP-2, lejos de la línea de soldadura, en la dirección del flujo.



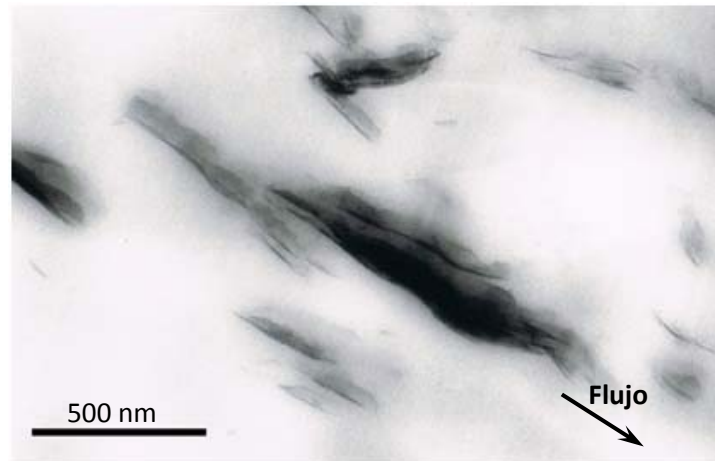
**Figura 7.15.** PP-2, lejos de la línea de soldadura, perpendicular al flujo.



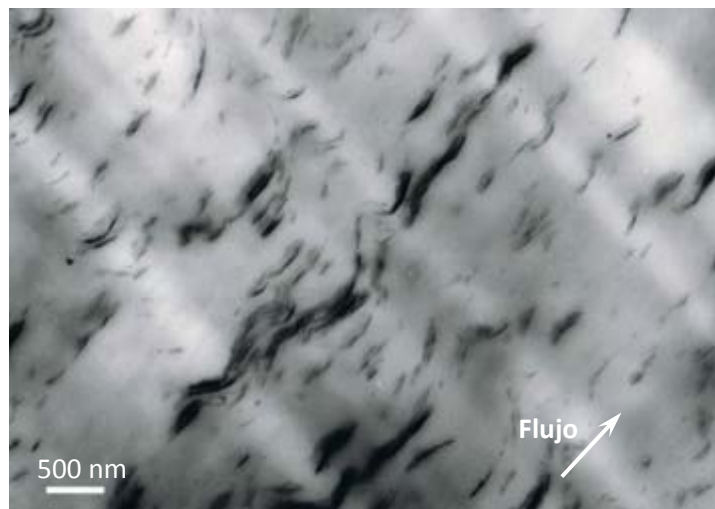
**Figura 7.16.** PP-2, en la línea de soldadura, en dirección al flujo.



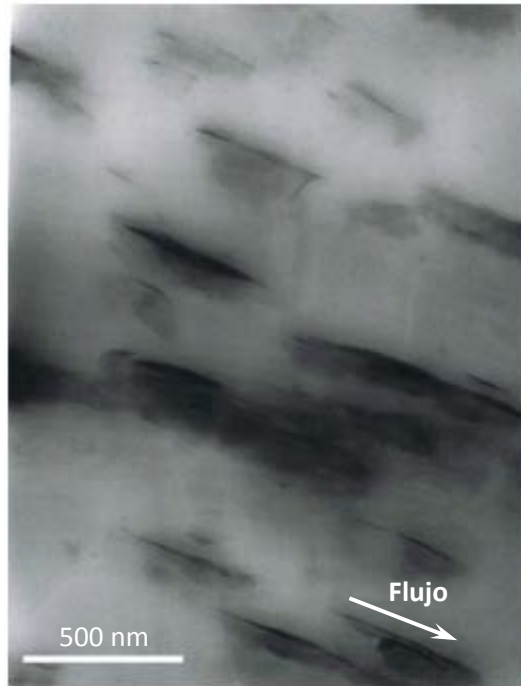
**Figura 7.17.** PP-2, en la línea de soldadura, perpendicular al flujo.



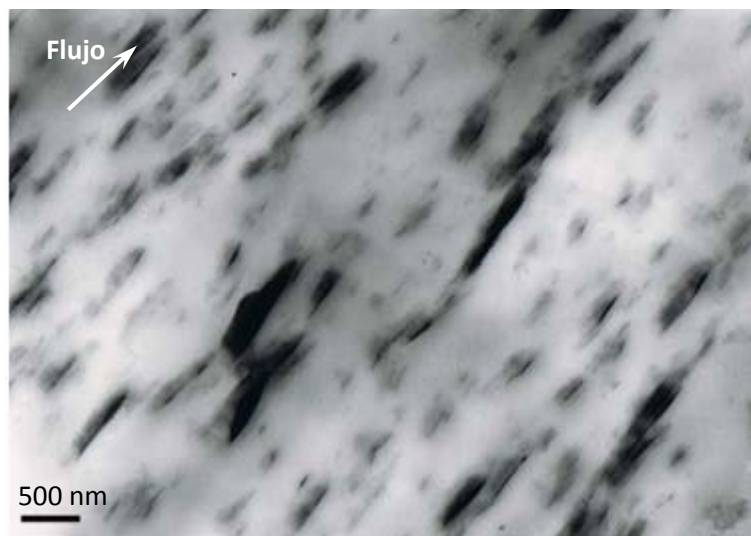
**Figura 7.18.** PP -6, lejos de la línea de soldadura.



**Figura 7.19.** PP -6, lejos de la línea de soldadura (menor magnificación).



**Figura 7.20.** PP-10, lejos de la línea de soldadura.



**Figura 7.21.** PP-10, lejos de la línea de soldadura (menor magnificación).

Las figuras muestran claramente la presencia de aglomerados dispersos que se forman por el apilamiento de capas de arcilla. Aunque algunas plateletas de la arcilla se encuentren exfoliadas, la mayoría están intercaladas. Esto se debe a que el grado de dispersión de la arcilla no sólo depende de la afinidad y compatibilidad de la organoarcilla con la matriz, lo cual representa un factor intrínseco dependiente de los materiales, sino también de la tensión de corte, la cual constituye un factor extrínseco dependiente de las condiciones de procesamiento y la carga de arcilla [12]. Por lo



tanto, en este caso y partiendo de la suposición de que en el masterbatch la arcilla se encuentra apropiadamente exfoliada, la exfoliación de la organoarcilla no es completa debido en parte a que las condiciones de procesamiento impuestas no generaron una fuerza de corte lo suficientemente fuerte como para delaminar completamente los aglomerados.

En todos los casos, se ve claramente la orientación de las partículas en la dirección del flujo.

## 7.2. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

### 7.2.1. Caracterización mecánica estática convencional

Las curvas tensión nominal-deformación nominal obtenidas se muestran en la figuras 7.22 a 7.25. En la figura 7.26 se muestran las probetas de tracción ensayadas y el detalle de la zona de fractura.

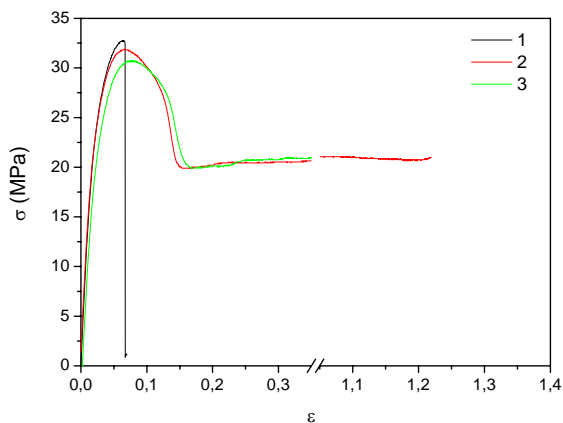


Figura 7.22. Curvas tracción PP.

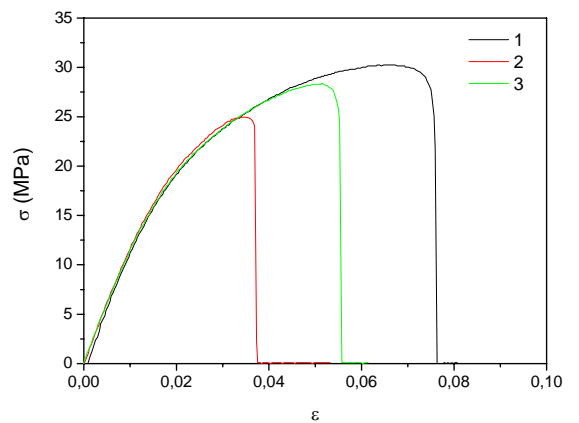


Figura 7.23. Curvas tracción PP-2.

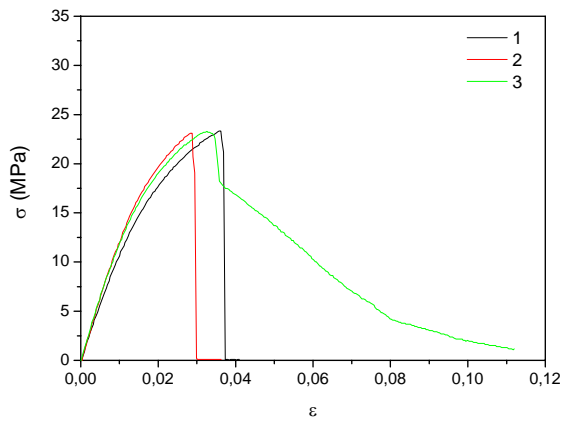


Figura 7.24. Curvas tracción PP-6.

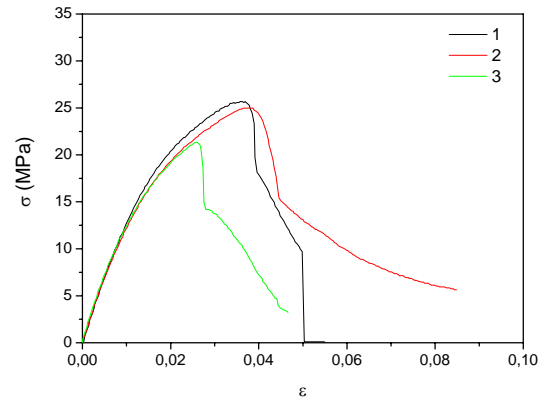


Figura 7.25. Curvas tracción PP-10.

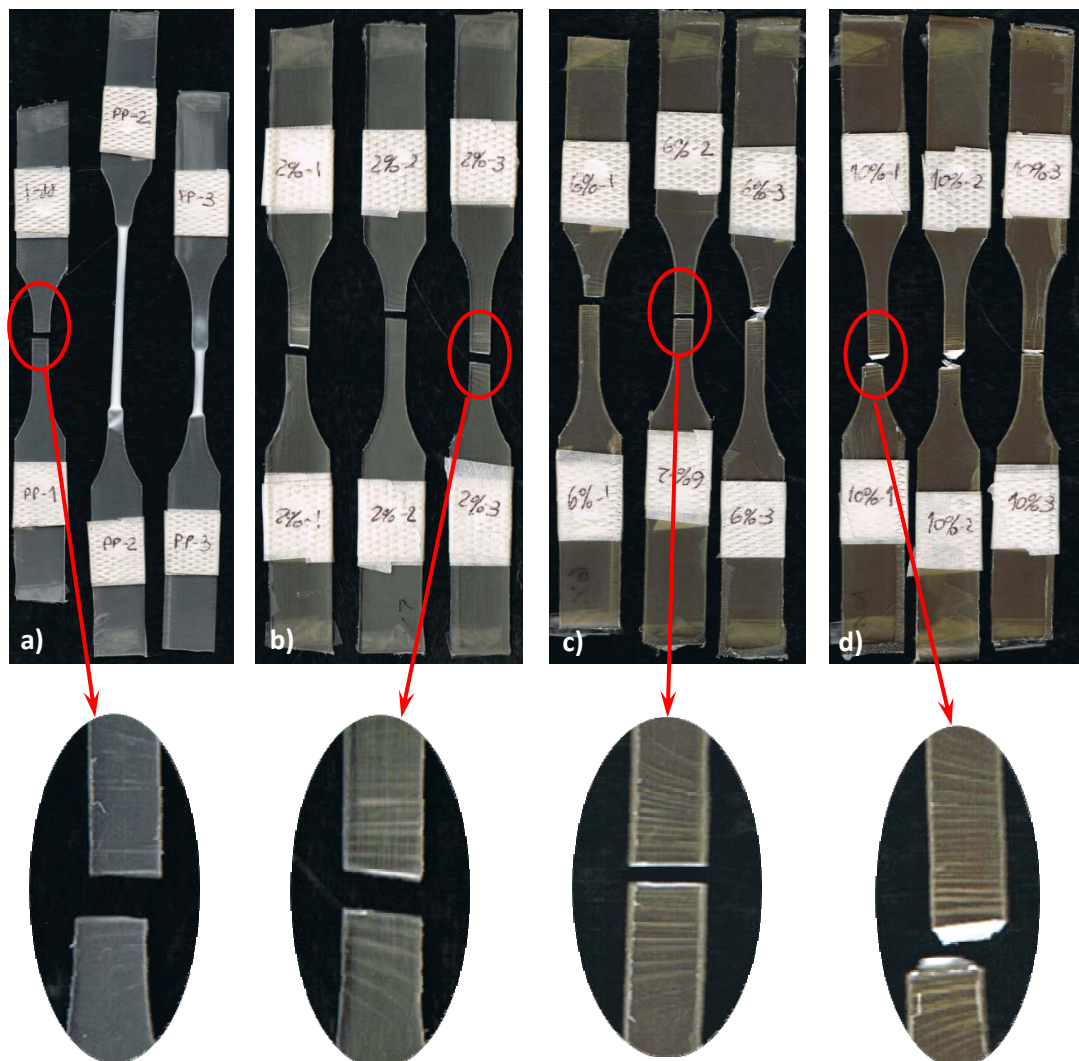


Figura 7.26. Probetas ensayadas en tracción y detalle de la zona de fractura para a) PP, b) PP-2, c) PP-6 y d) PP-10.

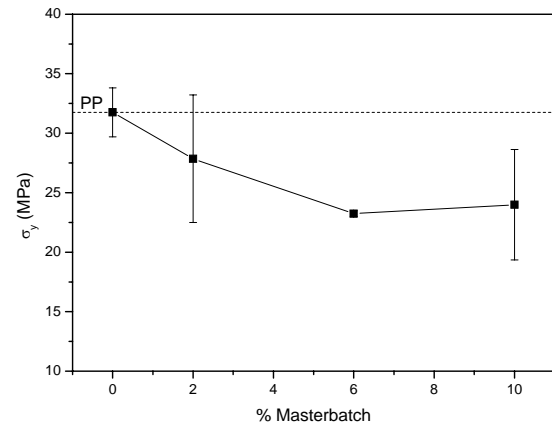
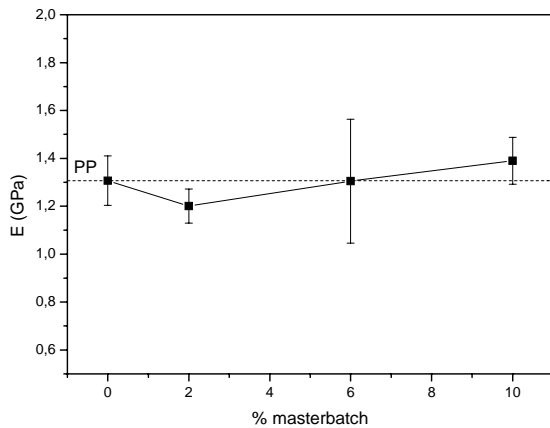
En la figura 7.22 se observa que una de las probetas de PP falló de manera frágil, mientras que las dos restantes lo hicieron en forma dúctil, alcanzando deformaciones de más del 100% (figura 7.26 a). Estas últimas también mostraron el fenómeno de *stress whitening* que es el emblanquecimiento del polímero por efecto de la tensión aplicada y constituye un indicio de deformación plástica. Esta diferencia se debe a que el PP a temperatura ambiente se encuentra en transición dúctil-frágil.

Las muestras de PP-2 se comportaron de manera frágil, rompiendo apenas superada la carga máxima. En cuanto a las probetas PP-6, dos rompieron en forma frágil mientras que una de ellas presentó mayor ductilidad mostrando el efecto piel, en el cual la piel soporta la carga. En el caso del PP-10, todas las probetas presentaron rotura dúctil y mostraron el efecto de piel. La piel tiende a deformar de manera más dúctil que el *core* y es la que sufre la elongación y resiste la carga. Las deformaciones a la rotura alcanzadas por los nanocompuestos fueron menores que las del PP puro.

En la figura 7.26 se observa principalmente en los nanocompuestos el fenómeno conocido como microcavitación o *craze*. Los polímeros termoplásticos son capaces de sufrir una forma localizada de deformación plástica conocida como *crazing*, para lo cual se requiere de una componente hidrostática positiva. Este fenómeno ocurre sólo en tracción y en compresión es inhibido. Los *crazes* necesitan para generarse de una superficie libre y se orientan en forma perpendicular a la dirección de tracción. Son regiones de polímero cavitado y no verdaderas fisuras, a pesar de que las fisuras que conducen a una eventual falla del espécimen usualmente nuclean en *crazes* pre existentes [13].

Las superficies libres a partir de las cuales se origina *craze* en el PP puro constituyen los bordes laterales de los especímenes. Por su parte, en los nanocompuestos PP/organoarcilla no sólo se generan a partir de dichos bordes sino que las plateletas de arcilla actúan como superficies libres debido a la orientación de las mismas dada por el flujo.

Los valores del módulo elástico aproximado y tensión de fluencia se muestran en las figuras 7.27 y 7.28.



**Figura 7.27.** Módulo elástico en función del porcentaje de MB.

**Figura 7.28.** Tensión de fluencia en función del porcentaje de MB.

El módulo elástico aparente permanece prácticamente invariable con el agregado de MB. Esto puede atribuirse a que se compensa el efecto endurecedor de la arcilla con el agregado de PP-man, el cual es más blando que la matriz. Sin embargo, la tensión de fluencia disminuye con la incorporación de MB, aparentemente hasta 6% donde permanece constante. Esto coincide con la mayor plasticidad observada en las probetas ensayadas a partir del 6% (figura 7.26 c y d). A bajos contenidos de MB se genera plastificación por la incorporación del PP-man, el cual es un agente compatibilizante que genera polaridad. A partir del 6% de MB aparecen signos de deformación plástica y se alcanzan mayores elongaciones. La tensión de fluencia permanece casi invariable con mayor contenido de MB por efecto de la restricción del movimiento molecular en las regiones amorfas del polímero, o bien por el simple refuerzo mecánico de la fase dispersa.

## 7.2.2. Caracterización mecánica al impacto

### 7.2.2.1. Impacto cajas

Las curvas carga–desplazamiento correspondientes a los distintos contenidos de MB para las dos zonas de impacto de las cajas se muestran en las figuras 7.29 y 7.30.

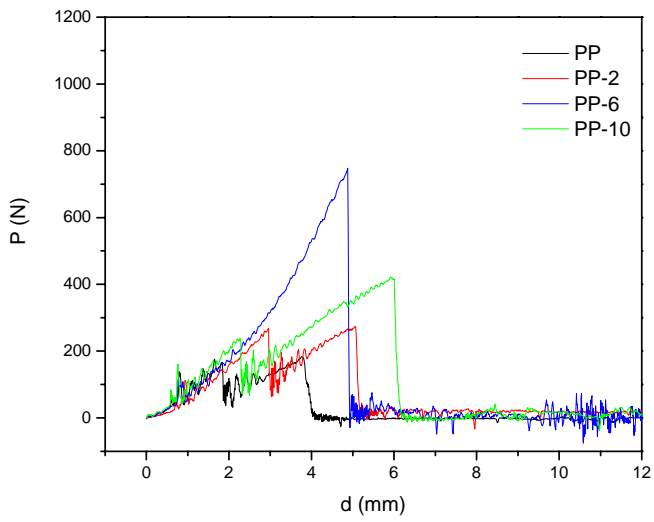


Figura 7.29. Curvas carga-desplazamiento para la zona PI.

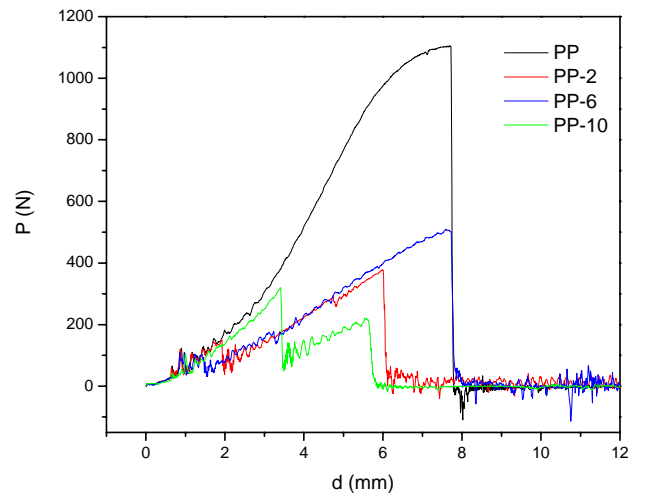


Figura 7.30. Curvas carga-desplazamiento para la zona LS.

En las figuras 7.31 a 7.34 se compara la respuesta al impacto de las dos zonas geométricas de las cajas para cada material.

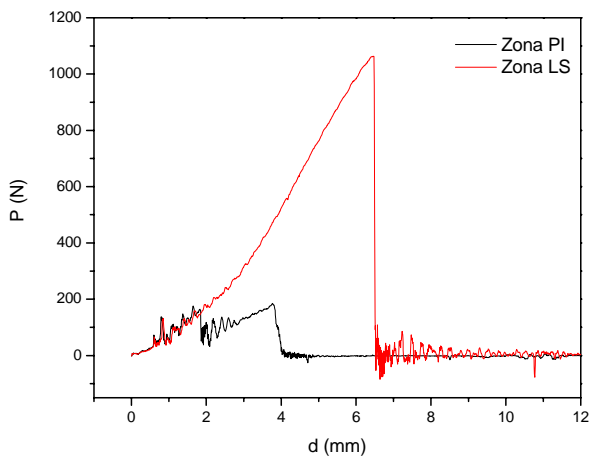


Figura 7.31. Curvas carga-desplazamiento para PP.

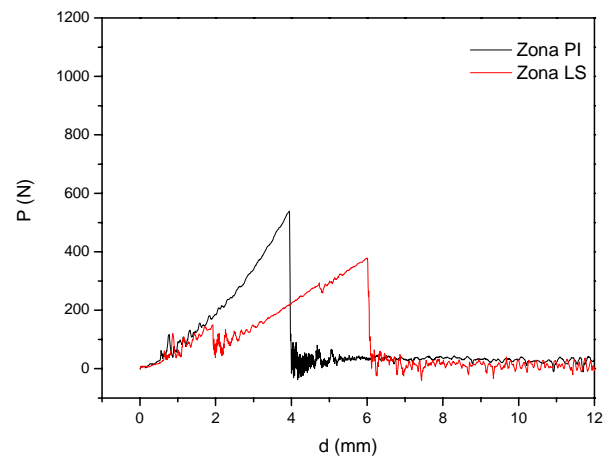
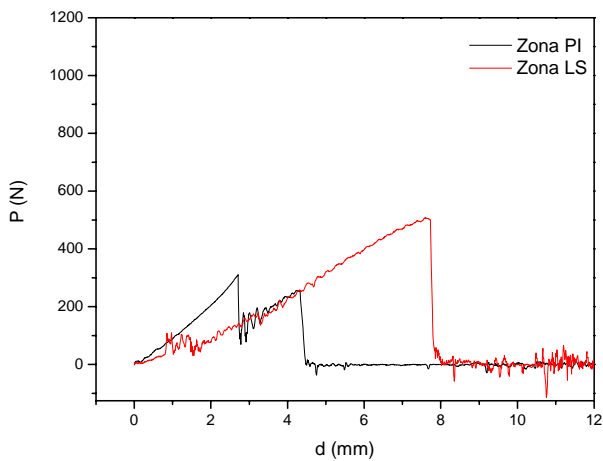
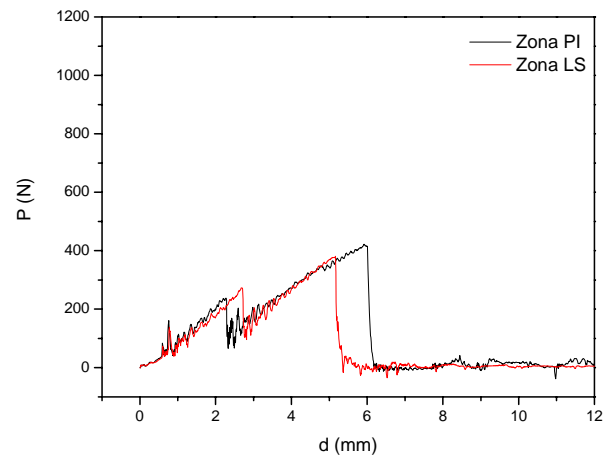


Figura 7.32. Curvas carga-desplazamiento para PP-2.



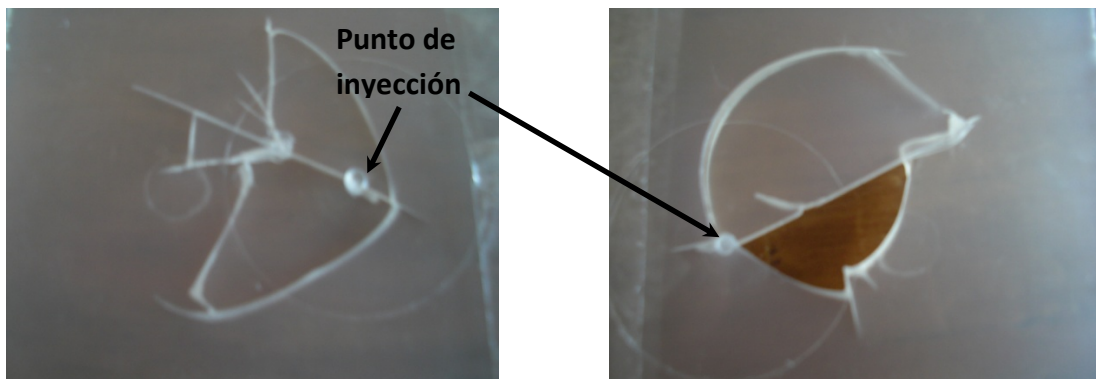
**Figura 7.33.** Curvas carga-desplazamiento para PP-6.



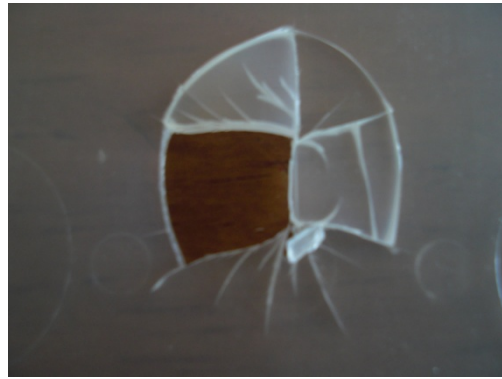
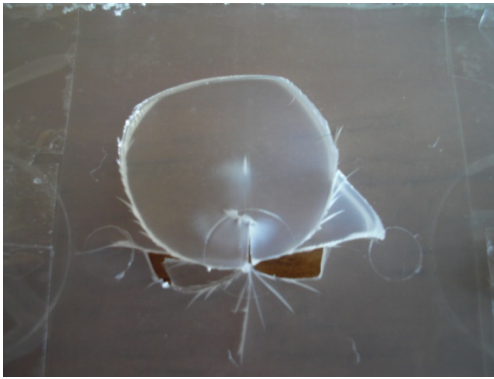
**Figura 7.34.** Curvas carga-desplazamiento para PP-10.

La totalidad de las curvas de impacto de las cajas se encuentra en el Apéndice (punto 9.1). En este punto se muestran algunas con el fin de analizar la influencia del contenido de MB y la distribución de propiedades en las cajas.

Las figuras 7.35 a 7.42 muestran ejemplos de los patrones de rotura generados por los ensayos para todas las cajas (PP, PP-2, PP-6 y PP-10) en las dos zonas estudiadas (PI y LS).



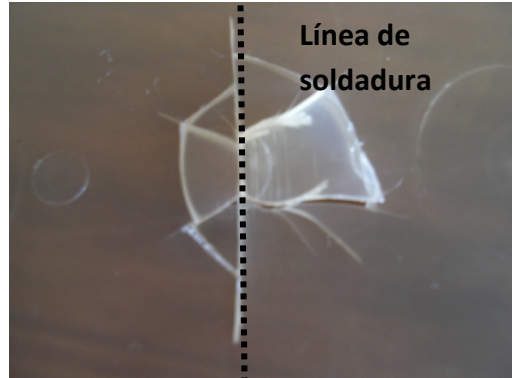
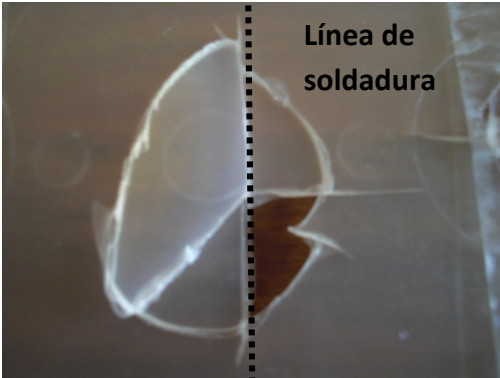
**Figura 7.35.** Muestras de PP impactadas en la zona PI.



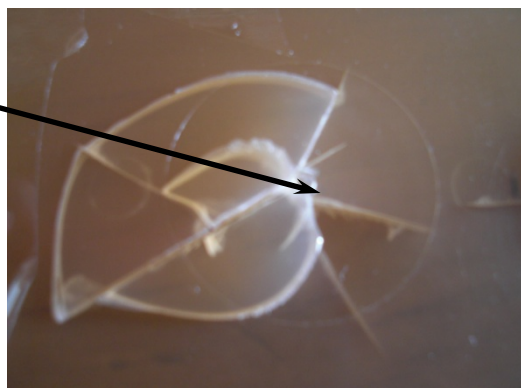
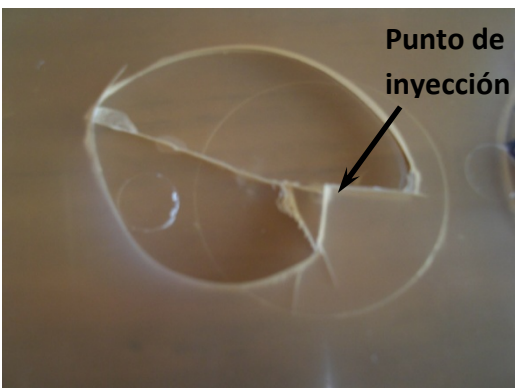
**Figura 7.36.** Muestras de PP impactadas en la zona LS.



**Figura 7.37.** Muestras de PP-2 impactadas en la zona PI.

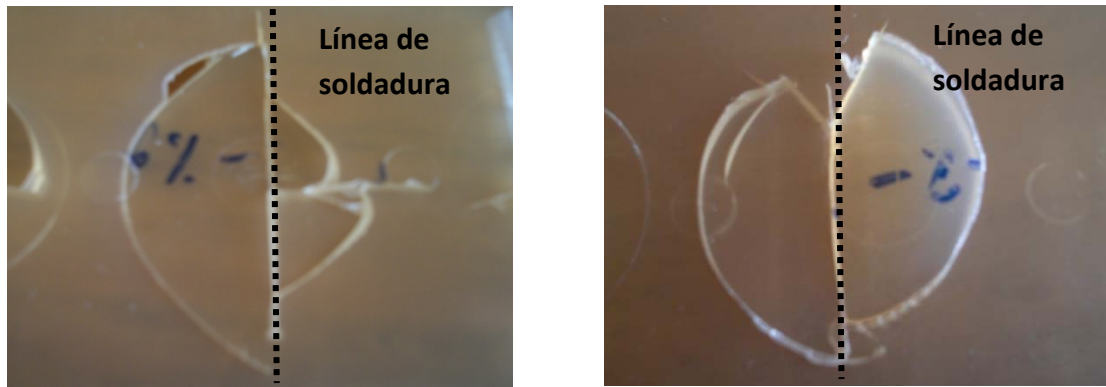


**Figura 7.38.** Muestras de PP -2 impactadas en la zona LS.

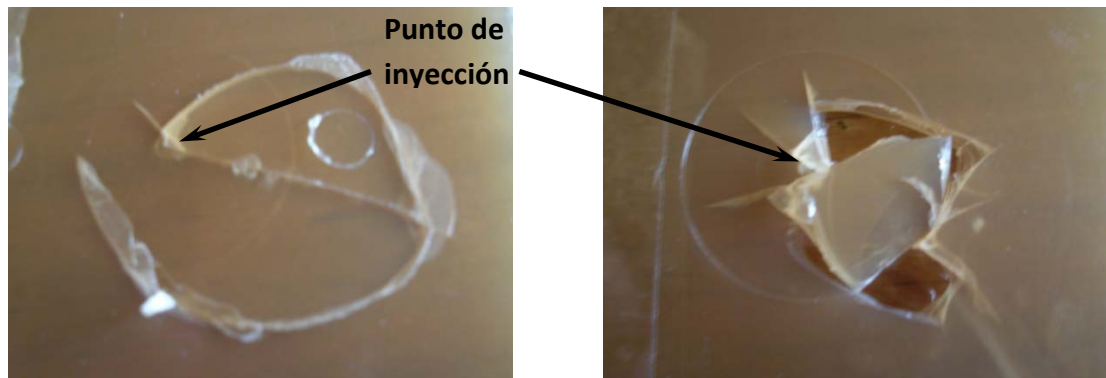


**Figura 7.39.** Muestras de PP -6 impactadas en la zona PI.

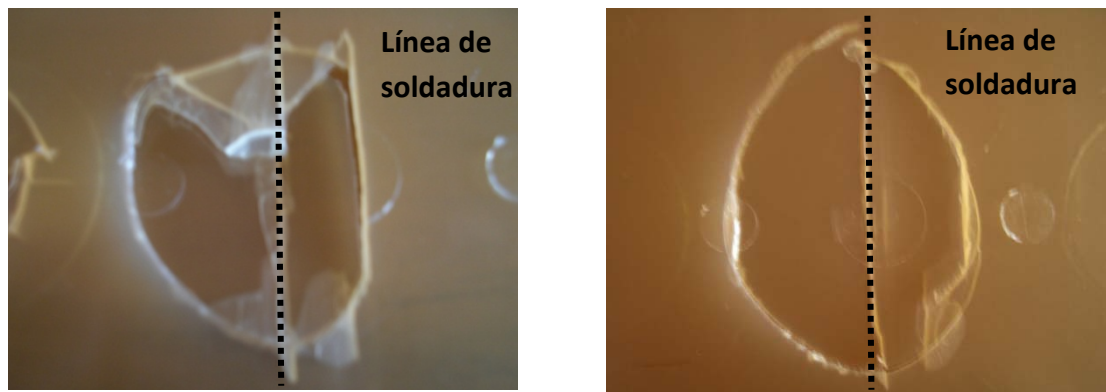




**Figura 7.40.** Muestras de PP -6 impactadas en la zona LS.



**Figura 7.41.** Muestras de PP-10 impactadas en la zona PI.



**Figura 7.42.** Muestras de PP -10 impactadas en la zona LS.

De la observación de las curvas de PP (ver Apéndice figuras 9.1 y 9.5) es posible detectar una gran variabilidad en las mismas principalmente en las correspondientes a la zona LS. Esto puede deberse a que a temperatura ambiente el PP se encuentra en la zona de transición dúctil - frágil. Si bien con el agregado de MB se observa una menor dispersión en las curvas carga-desplazamiento para dicha zona, la energía absorbida en el impacto es considerablemente menor en comparación al PP. La situación opuesta se da en la zona PI, donde aparentemente el contenido óptimo de MB es el



correspondiente al 6%, el cual muestra la mayor energía de impacto. Puede inferirse que a mayores contenidos de MB, las partículas de arcilla se aglomeran en mayor medida, dando como resultado defectos que actúan como concentradores de tensiones.

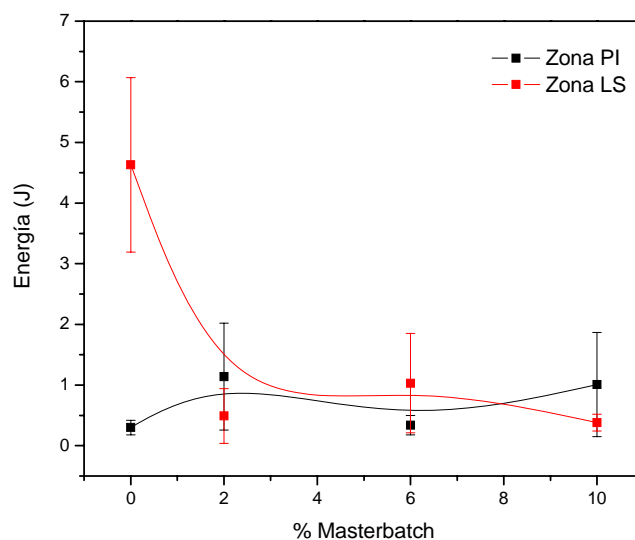
Se observó un resultado sorprendente en las piezas de PP en las cuales la línea de soldadura exhibió un comportamiento más dúctil (Fig. 7.31) y una mayor tenacidad al impacto que en la zona PI bajo condiciones biaxiales. Esto se atribuye a la interdifusión que se produce en la línea de soldadura por el choque entre ambos frentes de flujo.

La aparición de dos picos en las curvas de impacto (Figs. 7.33 y 7.34) puede deberse a la presencia de fisuras de tipos radial y circunferencial (ver figuras 7.39 a 7.42). En el primer pico se produce la iniciación por fisuras de tipo radiales, luego la carga cae prácticamente a cero donde se produce el arresto de las mismas y finalmente el segundo pico corresponde al desarrollo de fisuras circunferenciales que generan la fractura total permitiendo el paso del percusor hacia el otro lado e incrementan la energía absorbida [14].

Los valores obtenidos de energía de impacto de las cajas se muestran en la tabla 7.1 y la figura 7.43 muestra la variación de dicha energía con el porcentaje de MB para las dos zonas impactadas. Para la determinación de la energía de impacto se consideró el área por debajo del primer pico del registro, ya que allí es donde se origina el daño.

	Posición	E promedio (J)	Desviación estándar
PP	PI	0,3	0,12
	LS	4,63	1,44
PP-2	PI	1,14	0,88
	LS	0,49	0,45
PP-6	PI	0,34	0,16
	LS	1,03	0,82
PP-10	PI	1,01	0,86
	LS	0,38	0,14

**Tabla 7.1.** Valores de energía de impacto para las cajas.



**Figura 7.43.** Energía de impacto en función del porcentaje de MB para las zonas PI y LS.

Se observa una marcada diferencia entre la energía de impacto en la zona PI (punto de inyección) y en la zona LS (línea soldadura) para las cajas de polipropileno puro. A medida que se le agrega arcilla, dicha diferencia se reduce, alcanzando valores similares de energía absorbida en ambos puntos de la caja. Esto indica que si bien el comportamiento empeora, la pieza presenta mayor homogeneidad en las propiedades. La incorporación de arcilla induce fragilidad en la pieza posiblemente debido al despegue entre las partículas y la matriz polimérica.

De la observación de las muestras impactadas en forma biaxial se concluye que en todos los casos los puntos de inyección y la línea de soldadura inducen fisuras. En el caso de las líneas de soldadura, las superficies de fractura involucradas son mayores, lo cual implica una mayor absorción de energía.

Las fallas se originan en el punto más débil de la pieza y propagan desde allí debido a esfuerzos radiales y circunferenciales [15].

La mayor energía absorbida en la línea de soldadura para las piezas de PP (figura 7.31) se condice con una mayor superficie de fractura observada en las piezas impactadas (figuras 7.35 y 7.36).

Los patrones de impacto obtenidos son diferentes para las muestras correspondientes a ambas zonas. En las piezas de PP correspondientes a la zona PI

(figura 7.35) la falla se produce por la separación en la dirección del flujo del fundido. En cambio, en las líneas de soldaduras puede observarse que algunas fisuras propagan radialmente desde el punto central de impacto, mientras que otras forman un camino circular alrededor del mismo punto (figura 7.36). También en la línea de soldadura hay evidencia de deformación plástica dada por la presencia de *stress whitening* (figura 7.36). En consiguiente, predomina la orientación molecular inducida por el flujo, y la línea de soldadura no fue determinante de la resistencia al impacto de las piezas.

La línea de soldadura de las piezas de PP/nanoarcilla no presenta mayor tenacidad que la zona cercana a los puntos de inyección. Se observa en ambas zonas que hay un camino preferencial de fisuras a lo largo de la dirección del flujo en la zona PI (figuras 7.37, 7.39 y 7.41) y a lo largo de la línea de soldadura en la zona LS (figuras 7.38, 7.40 y 7.42).

Con el agregado de MB se observa una mayor cantidad de fisuras secundarias (figuras 7.37 y 7.38), lo cual se evidencia en el menor tamaño de los trozos. El contorno de la fisura con 10% de MB es considerablemente mayor que en polipropileno puro. Con menor contenido de MB, el contorno se reduce. Posiblemente falta interdifusión perpendicular a las líneas de flujo.

En conclusión, en estas piezas no se respeta la simetría de la rotura derivada del estado de sollicitación impuesta, debido a que tanto el patrón de flujo como la formación de líneas de soldadura actúan como defectos, induciendo fallas en direcciones preferenciales.

El descenso en la energía de impacto en la línea de soldadura con el agregado de MB (Fig. 7.43) es consecuencia de la menor movilidad molecular y densidad de entanglements en dicha zona, debido al aumento de viscosidad resultado de la adición de arcilla, y la orientación desfavorable de las partículas de arcilla en el plano de la línea de soldadura. Sin embargo, el descenso en la tenacidad al impacto no se debe a la formación de líneas de soldadura, lo cual indica que en estas piezas la orientación molecular y de las partículas de arcilla es el factor determinante.

### 7.2.2.2. Impacto discos

Con el fin de independizarse del patrón de flujo de las cajas, se realizaron ensayos de impacto sobre discos inyectados.

En la figura 7.44 se muestran comparativamente las curvas carga-desplazamiento correspondientes al impacto de discos con distintos contenidos de arcilla.

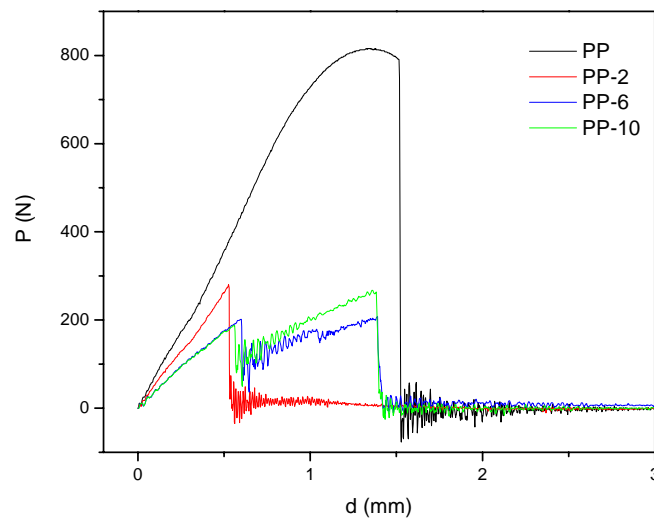


Figura 7.44. Curvas carga-desplazamiento de discos.

En las figuras 7.45 a 7.48 se muestran las curvas correspondientes a todos los ensayos realizados sobre discos, mientras que en las figuras 7.49 a 7.52 se muestran los patrones de rotura correspondientes.

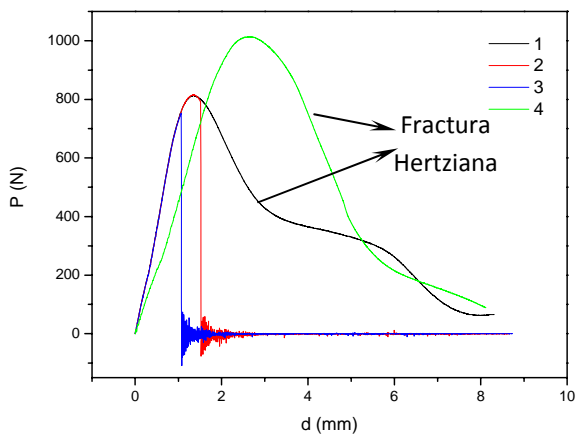


Figura 7.45. Curvas carga-desplazamiento PP.

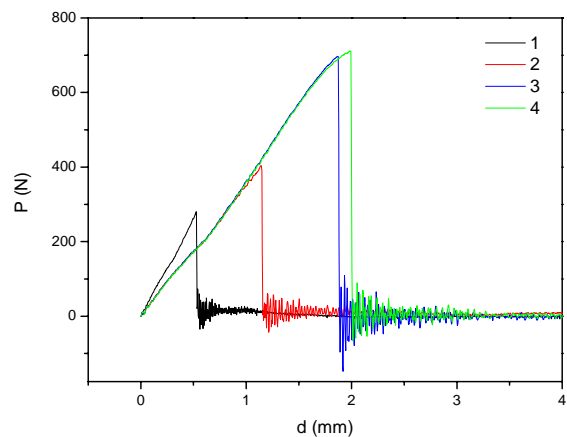
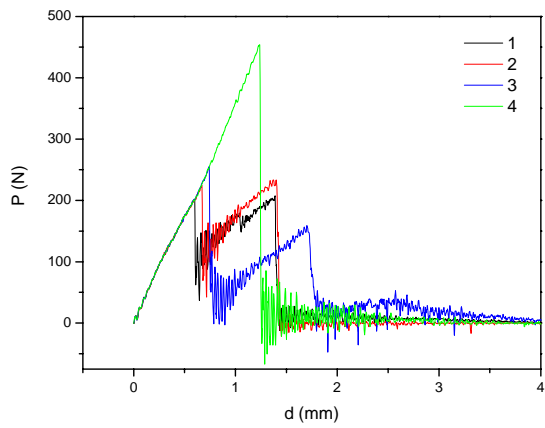
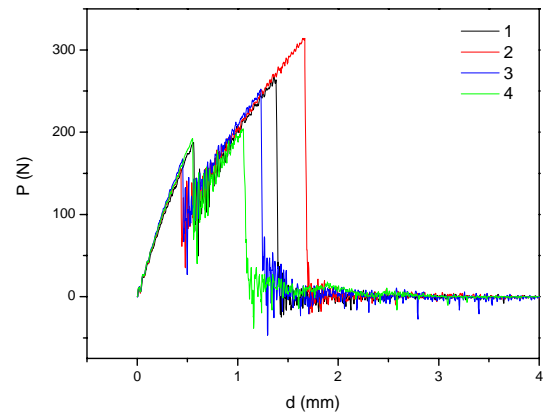


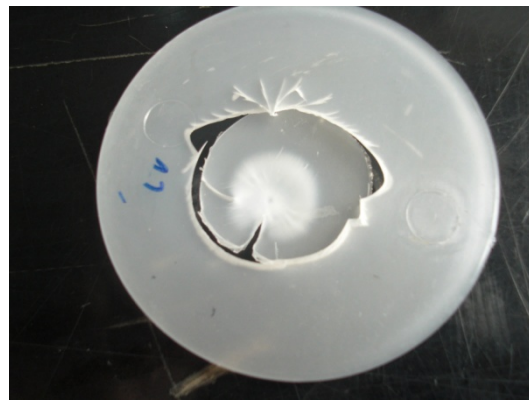
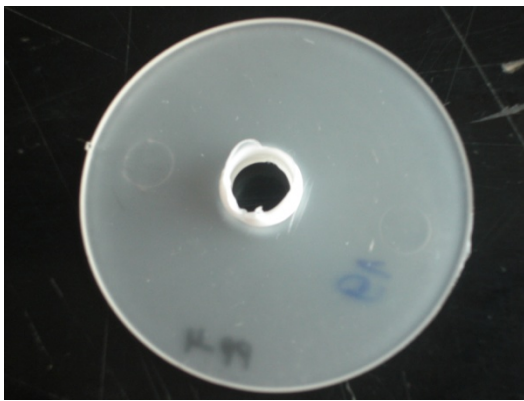
Figura 7.46. Curvas carga-desplazamiento PP-2.



**Figura 7.47.** Curvas carga-desplazamiento PP-6.



**Figura 7.48.** Curvas carga-desplazamiento PP-10.



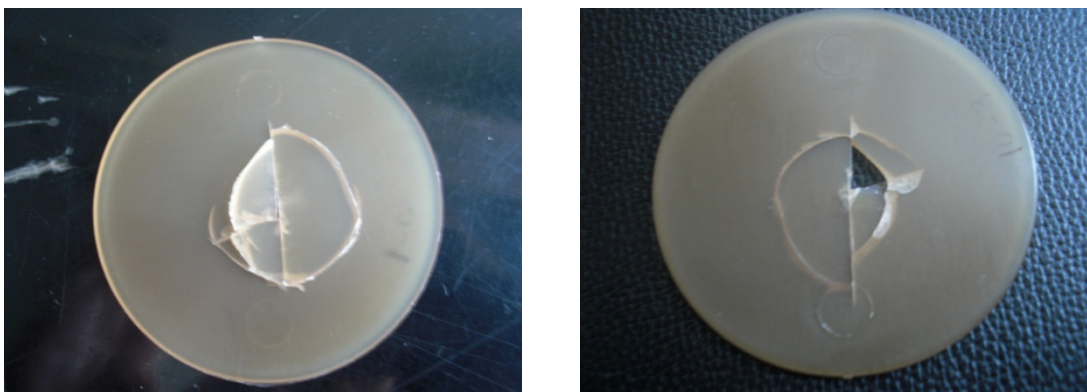
**Figura 7.49.** Discos de PP impactados.



**Figura 7.50.** Discos de PP-2 impactados.



**Figura 7.51.** Discos de PP-6 impactados.



**Figura 7.52.** Discos de PP-10 impactados.

Al igual que en el impacto de las cajas, se observa un comportamiento consistente con la región de transición dúctil – frágil del polipropileno que se da a temperatura ambiente. Con el agregado de MB, si bien el material se fragiliza, disminuye la dispersión en las curvas obtenidas.

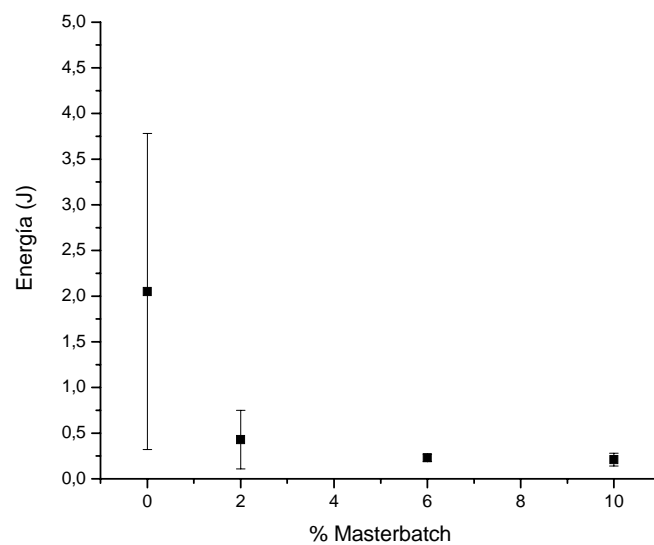
La figura 7.49 (izquierda) muestra el patrón de fractura de tipo hertziana, la cual se caracteriza por presentar mayor deformación plástica y por lo tanto, absorbe más energía. Por la diferencia entre ambos patrones de fractura, nuevamente se evidencia el estado de transición dúctil-frágil que presenta el PP a temperatura ambiente. Se observa *stress whitening* en el PP (Fig. 7.49, derecha) y también en el PP con 2% de MB (Fig. 7.50, derecha), lo cual indica un mayor grado de deformación plástica. En el resto de los casos, la fractura fue frágil.

Exceptuando el caso de fractura hertziana, en el resto de los discos se observa la influencia del patrón de flujo sobre la morfología de la rotura (Figura 4.2b). Se forma una fisura principal en la dirección preferencial del flujo en la piel.

En la tabla 7.2 se muestran los valores obtenidos de energía de impacto de los discos y en la figura 7.53 se vuelcan tales valores.

	E promedio (J)	Desviación estándar
PP	2,05	1,73
2%	0,43	0,32
6%	0,23	0,04
10%	0,21	0,07

**Tabla 7.2.** Valores de energía de impacto para los discos.



**Figura 7.53.** Energía a la fractura en función del porcentaje de MB para los discos.

Se ve claramente cómo el agregado de MB disminuye la energía a la fractura. El material resulta más frágil debido a que la arcilla puede actuar como núcleo para el crecimiento de fisuras y al ser un refuerzo rígido impide la deformación de la matriz.

## 7.2.2. Caracterización mecánica a la fractura

Las figuras 7.54 a 7.56 muestran las curvas fuerza-desplazamiento en las distintas zonas de toma de muestras y para los diferentes contenidos de masterbatch, de modo de analizar la influencia del agregado de MB en la respuesta mecánica.

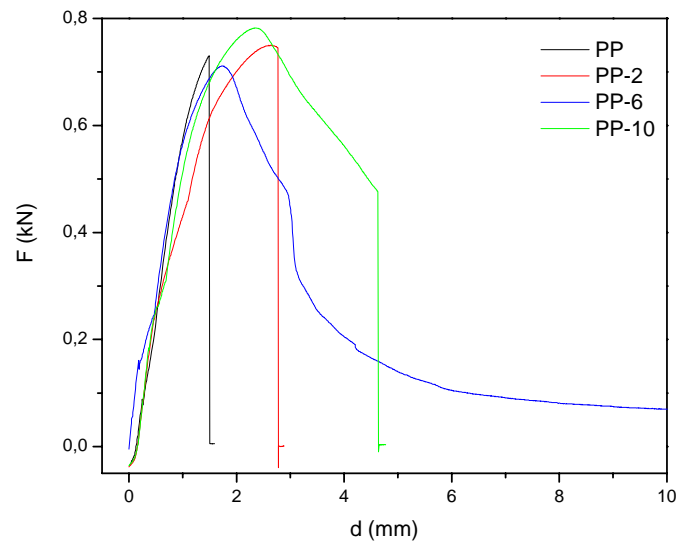


Figura 7.54. Curvas fuerza-desplazamiento para muestras tomadas de la zona PI.

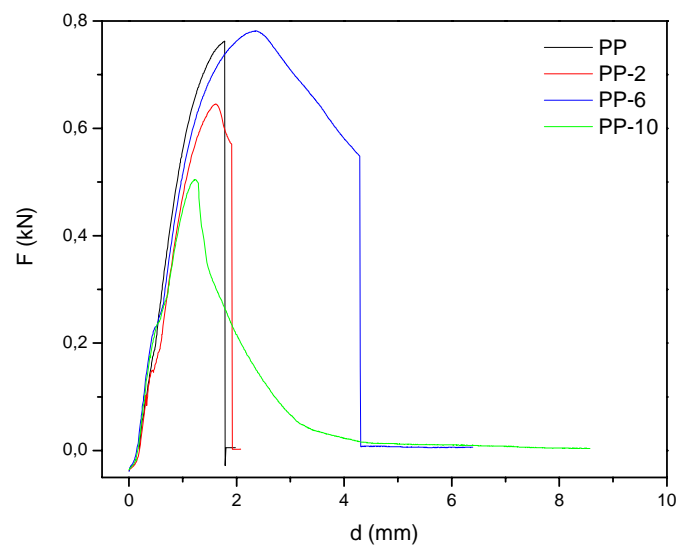
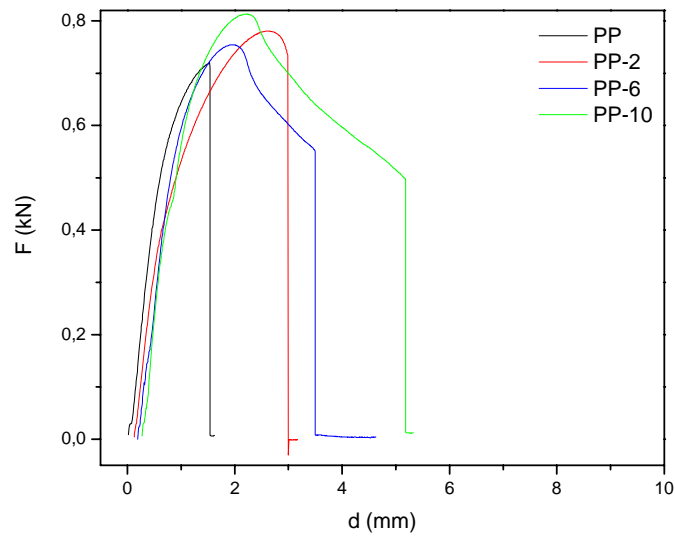


Figura 7.55. Curvas fuerza-desplazamiento para muestras tomadas de la zona LS.

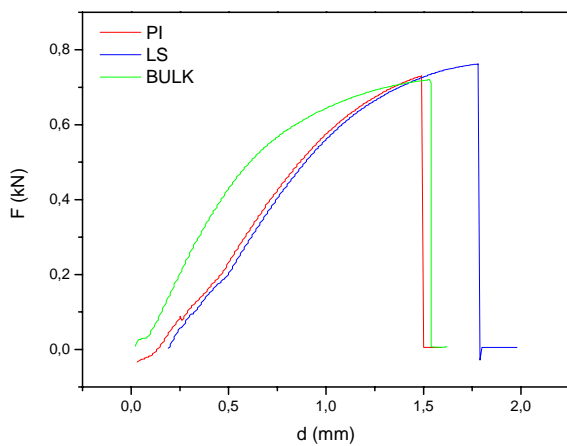




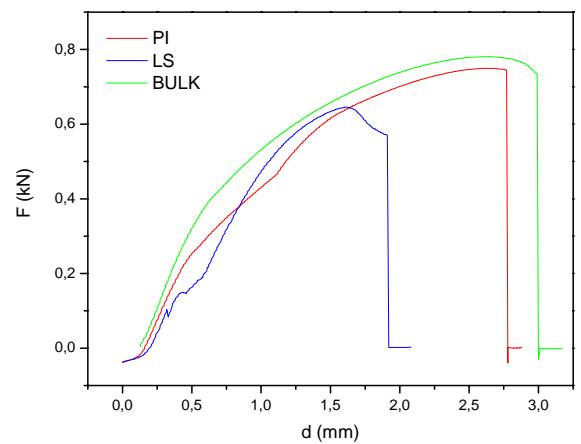
**Figura 7.56.** Curvas fuerza-desplazamiento para muestras tomadas de la zona BULK.

Se evidencia claramente cómo con el agregado de MB aumenta la energía absorbida y el desplazamiento a la rotura total en todas las zonas de la caja.

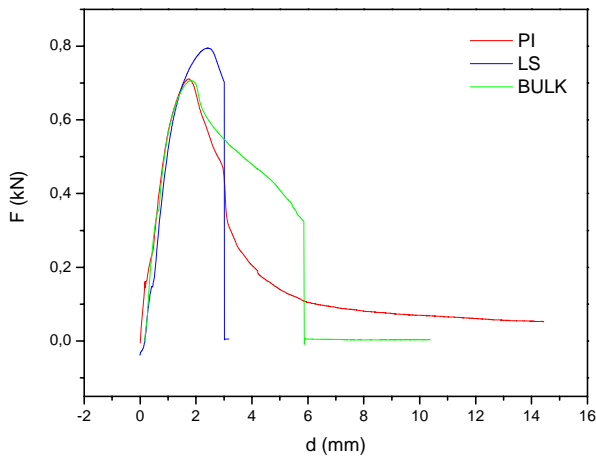
En las figuras 7.57 a 7.60 se muestra la variación de la respuesta mecánica a la fractura según la zona de toma de muestras, para los distintos porcentajes de MB.



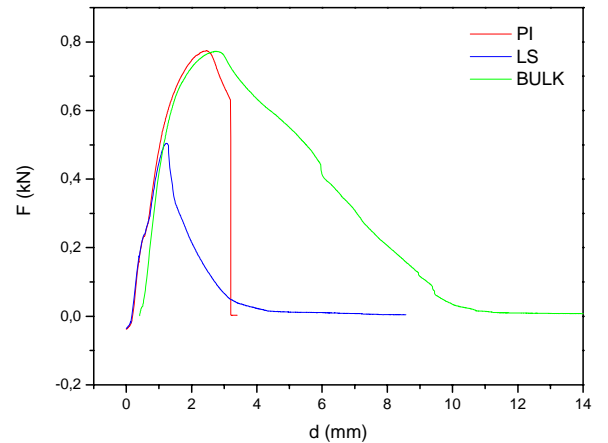
**Figura 7.57.** Curvas fuerza-desplazamiento para PP.



**Figura 7.58.** Curvas fuerza-desplazamiento para PP-2.



**Figura 7.59.** Curvas fuerza-desplazamiento para PP-6.



**Figura 7.60.** Curvas fuerza-desplazamiento para PP-10.

Es evidente que los resultados no sólo dependen del contenido de MB agregado al PP sino también de la zona geométrica de donde fueron extraídas las muestras.

Los especímenes correspondientes al PP puro y con 2% de MB exhibieron fractura frágil en todos los casos. Para las muestras con 6% de MB dicha fractura ocurrió preferentemente en la zona LS (ver Apéndice, figura 9.13) y para aquellas con 10% de MB, en la zona PI (ver Apéndice, figura 9.14). En los casos en los que se observó fractura frágil la fuerza cayó casi instantáneamente de la fuerza máxima a cero, mostrando muy baja propagación de energía.

En el caso del PP puro se observa que la zona LS correspondiente a la línea de soldadura, muestra una mayor absorción de energía que la zona PI cercana a los puntos de inyección. En este caso, la orientación del flujo en las zonas cercanas a los puntos de inyección es un factor que genera mayor debilidad que la formación de una línea de soldadura, esto es porque en la línea de soldadura el choque entre los frentes de flujo no solo genera interdifusión en las dirección de los mismos, sino también lateralmente.

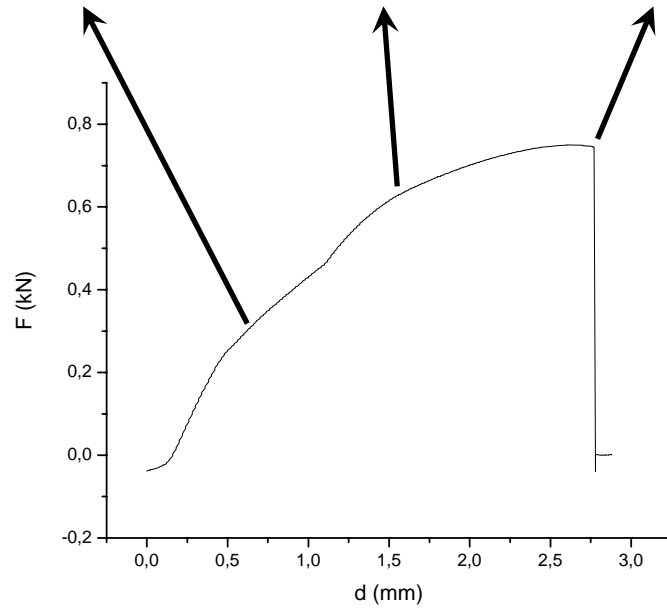
Una inspección detallada de los lados laterales de los especímenes DENT ensayados puede proveer mayor información en la fenomenología de la fractura. Un patrón típico de propagación para una muestra ensayada de PP se observa mediante microscopio óptico en la figura 7.61.



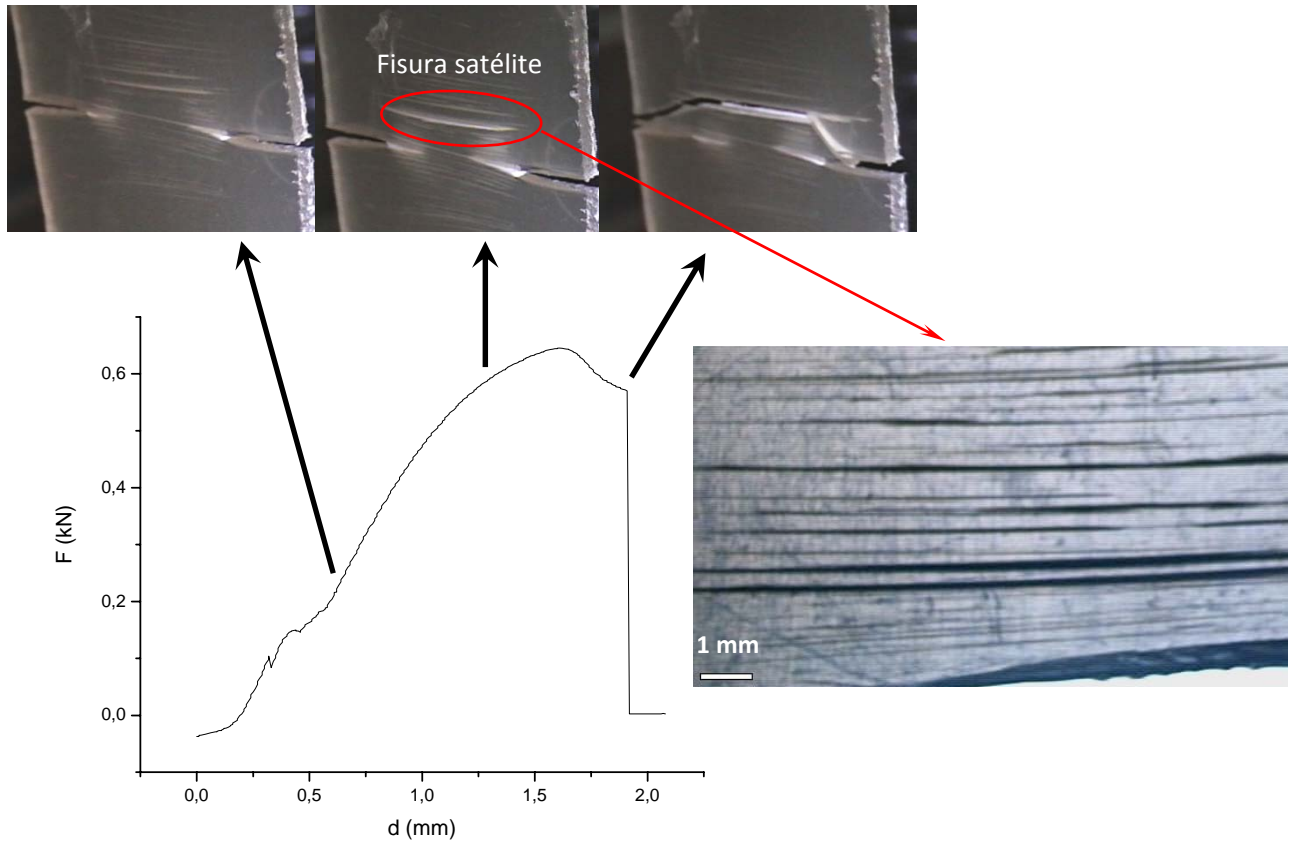
**Figura 7.61.** Vista lateral de un espécimen de PP tomado de la zona PI mostrando el camino de propagación de la fisura.

Se observa claramente que el PP se comporta en forma frágil y la fisura propaga a través del ligamento del espécimen. Sin embargo, las muestras no presentan propagación meramente en el plano de la entalla sino que la fisura original se desvía del plano normal al de aplicación de la tensión uniaxial con dirección hacia el punto de inyección, dada por la orientación del flujo. Consecuentemente el modo de propagación en el espécimen deja de ser puramente el modo I.

En las figuras 7.62 y 7.63 se muestran las secuencias de fotografías de ensayos típicos para las cajas de PP-2 en dos de las zonas evaluadas.



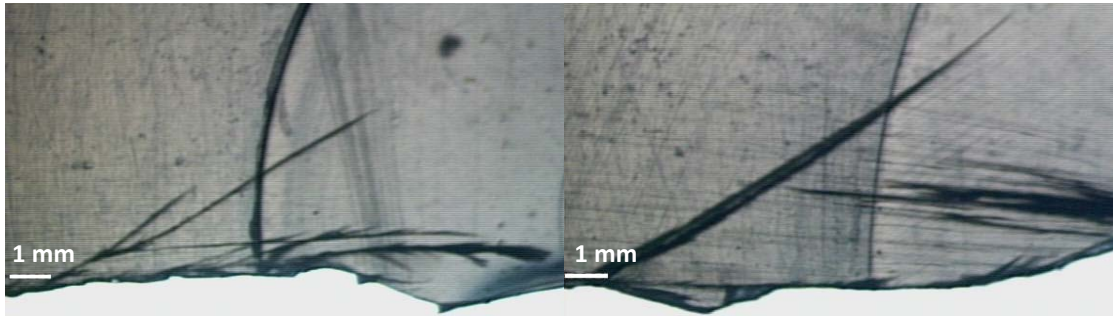
**Figura 7.62.** Curva fuerza-desplazamiento y secuencia de fotos para una muestra de PP-2 tomada de la zona PI.



**Figura 7.63.** Curva fuerza-desplazamiento, secuencia de fotos durante el ensayo y vista lateral de la zona de fractura para una muestra de PP-2 tomada de la zona LS.

En la figura 7.62 se observa con claridad el emblanquecimiento que se produce en la punta de la fisura previo a la propagación de la misma, evidenciando un cierto grado de deformación plástica. En la figura 7.63 se aprecia el crecimiento de fisuras secundarias tipo satélite, cuyo detalle se muestran en la fotografía obtenida con microscopio óptico. La figura 7.64 muestra el detalle de los lados laterales de especímenes ensayados PP-2 tomados de la zona PI.

Cabe aclarar que el salto que puede apreciarse en la figura 7.63 correspondiente a un valor de fuerza de 0,15 kN aproximadamente, se debe a un desajuste propio de la máquina y no es representativo del ensayo realizado.



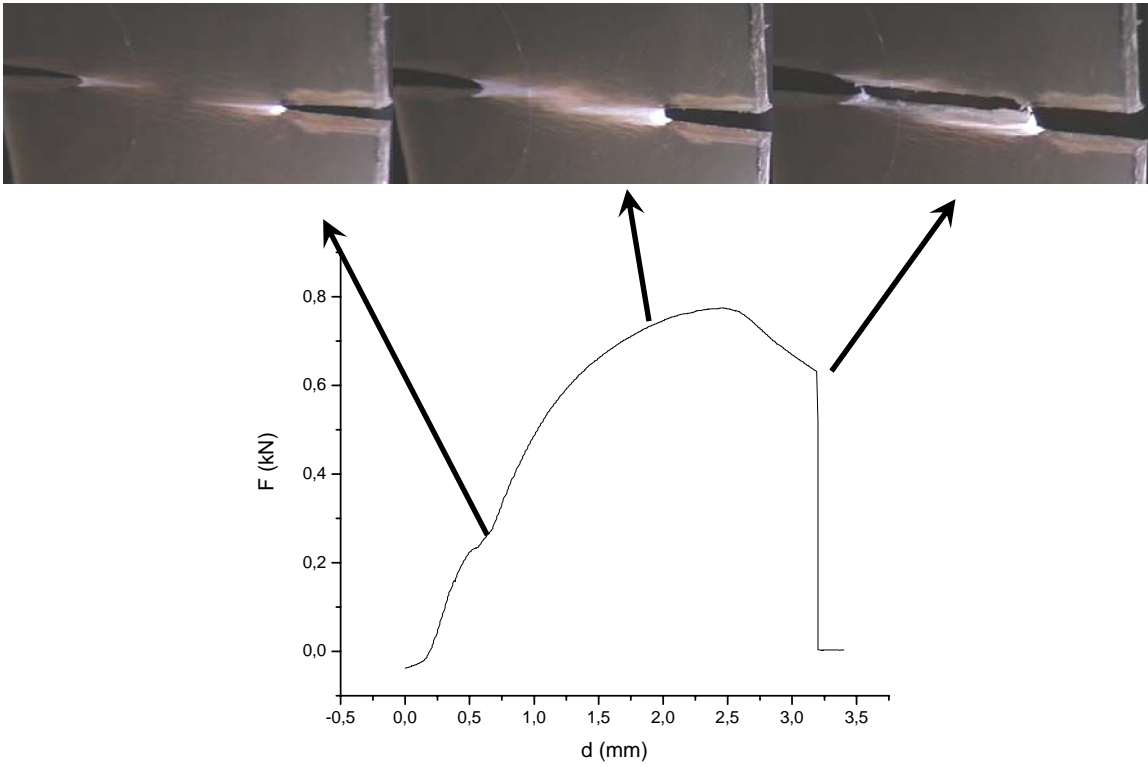
**Figura 7.64.** Patrón de fisuras secundarias en muestras de PP-2 tomadas de la zona PI.

Al igual que en el PP, en la figura 7.64 se observa ramificación en las fisuras que se desprenden de la entalla original, denotando un cambio en el modo de propagación.

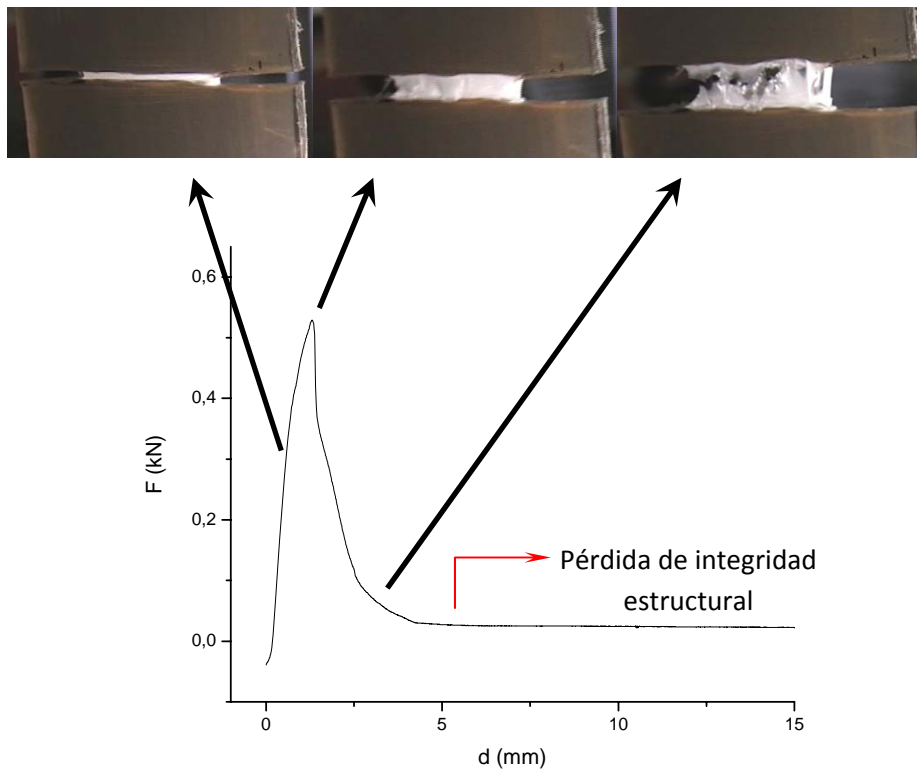
Durante la carga, se desarrollaron fisuras de tipo satélite en planos paralelos al de la fisura principal en muestras PI y LS (figuras 7.62 y 7.63). Estas fisuras parecen ser *craze* inducidos por la orientación favorable de las partículas de arcilla, generada por el procesamiento, que actúan como superficies libres para la iniciación de *craze*, como se verificó previamente en los ensayos de tracción.

En los nanocompuestos PP/arcilla, aparecieron fisuras satélites que se desarrollaron en planos paralelos al de la fisura principal. En PP-2, donde el grado de deformación dúctil es bajo, la coalescencia de estas fisuras satélites provocó la desviación de la fisura principal fuera del plano original (normal al de aplicación de la carga) y como en el caso de las muestras de PP, el espécimen deja de estar cargado en el modo simple I, sino que se encuentra en un modo combinado entre I y II.

Las figuras 7.65 y 7.66 muestran la secuencia de fotografías de ensayos típicos de probetas de PP-10 en dos de las zonas estudiadas.

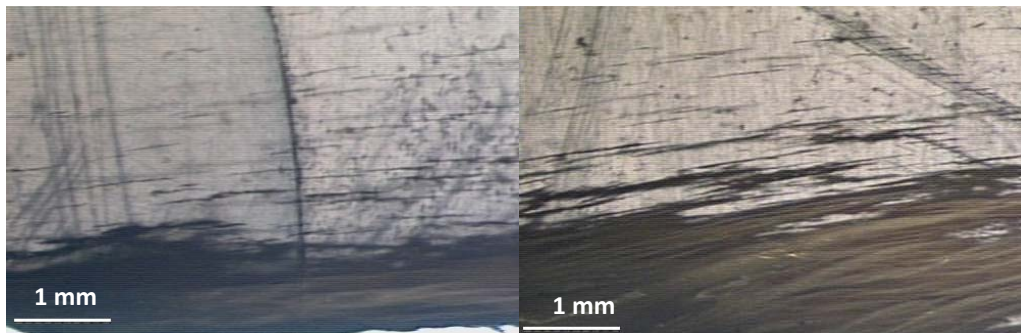


**Figura 7.65.** Curva fuerza-desplazamiento y secuencia de fotos para una muestra de PP-10 tomada de la zona PI.

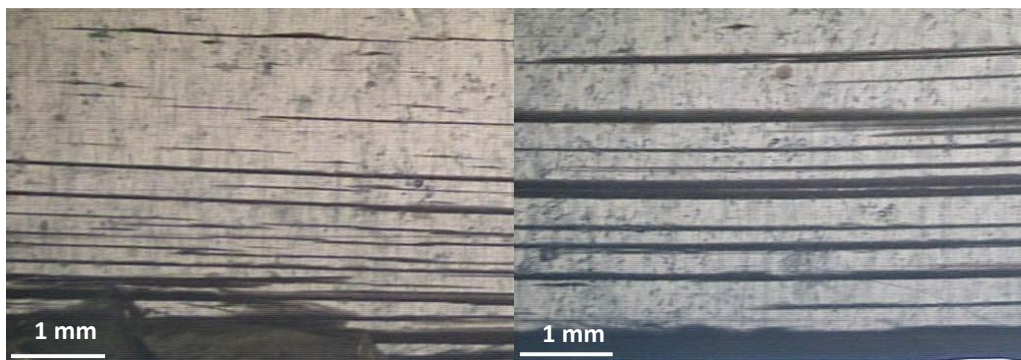


**Figura 7.66.** Curva fuerza-desplazamiento y secuencia de fotos para una muestra de PP-10 tomada de la zona LS.

Las figuras 7.67 y 7.68 muestran el detalle de las zonas de fractura observadas con microscopio óptico de muestras de PP-10 tomadas de las zonas PI y LS.



**Figura 7.67.** Patrón de fisuras en muestras de PP-10 tomadas de la zona PI.



**Figura 7.68.** Patrón de fisuras en muestras de PP-10 tomadas de la zona LS.

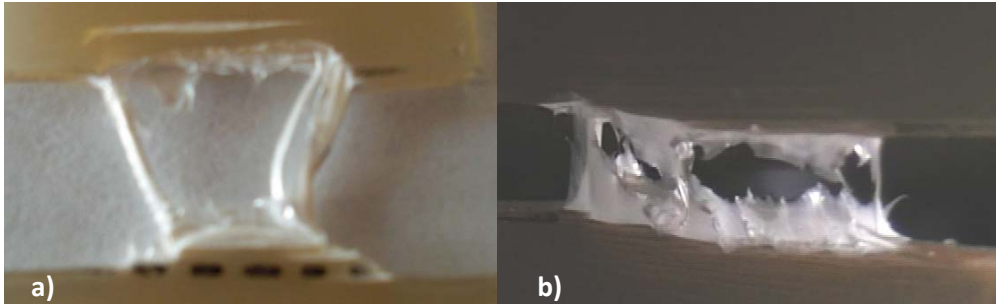
El mismo fenómeno de aparición de fisuras secundarias se observó en todas las cajas de los compuestos, como se observa en las figuras 7.63 y 7.65, y en los detalles de las figuras 7.67 y 7.68.

En la figura 7.66 se observa claramente la resistencia de la capa superficial (piel), la cual permite una mayor elongación para los compuestos de mayor contenido de MB.

Se observa un incremento de ductilidad con el contenido de MB, lo cual se evidencia por el emblanquecimiento en el ligamento remanente durante el ensayo. Sin embargo, las vistas laterales de las muestras más dúctiles mostraron que las mismas tuvieron fractura frágil en el centro del espesor, con muy pequeño grado de deformación plástica. El mayor aumento en el desplazamiento en las curvas carga-desplazamiento fue causado por la elongación, acuellamiento y deformación gradual de la piel, la cual es la que permitió que las dos mitades de los especímenes se

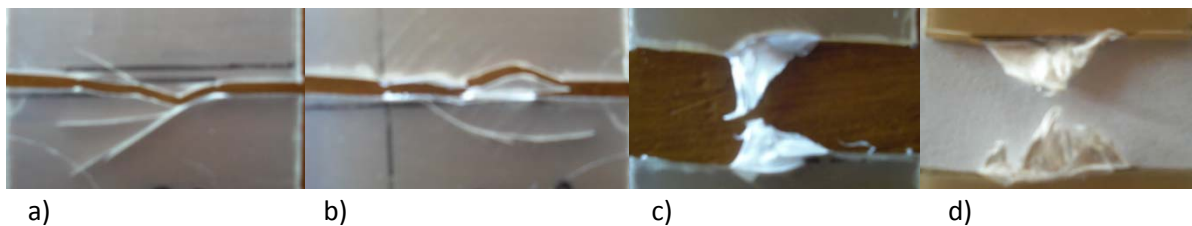


mantuvieran conectadas. Este efecto es probablemente debido a las diferencias observadas en la morfología de la piel inducida por el contenido de arcilla. Esto puede observarse en la figura 7.69.



**Figura 7.69.** Vista de la fractura de a) PP-6, zona PI y b) PP-10, zona LS.

La figura 7.70 muestra los patrones de fractura para algunas de las muestras tomadas de la zona BULK, la cual es la más alejada del punto de inyección.



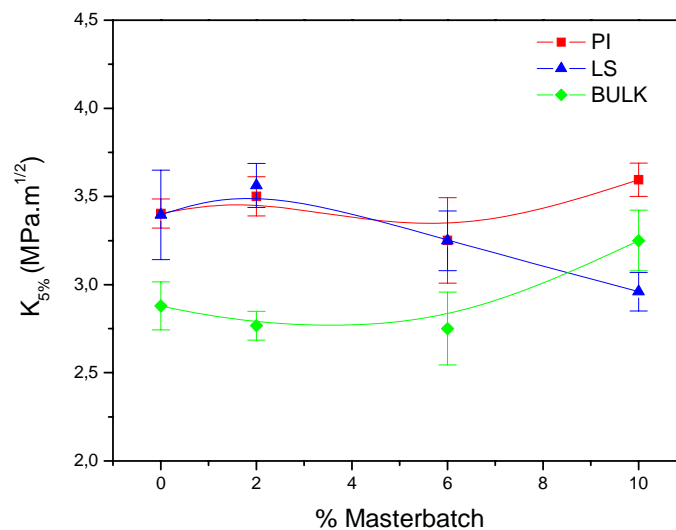
**Figura 7.70.** Patrones de roturas de muestras BULK: a) PP, b) PP-2, c) PP-6 y d) PP-10.

Puede apreciarse que en la zona BULK no se desarrollan las fisuras satélites observadas en las zonas restantes. Esto se debe a la distinta orientación de las partículas en esta región de la caja. En las muestras de PP y PP-2 se observa una desviación de la fisura principal con orientación hacia el punto de inyección, tal como se observó en la zona PI para las mismas composiciones, indicando nuevamente la influencia de la orientación de las moléculas y partículas, dada por el procesamiento, en el comportamiento a la fractura.

En la tabla 7.3 se muestran los valores obtenidos de  $K_{5\%}$  con sus correspondientes desviaciones estándar para los distintos materiales estudiados, dichos valores se grafican en la figura 7.71.

% MB	Posición	K <sub>5%</sub> (Mpa*m <sup>1/2</sup> )	Desviación estándar
0	PI	3,4	0,08
	LS	3,4	0,25
	BULK	2,88	0,14
2	PI	3,5	0,11
	LS	3,56	0,13
	BULK	2,77	0,08
6	PI	3,25	0,24
	LS	3,25	0,17
	BULK	2,75	0,21
10	PI	3,59	0,09
	LS	2,96	0,11
	BULK	3,25	0,17

**Tabla 7.3.** Valores de K<sub>5%</sub> y sus correspondientes desviaciones estándar.



**Figura 7.71.** K<sub>5%</sub> en función del porcentaje de MB para las tres zonas de toma de muestras.

Para definir si se trata del K<sub>IC</sub> es necesario determinar si las muestras se encuentran bajo un estado de deformación plana. Para ello se debe cumplir la condición expresada en la ecuación 7.1 [6].

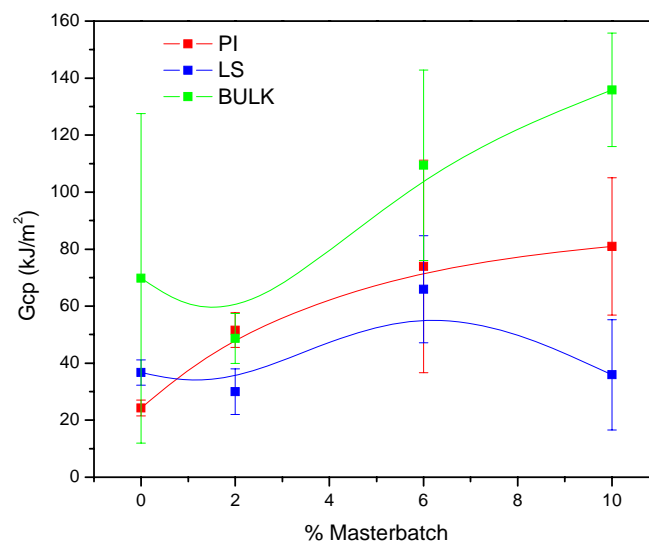
$$B, a, (W - a) \geq 2.5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_f} \right)^2 \quad \text{Ec. 7.1}$$

Con los datos obtenidos en la tabla 7.3 y los correspondientes la figura 7.27 ( $\sigma_y$ ), siendo  $B = 0.5$  mm,  $a = 7.5$  mm y  $W = 30$  mm, se determinó que para todas las probetas no se cumple la relación dada por la ecuación 7.1. Por lo tanto, los valores de  $K_{5\%}$  obtenidos no corresponden a valores de  $K_{IC}$ .

La tabla 7.4 muestra los valores correspondientes a  $G_{cp}$  para los especímenes ensayados con sus respectivas desviaciones estándar, dichos valores se grafican en la figura 7.72.

% MB	Posición	$G_{cp}$ (KJ/m <sup>2</sup> )	Desviación estándar
0	PI	24,25	2,82
	LS	36,72	4,43
	BULK	69,77	57,83
2	PI	51,59	6,07
	LS	30,02	8,01
	BULK	48,67	8,77
6	PI	73,91	37,29
	LS	65,92	18,75
	BULK	109,39	33,42
10	PI	80,95	24,08
	LS	35,92	19,36
	BULK	135,88	19,88

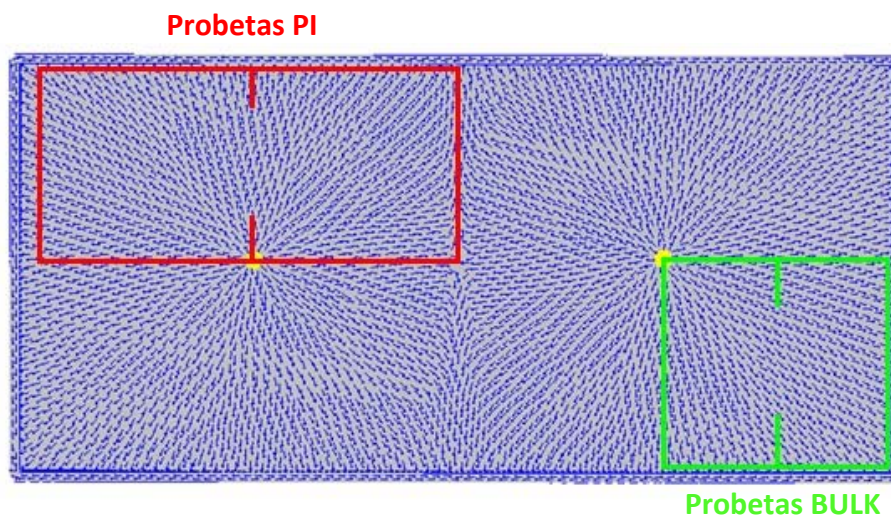
**Tabla 7.4.** Valores de  $G_{cp}$  y sus correspondientes desviaciones estándar.



**Figura 7.72.**  $G_{cp}$  en función del porcentaje de MB para las distintas zonas de toma de muestras.

Se observa claramente que el valor de tenacidad en la iniciación ( $K_{5\%}$ ) no depende en mayor medida del contenido de arcilla ni de la ubicación en la pieza. Además en las muestras tomadas de la línea de soldadura no se detectó un efecto de aumento de tenacidad, indicando que la misma actuó como un defecto importante. Sin embargo, la arcilla produce un efecto de aumento de tenacidad en la propagación ( $G_{cp}$ ) para las zonas PI y BULK. Desde el punto de vista mecánico existen dos fuentes potenciales de aumento de tenacidad en nanocompuestos de polímeros semicristalinos: delaminación o separación de las partículas y deformación de la matriz donde el mayor mecanismo de absorción de energía son las bandas de *craze* múltiple [16]. Es posible observar ambos efectos en estas piezas ya que las partículas intercaladas sufren delaminación de manera más fácil que las completamente exfoliadas, y por su parte el PP puede sufrir *craze* múltiple.

Por otra parte, el aumento de tenacidad en la propagación observado en la zona BULK es mayor que en la zona PI. Esta tendencia puede resultar de aspectos geométricos de la pieza y del proceso de llenado, como sugiere Cotterel y col. [16]. Por lo tanto, la orientación despereja de las partículas en las piezas producida por la inyección da lugar a las diferencias mencionadas en los valores de tenacidad en las distintas zonas (figura 7.73).



**Figura 7.73.** Orientación del flujo en la piel para las probetas PI y BULK.

## 8. SUMARIO Y CONCLUSIONES

---

En este trabajo se estudió la tenacidad a la fractura y al impacto de piezas de PP/nanoarcilla obtenidas por mezcla directa de MB y PP durante el moldeo por inyección. Se analizó la influencia de las singularidades geométricas que presentan las piezas inyectadas, tales como líneas de soldadura u orientaciones del flujo, sobre el comportamiento a la fractura.

Se analizó la influencia de la morfología microestructural y la dispersión de la nanoarcilla sobre el comportamiento mecánico de las piezas moldeadas.

### 8.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

- ✓ Se desarrolló la típica estructura *skin-core*. Con el aumento del contenido de MB se observó una disminución en el espesor de la piel probablemente debido al efecto nucleante de la arcilla en el PP. También se observó una reducción del espesor de piel en la zona de la línea de soldadura, en relación a la zona cercana a los puntos de inyección.
- ✓ El análisis de difracción de rayos X y las imágenes de TEM de las piezas de PP/nanoarcilla mostraron que las partículas se encuentran a lo sumo intercaladas y en algunos casos aglomeradas, lo cual indica que los parámetros de procesamiento impuestos no generaron una suficiente fuerza de corte que permita delaminar completamente las partículas produciendo la exfoliación deseada.

### 8.2. COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN TRACCIÓN

- ✓ Se observó claramente el fenómeno de *craze* en los nanocompuestos y en menor medida en el PP puro. Esto se debe a que las partículas de arcilla actúan como superficies libres, por la orientación que les confiere el flujo.

- ✓ En una de las muestras de PP-6 y en las de PP-10 se observó el efecto de piel, en donde ésta tiende a deformar de manera más dúctil que el *core*, sufriendo la elongación y soportando la carga.
- ✓ El módulo elástico aparente no varía en mayor medida con el contenido de MB ya que se compensa el efecto endurecedor de la arcilla con la incorporación de PP-man, el cual es más blando que la matriz.
- ✓ La tensión de fluencia disminuye con el agregado de MB, lo cual se verifica con la mayor elongación y emblanquecimiento de las probetas. A bajos contenidos de MB se produce plastificación por la incorporación de PP-man y a partir del 6% son evidentes los signos de deformación plástica y se alcanzan mayores elongaciones. La tensión de fluencia permanece casi invariable con mayor contenido de MB por efecto del bloqueo del movimiento molecular en regiones amorfas del polímero o bien por el simple refuerzo mecánico de la fase dispersa.

### **8.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO AL IMPACTO**

- ✓ En la zona PI (cercana a los puntos de inyección) el contenido óptimo de arcilla fue el correspondiente al 6% de MB (3% de arcilla). Es probable que mayores contenidos conduzcan a la formación de aglomerados que empobrezcan la tenacidad al impacto, actuando como concentradores de tensiones.
- ✓ La incorporación de arcilla induce fragilidad en la pieza posiblemente debido al despegue entre las partículas y la matriz polimérica.
- ✓ En todas las piezas impactadas en forma biaxial los puntos de inyección y la línea de soldadura inducen fisuras. Las fallas se originan en el punto más débil de la pieza y propagan desde allí debido a esfuerzos radiales y circunferenciales.

- ✓ En las piezas de PP predomina la orientación molecular inducida por el flujo, y la línea de soldadura no fue determinante de la resistencia al impacto de las piezas.
- ✓ No se respeta la simetría de la rotura derivada del estado de sollicitación impuesto, debido a que tanto el patrón de flujo como la formación de líneas de soldadura actúan como defectos, induciendo fallas en direcciones preferenciales.
- ✓ Se evidenció una mayor presencia de deformación plástica, dada por la presencia de *stress whitening*, en las piezas de PP, lo cual confirma que la fragilidad es inducida por el agregado de arcilla.

#### **8.4. COMPORTAMIENTO MECÁNICO A LA FRACTURA**

- ✓ El agregado de arcilla incrementa la energía absorbida en la fractura y el desplazamiento a la rotura en las tres zonas estudiadas de las cajas.
- ✓ Los resultados no dependen únicamente del contenido de arcilla sino también de las zonas de donde fueron extraídas las muestras, indicando una fuerte dependencia respecto de la orientación del flujo.
- ✓ En el PP puro se observó que la zona LS correspondiente a la línea de soldadura, muestra una mayor absorción de energía que la zona PI correspondiente a los puntos de inyección. En este caso, la orientación del flujo en las zonas cercanas a los puntos de inyección es un factor que genera mayor debilidad que la formación de una línea de soldadura.
- ✓ En las muestras de PP la fisura original se ramifica y se desvía del plano normal al de aplicación de la tensión uniaxial, dando como resultado un cambio en el modo de propagación, el cual deja de ser modo I.

- ✓ En los nanocompuestos PP/arcilla, aparecieron fisuras satélites que se desarrollaron en planos paralelos al de la fisura principal. En el caso de PP-2, la coalescencia de dichas fisuras provocó la desviación de la fisura principal fuera del plano original y, al igual que en las piezas de PP, se produjo un cambio en el modo de propagación (modo combinado I y II).
- ✓ Se observó un incremento de ductilidad con la incorporación de arcilla, lo cual se evidencia por el emblanquecimiento en el ligamento remanente de las muestras durante el ensayo.
- ✓ En las muestras PP-6 y PP-10, la piel presentó características dúctiles mientras que el interior de los especímenes se comportó de manera frágil. La piel es la que resiste la carga y sufre la elongación y acuellamiento hasta la rotura. Este efecto se vincula con la morfología de la piel inducida por el contenido de arcilla, el cual genera una piel más blanda y deformable plásticamente. Si bien el espesor de la misma se reduce con el agregado de MB, su efecto en las propiedades mecánicas es considerable. La piel del PP-6 es altamente deformable.
- ✓ Las muestras tomadas de la zona BULK no desarrollaron fisuras satélites, debido a la orientación de las partículas en dicha zona.
- ✓ El valor de tenacidad a la iniciación ( $K_{5\%}$ ) no depende en mayor medida del contenido de arcilla ni de la ubicación en la pieza. La línea de soldadura no presentó un aumento de tenacidad, por lo que se comportó como un defecto.
- ✓ La arcilla produjo un incremento de tenacidad en la propagación ( $G_{cp}$ ) para las zonas PI y BULK. Dicho aumento es atribuible a la presencia de dos mecanismos de aumento de tenacidad: delaminación de las partículas y *craze* múltiple.



## Referencias

- [1] A. R. West. *“Solid State Chemistry and its Applications”*. John Wiley & Sons Ltd. (1997) 49-53.
- [2] M. Alexandre, P. Dubois, *“Polymer-layered licate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”*, *Materials Science and Engineering*, **28** (2000), 1-63.
- [3] Phillips, R. y M.D. Wolkowicz, *“Structure and Morphology, in Polypropylene Handbook”*, E.P.J. Moore, Editor. Hanser: Munich. p. 113-176 (1996).
- [4] ASTM D638-08. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.
- [5] ASTM D 3763 – 02. *Standard Test Method for high speed puncture properties of plastic using load and displacement sensors*.
- [6] ASTM D 5045 – 99. *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*.
- [7] T.L. Anderson. *“Fracture Mechanics. Fundamentals and Applications”*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida. Second Edition (1995) 606.
- [8] M. J. Adamas, D. Williams, J. G. Williams, *“The use of linear elastic fracture mechanics for particulate solids”*, *Journal of Material Science* **24** (1989) 1772-1776.
- [9] Fujiyama, M., Wakino, T., Kawasaki, Y., *“Structure of skin layer in injection molded polypropylene”*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35** (1988), 29-49.
- [10] C. L. Morelli, J. A. de Sousa, A. S. Pouzada, *“Assessment of Weld Line Performance of PP/Talc Moldings Produced in Hot Runner Injection Molds”*, *Journal of Vinyl & Additive Technology* (2007) 165.
- [11] Baekjin Kim, Seung-Heon Lee, Daewon Lee, Bongwoo Ha, Joohyeon Park, and Kookheon Char, *“Crystallization Kinetics of Maleated Polypropylene/Clay Hybrids”*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004), 6082-6089.

- [12] Dennis HR, Hunter DL, Chang D, Kim S, White JL, Cho JW, et al. "*Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites*", *Polymer* **42** (23), (2001), 9513–22.
- [13] R. J. Young, P. A. Lovell. "*Introduction to Polymers*". Chapman & Hall. Second edition (1991) 367-370.
- [14] P. E. Reed, "*Elastic Analysis of the Flexed Plate Impact Test*". *Journal of Strain Analysis*, vol. **24** N°4 (1990).
- [15] Alcock, B., Cabrera, N. O., Peijs, T., "*Low velocity impact performance of recyclable all-polypropylene composites*", *Comp. Sci. Technol.*, **66**, (2006) 1724-37.
- [16] B. Cotterell, J.Y.H. Chia, K. Hbaieb, "*Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites*", *Engineering Fracture Mechanics*, **74** (2007) 1054–1078.

## 9. APÉNDICE

### 9.1. Curvas impacto cajas

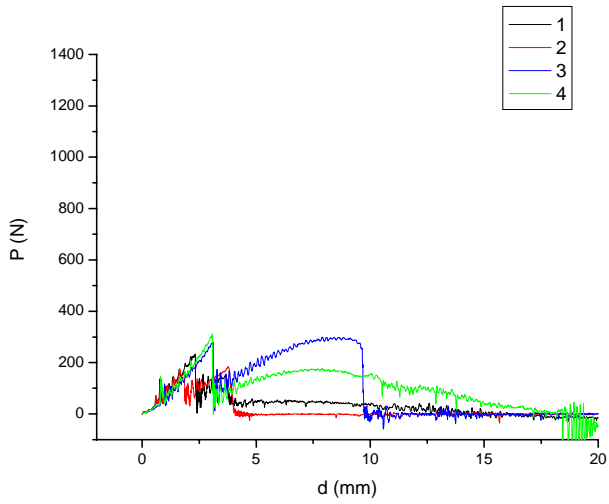


Figura 9.1. Curvas impacto PP en la zona PI.

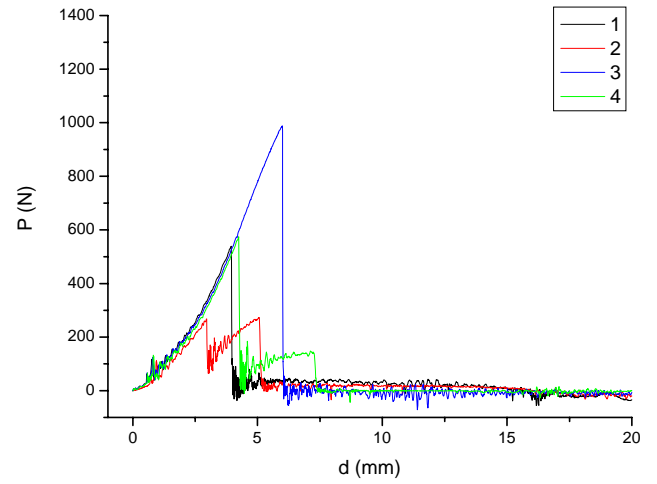


Figura 9.2. Curvas impacto PP-2 en la zona PI.

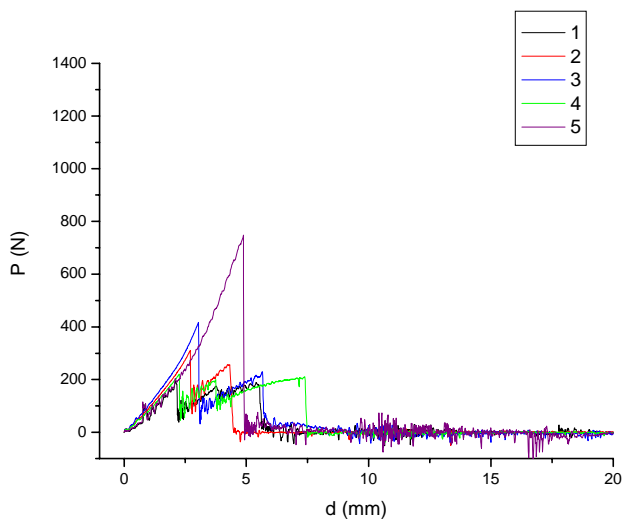


Figura 9.3. Curvas impacto PP-6 en la zona PI.

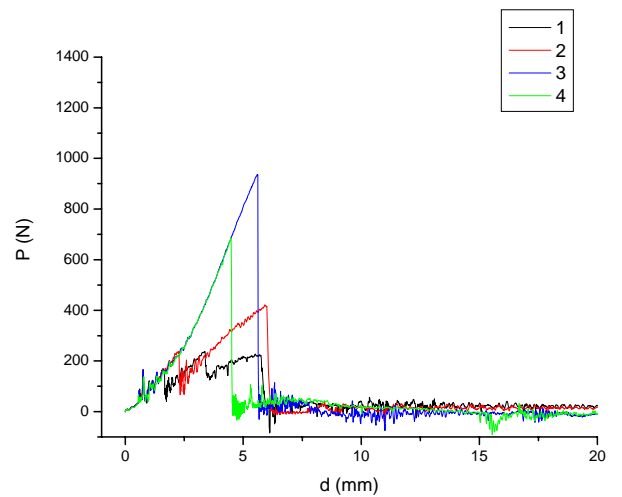
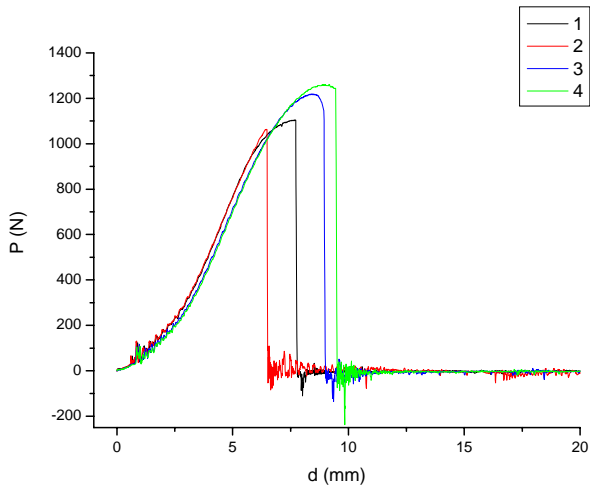
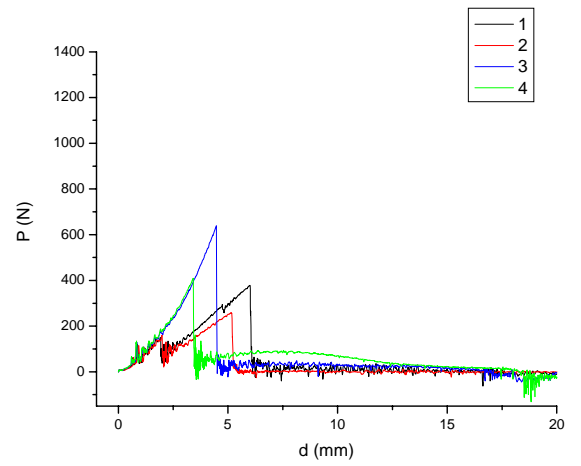


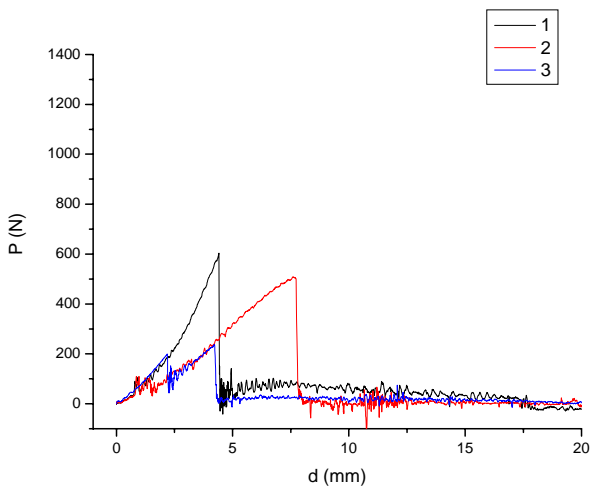
Figura 9.4. Curvas impacto PP-10 en la zona PI.



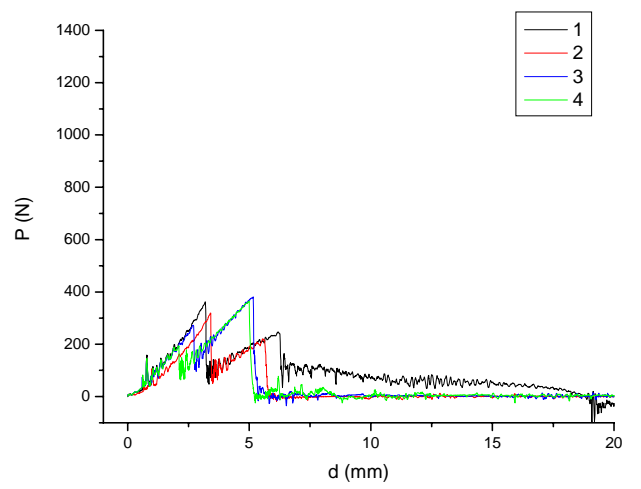
**Figura 9.5.**Curvas impacto PP en la zona LS.



**Figura 9.6.**Curvas impacto PP-2 en la zona LS.



**Figura 9.7.**Curvas impacto PP-6 en la zona LS.



**Figura 9.8.**Curvas impacto PP-10 en la zona LS.

## 9.2. Curvas Carga – desplazamiento para especímenes de fractura DENT

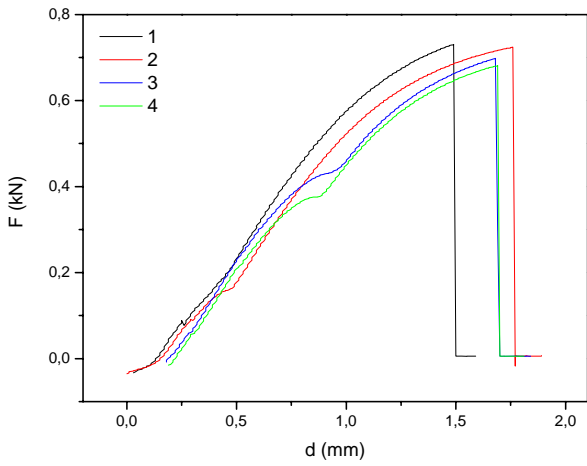


Figura 9.8. Curvas para PP en la zona PI.

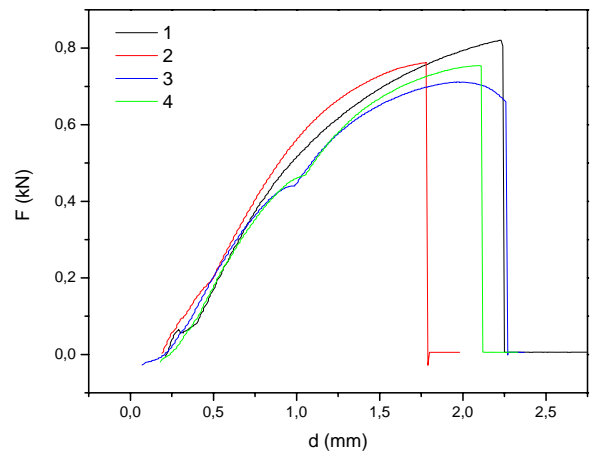


Figura 9.9. Curvas para PP en la zona LS.

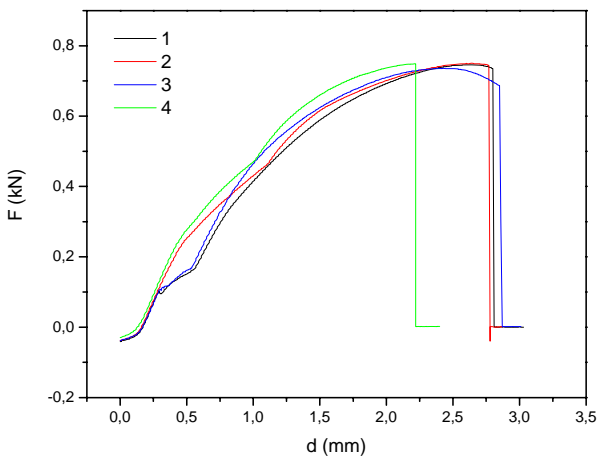


Figura 9.10. Curvas para PP-2 en la zona PI.

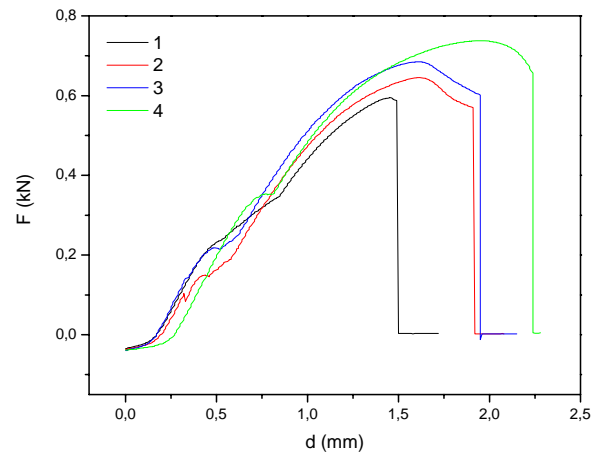
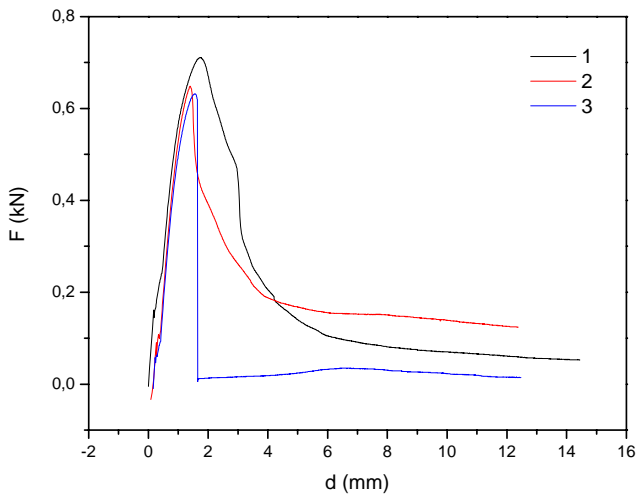
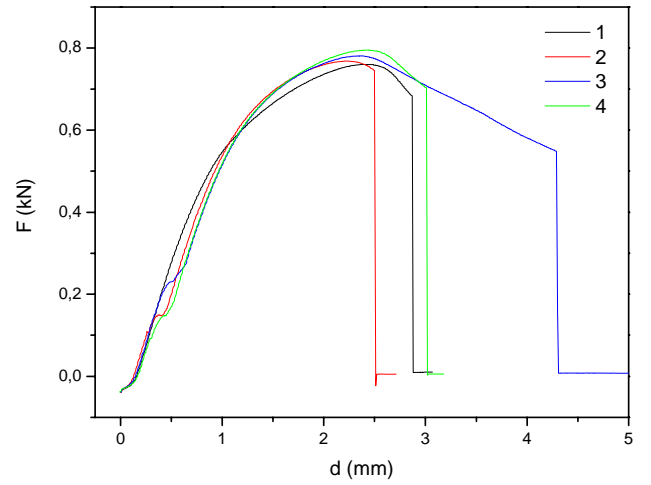


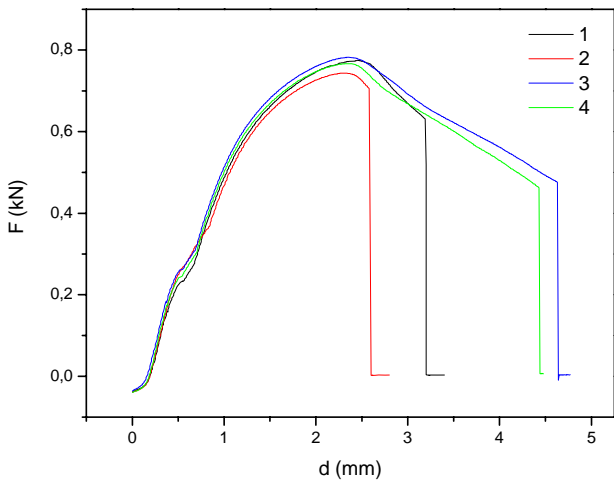
Figura 9.11. Curvas para PP-2 en la zona LS.



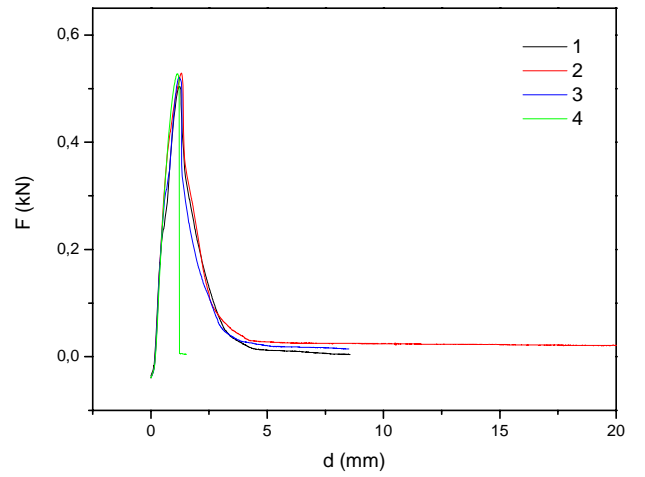
**Figura 9.12.**Curvas para PP-6 en la zona PI.



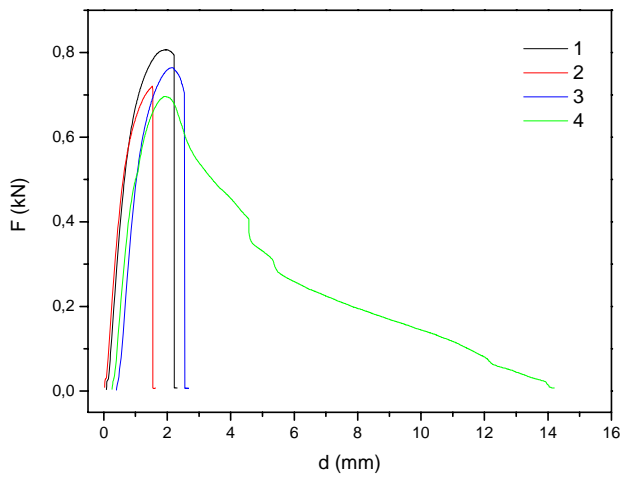
**Figura 9.13.**Curvas para PP-6 en la zona LS.



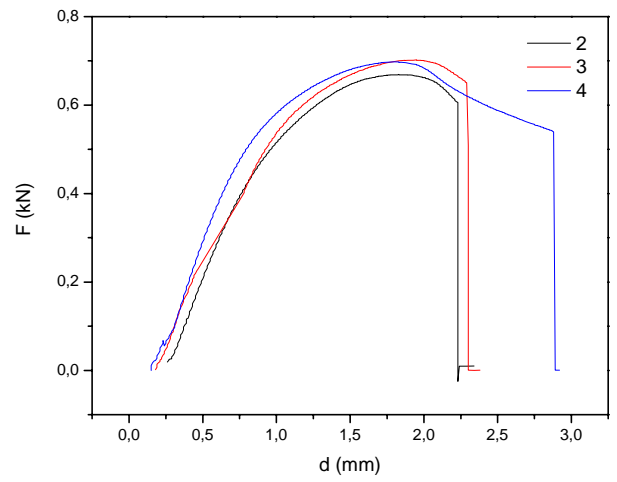
**Figura 9.14.**Curvas para PP-10 en la zona PI.



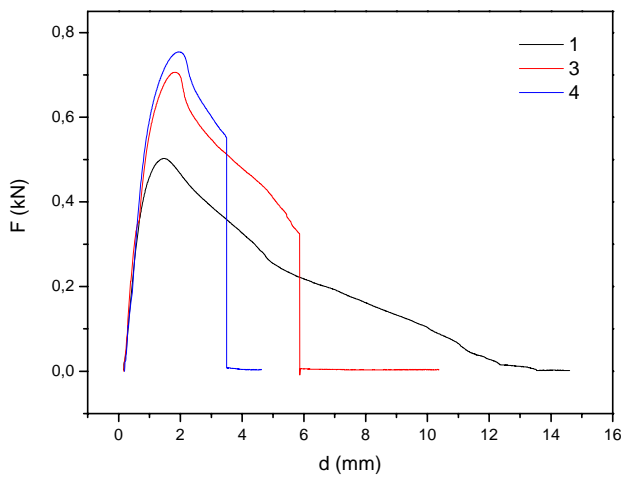
**Figura 9.15.**Curvas para PP-10 en la zona LS.



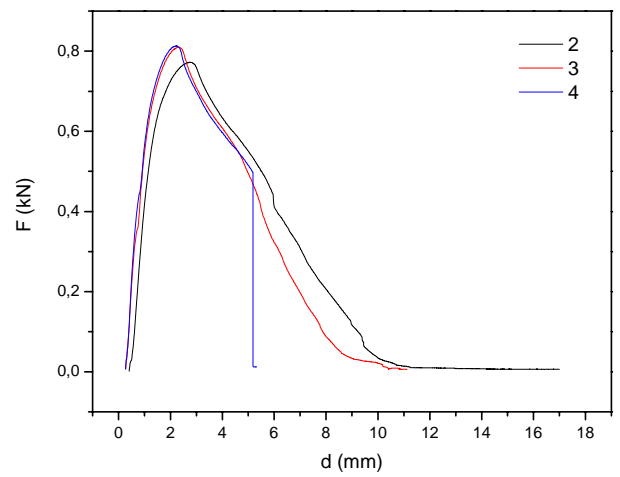
**Figura 9.16.**Curvas para PP en la zona BULK.



**Figura 9.17.**Curvas para PP-2 en la zona BULK.



**Figura 9.18.**Curvas para PP-6 en la zona BULK.



**Figura 9.19.**Curvas para PP-10 en la zona BULK.

## P-802 nanoMax<sup>®</sup> Polyolefin Masterbatch Products

### General Description:

nanoMax<sup>®</sup> is a series of Nanomer-polyolefin resin masterbatch products. They are the first nanoclay products to feature a convenient pellet form. These masterbatch products are produced through melt compounding based on patented technologies (US 6,462,122 and 6,632,868). They include all compatibilizers needed to promote complete nanoclay dispersion. Typical of masterbatches, nanoMax products offer excellent processability and can be used in a wide variety of equipment, including extruders, mixers, and even injection molders.

Each nanoMax grade contains 50 wt% Nanomer<sup>®</sup> nanoclay. Addition of nanoMax into polyolefin improves mechanical performance properties and flame resistance. Effectiveness of nanoclay added via nanoMax is similar to well dispersed nanoclay in polyolefin resins. Letdown levels are commonly in the range of 8-12 wt% nanoMax for mechanical improvement, and 2-8 wt% for flame retardation. nanoMax masterbatch products are very effective in flame retardation when combined with traditional flame retardants.

### Product Information:

nanoMax masterbatch products are available in several carrier resins: PP, TPO, PEs and EVA. The EVA and PEs grades are designed mainly for flame retardation applications. PP and TPO grades can be used to boost mechanical properties as well as flame retardation applications. For PP and TPO FR compounds, nanoMax-PP-nH is designed for non-halogen systems such as Mg(OH)<sub>2</sub> systems only. The TPO grade includes a special impact modifier, which improves stiffness while at the same time maintains high impact strength, even at low temperatures. nanoMax-PP-HiST can be used to formulate high impact and high stiffness PP compounds.

**Table 1. Nanomer<sup>®</sup> Products for Polyolefin Nanocomposites**

Grade	Applicable Resins	Mechanical	Impact	Flame Retardation
nanoMax <sup>®</sup> -PP	PP, TPO	Yes	n/a	Br or APP systems
nanoMax <sup>®</sup> -PP-nH	PP, TPO	n/a	n/a	MDH systems
nanoMax <sup>®</sup> -PP-HiST	PP, TPO	Yes	Yes	Br or APP systems
nanoMax <sup>®</sup> -TPO	TPO	Yes	Yes	Br or APP systems
nanoMax <sup>®</sup> -HDPE	HDPE	Yes	n/a	MDH, ATH systems
nanoMax <sup>®</sup> -LDPE	LDPE	Yes	n/a	MDH, ATH systems
nanoMax <sup>®</sup> -LLDPE	LLDPE	Yes	n/a	MDH, ATH systems
nanoMax <sup>®</sup> -EVA	EVA, LDPE	n/a	n/a	MDH, ATH systems

### Product Characteristics:

nanoMax products are in a dust-free pellet form. Each standard package contains 10-kg of product. Nanocor can also pack products in bulk bags and paper board drums upon customer request.

### Processing Recommendations:

nanoMax masterbatches can be processed in common equipment to achieve nanoclay dispersion. No additional compatibilizer is needed in the processing step. For highly filled resin systems, such as Mg(OH)<sub>2</sub> filled FR system, we recommend using a twin screw extruder to disperse the masterbatch into the final formulations. For some applications, nanoMax masterbatch products can be dry mixed with the resin in the injection molding stage. For detailed nanoMax processing guidelines, please refer to Nanocor Technical Data Sheets P-804. .



## Performance Properties:

Low addition levels of Nanomer nanoclays create significant improvement in mechanical properties. Table 2 reports the mechanical performance data on nanoMax-TPO and nanoMax-PP, which were incorporated into PP and TPO matrices. In the TPO formulation, a reactor grade TPO was used for both control and nano-filled formulations. As the table indicates, Nanomers increase stiffness and heat stability while maintaining impact strength. Our study results show that nanoclay in the nanoMax formulation is equivalent to nanoclay which is incorporated by direct compounding process.

**Table 2. Mechanical Properties - Homo-PP and TPO with 6 wt% Nanomer® Loading**

Sample	nanoMax Loading %	Resin	Flexural Strength (MPa)	Flexural Modulus (MPa)	Improvement (%)	HDT (C)
Control	0	TPO	22	820	/	73
I.44P*	nanoMax-TPO 12%	TPO	30	1300	60%	93
Control	0	HPP	35	1180	/	88
I.44P	nanoMax-PP 12%	HPP	46	1780	50%	109

nanoMax-PP was also incorporated into a brominated FR system through compounding. Table 3 lists the performance of this FR combination. Formula 2 provides an example of the mechanical benefit for Nanomer incorporation while improving the FR rating from V-1 to V-0 in UL94 testing. Formulas 3 and 4 provide information on the reduction of brominated compounds, while maintaining V-0 and mechanical properties. One will also observe significant reduction in blooming of brominated compounds in the nanocomposite formulation using accelerated heat aging tests.

**Table 3. Flame Retardation of Brominated Compounds and Nanomer Combination**

Components	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4
DECA (wt%)	25	25	22	22
ATO (wt%)	6	6	6	6
nanoMax-PP (wt%)	0	12	8	12
UL-94 rating	V1	V-0	V-0	V-0
Flex Strength (MPa)	46	51	52	53
Flex Modulus (MPa)	1810	2570	2490	2740

nanoMax-EVA was incorporated into a non-Hal FR compound using EVA as the matrix resin. In a typical Mg(OH)<sub>2</sub> filled system, 65wt% Mg(OH)<sub>2</sub> is needed to achieve a V-0 rating. For such a highly filled system, it is difficult to achieve filler dispersion and processing speeds are significantly reduced for downstream fabrication due to surface defects. Formulas 3 and 4 demonstrate the benefit of Nanomer in this FR formulation. Simply by incorporating of just 6% nanoMax-EVA, Mg(OH)<sub>2</sub> can be reduced to 60% and 55% respectively while simultaneously maintaining the fire rating and increasing fabrication speeds.

**Table 4. Flame Retardation of Mg(OH)<sub>2</sub> and Nanomer Combinations**

Components	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4
EVA (wt%)	35	40	37	42
Mg(OH) <sub>2</sub> (wt%)	65	60	60	55
nanoMax-EVA (wt%)	0	0	3	6
UL-94 rating (1/8)	V-0	Fail	V-0	V-0

It is believed that Nanomers function as anti-dripping agents in FR systems, thereby improving fire ratings. There are also reports indicating nanoclays function as char forming agents during the combustion process.

