



UNIVERSIDAD NACIONAL
DE MAR DEL PLATA



FACULTAD
DE INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería en Materiales
Universidad Nacional de Mar del Plata

Proyecto de fin de carrera de Ingeniería en Materiales

Adhesión de copolímeros de etileno- propileno sobre polipropileno y su aplicación en interiores de automóviles

ALUMNA: Sonia Nguyen

DIRECTOR: Dr. Claudio Javier Pérez

Co-DIRECTOR: Dr. José Carella

Año: 2009 2010

Institut National des Sciences Appliquées de Lyon





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/).

Agradecimientos

Primero, quiero agradecer el Dr. Claudio Javier Pérez por su guía, disponibilidad y paciencia, a lo largo de todos estos días pasados en el laboratorio trabajando con la inyectora y las probetas que siempre quedaban pegadas al molde, analizando las inyecciones con el Moldflow.

Muchas gracias al Dr. José Carella por su ayuda, sus consejos y explicaciones.

Gracias a ellos dos para confiar en mí - y en mi castellano - y aceptar de trabajar conmigo en tiempos más cortos que habíamos previsto para permitirme viajar y descubrir las lindas regiones de Argentina.

Gracias a Marco Dondero y Sebastián Maiolo por su ayuda para los dibujos y simulaciones.

Gracias a toda la gente de la facultad, profesores, alumnos y amigos por su hospitalidad.

Gracias a mi familia por su apoyo desde Francia.

Resumen

La inyección secuencial en dos etapas es un proceso donde un sustrato rígido es sobremoldeado con un material más flexible. El producto final es una única pieza, formada por dos polímeros con propiedades mecánicas muy diferentes que deben permanecer adheridos durante su vida útil. Este tipo de proceso es usado para fabricar piezas donde el material rígido cumple la función de soporte de la estructura y el material blando tiene en cuenta la comodidad/confort del usuario o admite grandes deformaciones sin dañarse; ejemplos de aplicaciones son partes del interior de automóviles. Según la Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de septiembre de 2000, relativa a los vehículos al final de su vida útil, a más tardar el 1 de enero de 2015, se aumentará la reutilización y la valorización hasta un mínimo del 95 % y la reutilización y reciclado hasta un mínimo del 85 % del peso medio por vehículo y año).

En este trabajo se buscó controlar la adhesión entre polipropileno homopolímero (PP) y diferentes tipos de mezclas de elastómeros en base etileno-propileno (EEP: Versify 3000 y 3401, Dow) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE o LDPE). El objetivo era obtener fuerzas de adhesión suficientes para el uso de las piezas, permitiendo la separación de las piezas sobremoldeadas para el reciclado, sin tener residuos de un polímero sobre la superficie del otro. Para controlar la adhesión, se diseñaron combinaciones de ensayos para intentar definir los mecanismos de adhesión probables (Rouse-type fingering mechanism o cocrystalización).

La parte experimental consistió en la inyección de probetas, ensayos de arranque, simulación del proceso de inyección con elementos finitos, ensayos de DSC, tratamientos térmicos y reometría.

Abstract

Sequential injection overmolding, also called two-stage sequential overmolding, is the process by which a rigid substrate is overmolded with a more flexible material. The final product is a single piece, made out of polymers with very different mechanical properties that must be safe and permanently bonded together throughout its useful life. This type of process is used for manufacturing parts where the rigid polymer is used for structural purposes, and the softer materials are expected to take care of the user comfort or to repeatedly admit larger deformations without noticeable damage. An example of such application can be seen in automotive interiors. The Directive *2000/53/EC* of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles sets targets: the reuse, recovery and recycling of an end-of life vehicle shall attain no less than its 85 to 95% in weight, no later than January the 1st, 2015.

Adhesion mechanism (mainly Rouse-type fingering) and bonding efficiency between a PP core and overmolded blends of LDPE with ethylene-propylene copolymer elastomers (Versify 3000 and 3401, Dow) were studied in this work, to explore the feasibility of using other newer and less expensive ethylene copolymers. The objective was to reach a high level of adhesion for the use of the molded parts (by controlling the of the PP-copolymer interface, depending on the injection temperatures) while allowing an efficient debonding and recycling of used overmolded parts without having residue of one polymer on the other's surface.

The experimental work consisted in the mould-injection of samples, peeling tests, simulation of the injection process using a finite element method software, DSC, thermal treatments and rheology.

Résumé

Le moulage par injection séquentielle en deux étapes est un procédé dans lequel un substrat rigide est surmoulé avec un matériau plus flexible. Le produit final est une unique pièce, formée par deux polymères dont les propriétés mécaniques sont différentes et qui doivent rester adhérents durant leur vie utile. La partie rigide accomplit la fonction de support structurel et la partie souple prend en compte la commodité/confort d'usage (comme les parties internes d'une voiture). La directive *2000/53/CE* du Parlement Européen et du Conseil du 18 septembre 2000 relative aux véhicules hors d'usage - fixe des objectifs en termes du pourcentage (85 à 95% pour le 1^{er} janvier 2015) d'un véhicule pouvant être valorisé en fin de vie, notamment par le recyclage.

L'étude se porte sur les mécanismes d'adhésion (principalement l'interpénétration de type Rouse) entre des mélanges de LDPE, et Versify 3000 et 3401 (Dow) surmoulés sur des plaques de polypropylène en fonction des températures d'injection et d'interface. Les mélanges permettent d'utiliser une quantité moindre de copolymère (mélange de Versify, qui présente une forte adhésion avec le PP, avec LDPE qui n'adhère pas) afin de réduire les coûts. L'objectif est d'obtenir une adhésion suffisante pour l'usage de la pièce (le contrôle est porté sur les températures d'interfaces, dépendant des températures d'injection), tout en pouvant séparer les parties en fin de vie sans avoir de résidus d'un polymère sur l'autre afin de les recycler.

Manipulations : réalisation d'éprouvettes moulées par injection, tests de décollement (adaptation d'un essai de traction), simulation par éléments finis du processus d'injection, DSC, traitements thermiques, rhéologie.

Índice

1. Introducción	8
1.1. Introducción	8
1.2. Objetivos del proyecto	9
1.2.1. Objetivos generales	9
1.1.1.1. Controlar la adhesión	9
1.1.1.2. Reducir los costos usando mezclas de polímeros.	10
1.1.1.3. Objetivo de separación y reciclaje:	10
1.2.2. Objetivos particulares	11
2. Contexto	12
2.1. Mecanismos de adhesión	12
2.1.1. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Amorfo-amorfo (PS)	12
2.1.2. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino- Semicristalino Poco Compatibles, Rouse-type fingering	12
2.1.3. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino-semicristalino, cocrystalización	13
2.2. Materiales usados	14
3. Actividades y Metodología	17
3.1. Obtención de las mezclas	17
3.2. Obtención de probetas PP-EEP, PP-LLDPE (EEP) y PP-LDPE (EEP)	17
3.3. Tratamiento térmico de probetas PP-EEP y PP-LLDPE (EEP)	18
3.4. Caracterización de las probetas obtenidas mediante ensayos mecánicos, DSC y reología rotacional	19
3.4.1. DSC: Calorímetro Diferencial de Barrido	19
3.4.2. Reología rotacional	19
3.4.3. Ensayos de tracción	22
3.4.4. Dibujo de las piezas inyectadas en 3D con el software SolidWorks	23
3.4.5. Modelado del proceso de inyección con Moldflow	24
4. Resultados y discusiones	29
4.1. Ensayos mecánicos (protocolo)	29
4.2. Resultados de Peeling en función de las temperaturas de intercara para las mezclas inyectadas.	31
4.2.1. Mezcla #1 Versify 3000 Puro	31
4.2.2. Mezcla #2 de 10% de Versify 3000 con LLDPE	32

4.2.3.	Mezcla #3 de 20% de Versify 3000 con LLDPE	35
4.2.4.	Mezcla #4 de 30% de Versify 3000 con LLDPE	37
4.2.5.	Mezcla #7 de 30% de Versify 3000 con LDPE 1938	40
4.2.6.	Mezcla #11 Versify 3401 puro	43
4.2.7.	Mezcla #12 de 10% de Versify 3401 con LLDPE	45
4.2.8.	Mezcla #13 de 20% de Versify 3401 con LLDPE	45
4.2.9.	Mezcla #14 de 30% de Versify 3401 con LLDPE	47
4.2.10.	Mezcla #17 de 30% de Versify 3000 con LDPE 1938	47
4.2.11.	Mezclas con LDPE 7008: Mezcla #9 con 20% de Versify 3000 y Mezcla #19 con 20% de Versify 3401	48
4.3.	Resultados de peeling en función del porcentaje de Versify.....	49
4.4.	Resultados de peeling en función del grado de Versify.....	50
4.5.	Evaluación de la segregación en mezcla 2B antes/después tratamiento térmico	51
4.6.	Determinación del mecanismo de adhesión.	54
4.7	Resultados de peeling en función del tratamiento térmico.....	55
4.8	Experiencias de Calorimetria destinadas a explorar aspectos de miscibilidad del Versify 3401 en PP.....	56
5.	Conclusiones	59
5.1.	Conclusiones	59
5.2.	Futuros trabajos.....	60
6.	Anexos	62
6.1.	Referencias.....	62
6.2.	Condiciones de inyección (ejemplo de los parámetros para la inyectora).....	64
6.3.	Directivas europeas (extractos).....	66

1. Introducción

1.1. Introducción

La inyección secuencial en dos etapas es un proceso donde un sustrato rígido es sobremoldeado con un material más flexible. El producto final es una única pieza, formada por dos polímeros con propiedades mecánicas muy diferentes que deben permanecer adheridos durante su vida útil. Este tipo de proceso es usado para fabricar piezas donde el material rígido cumple la función de soporte de la estructura y el material blando tiene en cuenta la comodidad/confort del usuario o admite grandes deformaciones sin dañarse. Ejemplos de aplicaciones son partes del interior de automóviles, asas de electrodomésticos, de herramientas eléctricas y manuales y de mobiliario, cepillos de dientes, etc.

El polipropileno (PP) es el material preferido como componente rígido para el uso en este tipo de aplicaciones, especialmente en partes de automóviles, debido a sus buenas propiedades mecánicas, costo razonable, fácil procesamiento y posibilidades de reciclarlo.

Podemos citar ejemplos de algunos elastómeros compatibles con PP que se han usado anteriormente para adherir sobre PP, como los terpolímeros Etileno-Propileno-Dieno (EPDM). Estos materiales presentaban buena adhesión sobre el PP sólido y se han utilizado principalmente para procesos de películas, pero los procesos de polimerización utilizados en esa época no permitían la obtención de grados aptos para procesamiento por inyección, debido a los altos pesos moleculares.

Las mezclas obtenidas por vulcanización dinámica de PP con elastómeros termoplásticos (EPDM) con base PP (TPO) muestran una buena adhesión del elastómero sobre el PP por fusión y cocrystalización, pero el mecanismo de cocrystalización es difícil de controlar, y la separación del elastómero adherido al PP es dificultosa y de alto costo. Las partes, luego de su vida útil, podrían ser separadas y recicladas con un costo considerable. [1-3].

Otros tipos de elastómeros semicristalinos, basados en copolímeros de etileno, ofrecen ventajas (menores costos y ausencia de aceites en las formulaciones) con respecto a

los elastómeros TPO. Ya existen algunos resultados experimentales de parámetros óptimos de procesamiento de adhesión de PP con diferentes copolímeros con base etileno-octeno y etileno buteno, conocidos comercialmente como ENGAGE [4-5]. El mecanismo de adhesión para estos copolímeros es prácticamente independiente de la escala de tiempos del proceso de adhesión en la inyectora, depende fundamentalmente de la temperatura alcanzada en la intercara sólido-líquido durante la etapa de inyección, y varía con la temperatura en forma paralela a la expansión de la fase amorfa del PP sólido [6]. Toda esta evidencia sugiere que el copolímero en fase líquida penetra en la fase amorfa del PP por un mecanismo de interdigitación (*Rouse type Fingering mechanism*), que depende solamente del volumen libre del sólido y se lleva a cabo en tiempos del orden del tiempo de relajación principal de la molécula de líquido. El hecho que el grado de adhesión no aumente significativamente con el tiempo de tratamiento térmico posterior indica que estos copolímeros no son solubles en el PP sólido.

Con este proyecto final se busca ampliar el espectro de elastómeros para este tipo de aplicaciones usando copolímeros de etileno-propileno (conocidos comercialmente como VERSIFY) hechos con nuevos tipos de catalizadores y procesos de polimerización que permiten la producción de grados aptos para inyección. Estos copolímeros no contienen pequeñas concentraciones de dieno como los EPDM, y no han sido formulados para curado. Se prepararon por inyección secuencial probetas adecuadas para ensayos de "peeling" para copolímeros puros y para mezclas con polietileno de baja densidad que no presentan adherencia sobre el polipropileno, en un rango de temperaturas de fundido y temperaturas de molde, para obtener un amplio rango de temperaturas de intercara. Se examinan los resultados de fuerza de adhesión para evaluar la presencia de uno ó dos de los mecanismos de adhesión posibles para el copolímero sobre PP: por cocrystalización de la fase más rica en propileno sobre el PP o por interdigitación como se mencionó en el párrafo anterior. Se utilizó un programa de simulación (MOLDFLOW) para calcular la temperatura real de intercara durante la inyección (punto de contacto) entre los dos componentes.

1.2. Objetivos del proyecto

1.2.1. Objetivos generales

1.1.1.1. Controlar la adhesión

Se busca controlar la adhesión entre polipropileno homopolímero (PP) y diferentes tipos de elastómeros en base etileno-propileno (EEP), que varían en la relación

etileno/propileno, mezclas de EEP - polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de EEP- polietileno de baja densidad (LDPE). Se utilizó un amplio rango de temperaturas de inyección. Para controlar la adhesión, se diseñaron combinaciones de ensayos para intentar definir los **mecanismos de adhesión**. También se utilizó un programa de simulación para procesamiento de polímeros (MOLD-FLOW) para calcular la temperatura alcanzada durante el moldeo en la intercara PP-EEP, ensayos de DSC para comprobar las composiciones de las probetas y el grado de mezclado, combinados con tratamientos térmicos para evaluar el efecto del tiempo sobre la evolución de la fuerza de adhesión.

1.1.1.2. Reducir los costos usando mezclas de polímeros.

Los EEP usados tienen un costo 2 a 2,5 veces mayor al costo de los polietilenos. En trabajos previos, se caracterizó la adhesión del PP con otros polímeros sobremoldeados, como el Engage [4-5], con el cual se alcanzaron importantes fuerzas de adhesión (entre 1500 y 3500 N/m). Usamos los protocolos y condiciones de inyección como base para este trabajo, con el objetivo de usar mezclas con un bajo porcentaje (10, 20, 30%) de EEP (Versify de grados 3000 y 3401) con materiales (LLDPE, LDPE) de bajo costo y que no se adhieren al PP pero pueden servir como elastómeros.

Así, según los precios disponibles actualmente, una mezcla a 10% de Versify con LLDPE cuesta USD2.20/kg cuando el Versify puro cuesta USD4.56/kg.

1.1.1.3. Objetivo de separación y reciclaje:

En este trabajo se buscó obtener un compromiso entre una fuerza de adhesión promedio suficiente para fabricación de piezas hechas con dos componentes (PP y elastómero) que tengan la resistencia adecuada para su uso específico. Luego de su vida útil, estas piezas deben ser separadas en trozos de sus materias primas individuales originales y presentar un aspecto limpio al separar y despegar el PP de la parte sobremoldeada, es decir que no debe permanecer copolímero sobre la superficie del PP para reciclaje.

Según la *Directiva 2000/53/CE* del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de septiembre de 2000, relativa a los vehículos al final de su vida útil [7], (cf. Extractos del texto oficial en anexo) los constructores de automóviles deben tener en cuenta, desde el momento del diseño (Prevención : artículo 4,b: *en el diseño y la producción de vehículos nuevos se tenga plenamente en cuenta y se facilite el desmontaje, la reutilización y la valorización, especialmente el reciclado, de los vehículos al final de su vida útil, así como de sus componentes y materiales*), hasta el futuro de sus productos después de la vida útil

(Reutilización y valorización: Artículo 7,b: *a más tardar el 1 de enero de 2015, con respecto a todos los vehículos al final de su vida útil, se aumentará la reutilización y la valorización hasta un mínimo del 95 % del peso medio por vehículo y año. En este mismo plazo, se aumentará la **reutilización y reciclado hasta un mínimo del 85 % del peso medio por vehículo y año***).

1.2.2. Objetivos particulares

Realizar probetas en una inyectora y medir la adhesión mediante ensayos de tracción entre una placa de PP y tiras sobremoldeadas de diferentes tipos de elastómeros en base etileno-propileno (EEP), que varían en el contenido de etileno-propileno. También se medirá la adhesión de PP con mezclas de EEP - polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de EEP- polietileno de baja densidad (LDPE). Se utilizará un amplio rango de temperaturas de inyección, y diferentes temperaturas de molde.

Utilizar un programa de simulación para procesamiento de polímeros (MOLD-FLOW) para calcular la temperatura alcanzada durante el moldeo en la intercara PP-EEP y para determinar las temperaturas de sobremoldeo a ser usadas en la inyección secuencial.

2. Contexto

2.1. Mecanismos de adhesión

2.1.1. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Amorfo-amorfo (PS)

El proceso de adhesión entre un polímero amorfo sólido (A) y un polímero amorfo en estado líquido (B) que es miscible en el sólido pasa necesariamente por etapas controladas por la temperatura alcanzada en el sólido [1-2]. El líquido (B) debe difundir en el polímero (A), y la fuerza de adhesión depende fuertemente de la profundidad de la penetración de las moléculas del líquido (B) en el sólido (A). La adhesión es prácticamente nula para temperaturas de intercara por debajo de la Tg del sólido (A), y aumenta con la temperatura y el tiempo de permanencia de la capa de sólido (A) por encima de su Tg. El proceso de aumento de la fuerza de adhesión va en paralelo con el aumento de la profundidad de la penetración del líquido en el sólido, como ha sido demostrado experimentalmente en una variedad de sistemas, incluyendo adherencia entre homopolímeros de A y homopolímeros de B mezclados con copolímeros A-B en bloque [8].

2.1.2. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino-Semicristalino Poco Compatibles, Rouse-type fingering

Como se explicó antes en la introducción, la adhesión entre polímeros semicristalinos distintos dependerá de la compatibilidad entre los mismos y de la temperatura de intercara alcanzada en el proceso de inyección. La adhesión primaria para semicristalinos que son compatibles solamente en estado líquido (PP-Copolímeros etileno-octeno (Engage)) se produce principalmente por interdigitación, en tiempos del orden del tiempo de relajación principal de la molécula de Engage líquido, y no aumenta de manera significativa con el tiempo de tratamientos térmicos a temperaturas similares a las máximas alcanzadas en la intercara durante la inyección. Tratamientos térmicos hechos a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del PP no mejoran la adhesión, debido a que el Engage líquido es

segregado durante el lento proceso de cristalización del PP. Estos hechos demuestran que no existe un proceso posterior de difusión del Engage líquido en la fase amorfa del PP sólido, debido principalmente a la baja compatibilidad [9]. La fuerza de adhesión aumenta con la temperatura en forma paralela a la expansión de la fase amorfa del PP sólido, debido a que el volumen libre (y por lo tanto el camino libre para interdigitación) aumenta.

Puede esperarse que semicristalinos más compatibles, como copolímeros etileno-propileno, realicen algún proceso de difusión si son mantenidos a temperaturas similares a las alcanzadas en la intercara durante la inyección.

2.1.3. Adhesión en la intercara Sólido-Líquido: Semicristalino-semicristalino, cocrystalización.

Puede esperarse que la adhesión entre polímeros semicristalinos compatibles, como PP y copolímeros etileno-propileno (Versify), proceda en cortos tiempos de forma similar a lo descrito en el punto 2-1-2, y la fuerza de adhesión también dependa de la temperatura de intercara. Las diferencias principales en la adhesión obtenidas se encontrarían en dos puntos:

Los resultados de adherencia después de tratamientos térmicos. La difusión esperable para copolímeros compatibles en estado líquido debería producir aumentos considerables de la fuerza de adhesión para tiempos de tratamiento que permitan que se realicen estos procesos.

La adherencia obtenida por inyección para temperaturas de intercara en el rango de temperaturas de fusión del PP debería aumentar considerablemente, a diferencia de lo que ocurre con el par PP-Engage. El aumento por temperatura se debería a que el PP fundido no segregaría eficazmente al copolímero compatible, quedando abierta la posibilidad de cocrystalización.

2.2. Materiales usados

Se utilizó como material de sustrato sólido un Polipropileno Homopolímero (Cuyolén 1100 N, de Petroquímica Cuyo, Mendoza, Argentina). Los polímeros semicristalinos empleados para inyectar sobre el PP son: Versify 3401 y Versify 3000 (Dow Europa, Tarragona, España), y mezclas de estos copolímeros en diferentes porcentajes (10, 20 y 30% p/p) con 3 tipos de poliolefinas. Las poliolefinas son: polietileno de baja densidad, LDPE (con dos índices de fluidez diferentes) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Las características físicas se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 Materiales usados

Material	Fabricante	MFI (g/10min)	Densidad (g/cm ³)	Composición	Cristalinidad Total	Tg	Melting Point	Peak Cryst Temp	Precio Final (USD/kg)
Polipropileno									
PP Cuyolen 1100N	Petroquímica Cuyo	11*	0,91					166,5	2,18
Copolímeros etileno-propileno									
Versify 3000	Dow	8*	0,888	Polímero 1-propeno con eteno (>99%)	44%	-17°C			4,56
Versify 3401	Dow	8*	0,863	Polímero 1-propeno con eteno (>=80%), Ingrediente Patentado (<=19%)	14%	-33°C			4,56
Polietilenos de baja densidad									
LDPE 1938T	Sabic	38**	0,919				104°C		2,24
LDPE PG 7008	Dow	7,7**	0,918***				270 a 335°C		2,24
LLDPE DOWLEX™ 2631UE	Dow	7,0**	0,935***				124°C	110°C	1,94
Engage	Dow	-	0,88	Etileno-octeno					4,76

* (230°C, 2.16kg) ISO 1133

** (190°C, 2.16kg) ISO 1133

Las características de los materiales se encuentran en las hojas técnicas y hojas de seguridad de los proveedores [10].

Como es normal para copolímeros comerciales, existen diversos grados de Versify que se adaptan para procesamiento por inyección o por extrusión, en dos rangos de

contenidos de etileno y propileno. La *Figura* muestra curvas características de fusión en DSC. Los grados con mayor concentración de etileno muestran picos de fusión importantes en el rango de 60°C (4302, 2200, 3401 y 3300). Los grados con menor concentración de etileno muestran picos de fusión importantes entre 100 y 140°C (3000 y 2000). Se seleccionaron para uso en este trabajo los grados aptos para procesar por inyección (3000 y 3401, con MFI=8g/10min). Juzgando por las endotermas de fusión, a falta de datos de fabricante se asume que el grado 3401 tiene concentración de etileno mayor que la del grado 3000. Como una primera aproximación, puede suponerse que el grado 3000 será más miscible con polipropileno.

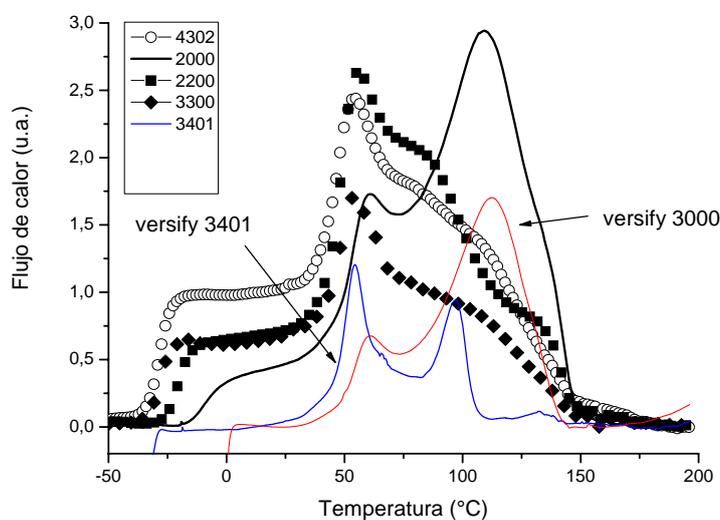


Figura 1 DSC de Versify de diferentes grados

Juzgando por el aspecto de las curvas de fusión puede suponerse que los materiales presentan distribuciones de composiciones químicas bimodales. Estas pueden originarse en una mezcla miscible de dos copolímeros con composiciones diferentes hechas en base a una mezcla de catalizadores, o en catalizadores de polimerización de conducta oscilante. Para aclarar este punto sería necesario fraccionar a nivel molecular por un sistema TREF (*Temperature Rising Elution Fractionation*).

El rango de temperaturas de fusión de 60°C corresponde a la fusión de cristales de polietileno de pequeño espesor, similar a lo que presentan los copolímeros etileno-octeno [3-5]. Para el caso de copolímeros etileno-octeno, el tamaño del grupo hexilo del octeno impide que éste ingrese al cristal de polietileno como un defecto, y entonces las temperaturas de fusión pueden utilizarse para calcular los espesores de cristal, y de ahí las distribuciones de longitudes de polietileno homopolímero cristalizables. Para el caso de copolímeros etileno-

propileno, el pequeño tamaño del metilo permite que ingrese al cristal de polietileno como un defecto, ampliando ligeramente el tamaño de algunas de las celdas unitarias pero sin interrumpir el crecimiento del espesor del cristal [11]. Por esta razón sería erróneo intentar calcular espesores de cristal y a partir de estos estimar distribuciones de longitudes de polietileno cristalizables.

El rango de temperaturas de fusión de 100-140°C posiblemente corresponde a la fusión de cristales de polipropileno de pequeño espesor. La primera indicación que señala a cristales de polipropileno es el hecho que los polietilenos de alta densidad funden en el rango de 130-132°C, y la temperatura de fusión de cristales de polipropileno de pequeño espesor puede descender hasta menos de 100°C [12]. El Versify 3000, con alrededor de 40% de cristalinidad, presenta una banda de fusión relativamente más importante que la del Versify 3401, y presenta en estado sólido un aspecto blanco y opaco típico de material bifásico que incluye cristales de polietileno y de polipropileno con ese bajo nivel de cristalinidad.

Reducción de los costos

Los costos de las materias primas fueron provistos por la Empresa "Enimar Representaciones SRL", domiciliada en la Ciudad de Buenos Aires (www.enimar.com.ar), y se presentan en la *Tabla 1*. (Enimar).

3. Actividades y Metodología

3.1. Obtención de las mezclas

Las mezclas de LLDPE o LDPE con diferentes contenidos de copolímero (10, 20 y 30% p/p) fueron realizadas en una extrusora doble tornillo (Leistritz 27 GL) a 180°C, 70 rpm y con un caudal de 6 kg/h, en el centro de Investigación en Automoción (CIDAUT), Valladolid, España.

La lista de mezclas realizadas se encuentra en la *Tabla 2* :

Tabla 2 Mezclas realizadas

Mezcla #	Composición	Mezcla #	Composición
1	Versify 3000	11	Versify 3401
2	10% Versify 3000 con LLDPE	12	10% Versify 3401 con LLDPE
3	20% Versify 3000 con LLDPE	13	20% Versify 3401 con LLDPE
4	30% Versify 3000 con LLDPE	14	30% Versify 3401 con LLDPE
5	10% Versify 3000 con LDPE 1938	15	10% Versify 3401 con LDPE 1938
6	20% Versify 3000 con LDPE 1938	16	20% Versify 3401 con LDPE 1938
7	30% Versify 3000 con LDPE 1938	17	30% Versify 3401 con LDPE 1938
8	10% Versify 3000 con LDPE 7008	18	10% Versify 3401 con LDPE 7008
9	20% Versify 3000 con LDPE 7008	19	20% Versify 3401 con LDPE 7008
10	30% Versify 3000 con LDPE 7008		

3.2. Obtención de probetas PP-EEP, PP-LLDPE (EEP) y PP-LDPE (EEP)

Se utilizó una inyectora Multiplas HM-10T, con dos moldes especialmente diseñados para este trabajo. Uno de ellos permite obtener la muestra de PP (70 x 40 x 3 mm) y el segundo molde -en una segunda etapa- permite sobremoldear el copolímero o las diferentes mezclas (160 x 20 x 2 mm) sobre la muestra de PP. Se usaran 5 temperaturas de sobremoldeo (entre 140 y 220°C), y 4 temperaturas de molde (entre 25 y 60°C) para obtener distintas temperaturas de intercara.

3.3. Tratamiento térmico de probetas PP-EEP y PP-LLDPE (EEP)

Se realizó el tratamiento térmico a dos tipos de especies inyectadas:

- a) Probetas de PP sobremoldeadas con Versify 3401 (#11), a una temperatura de inyección de 140°C, fueron tratadas térmicamente, manteniéndolas a temperatura constante durante 30 minutos. Las temperaturas en el tratamiento térmico oscilan en el rango 110°C - 140°C.
- b) Probetas de PP sobremoldeadas con una mezcla de 10% de Versify 3000 con LLDPE (#2) a una temperatura de inyección de 200°C y con el molde calentado a 60°C fueron tratadas térmicamente durante 30 minutos. En este caso, las temperaturas en el tratamiento térmico fueron 158°C y 165°C (Temperaturas que están aproximadamente 3-4°C por encima y por debajo del punto de fusión del PP (aprox. 161°C))

Para evitar deformación y flujo a temperaturas cercanas y superiores a las temperaturas de fusión, moldes desmontables de aluminio especialmente diseñados fueron utilizados, con las caras interiores recubiertas de PTFE. Las temperaturas fueron controladas por calentadores individuales y medidas con la termocupla colocada en el interior de los moldes de aluminio (Figura 2). El objetivo de este tratamiento térmico es evaluar las influencias del tiempo y de la temperatura sobre el procesamiento de adhesión, para tiempos mayores al mayor tiempo de relajación de Rouse para cada polímero.

Fueron tratadas de una a tres probetas para cada temperatura.

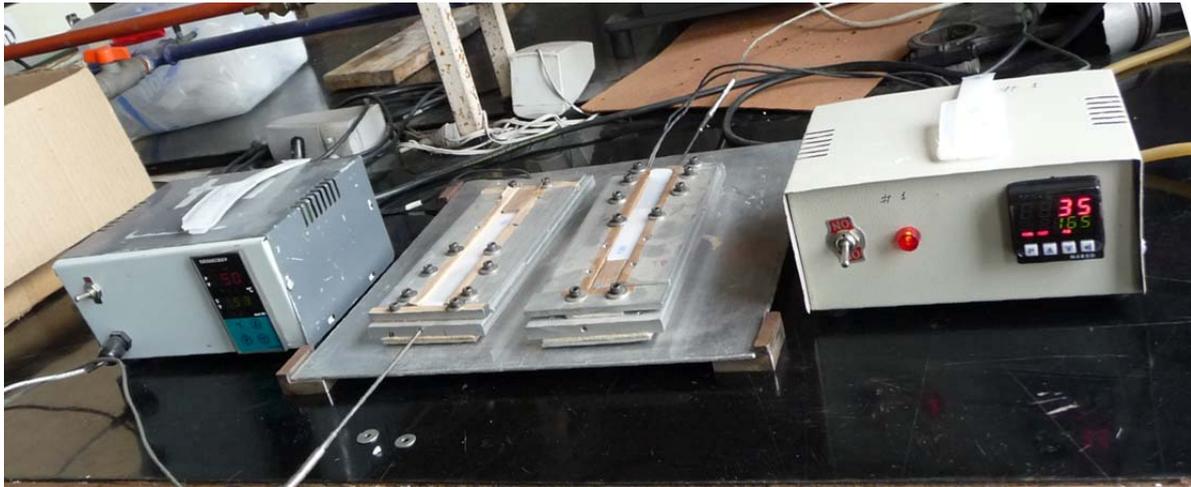


Figura 2 Dispositivo de calentamiento para el tratamiento térmico de 2 probetas

3.4. Caracterización de las probetas obtenidas mediante ensayos mecánicos, DSC y reología rotacional.

3.4.1. DSC: Calorímetro Diferencial de Barrido

Equipo utilizado: Perkin Elmer. Pyris DSC-1

Ensayos de DSC (Calorimetría diferencial de barrido) de los copolímeros utilizados en las mezclas de adhesión.

Procedimiento.

Las celdas se purgan con nitrógeno a 30mL/min. El ensayo es realizado con aprox. 10 mg de muestra y un barrido de temperatura desde 0 a 200°C a velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno. Se obtienen las curvas de calentamiento y enfriamiento.

Se procesan los datos de DSC con el software OriginLab para obtener las temperaturas de los picos de fusión y comparar las composiciones de los polímeros.

3.4.2. Reología rotacional

Equipo: Reómetro rotacional Antón Paar MCR301

Los materiales utilizados (mezclas EEP) no están presentes en la base de datos del programa de simulación MOLDFLOW. Para hacer las simulaciones, se necesita crear una

base de datos propia con los datos de reología de los polímeros (parámetros Cross-WLF). Los ensayos de reología de las mezclas de LLDPE y LDPE con distintos contenidos de Versify se realizaron en un reómetro rotacional Antón Paar MCR301. Se obtuvieron los datos de viscosidad a tres temperaturas diferentes (180, 200 y 220°C) para poder construir una curva maestra de tipo WLF y obtener los parámetros necesarios.

Procedimiento

Se extrae una muestra del copolímero estudiado desde una tira inyectada utilizando un sacabocado de 25 mm de diametro. Se coloca la muestra entre plato y plato, y se hace un barrido de deformaciones (strain) a una frecuencia fija para conocer el rango viscoelástico lineal. Una vez elegida la deformación apropiada para aplicar al material, se realiza un barrido de frecuencias entre 0.1 y 500 s⁻¹ a una temperatura fija. A partir de dichos ensayos se obtienen los datos de viscosidad para 3 temperaturas, necesarias para el siguiente paso.

Cálculos

Con los datos de viscosidad a tres temperaturas diferentes (180, 200 y 220°C), se calculan los coeficientes del modelo Cross-WLF (Williams-Landel-Ferry) C1 y C2 [13]. La contribución de Cross es un modelo fenomenológico que permite ajustar las zonas de viscosidad newtoniana y pseudo-plástica para tener en cuenta el cambio de viscosidad por velocidad de deformación. La contribución de WLF permite completar la variación de viscosidad por temperatura.

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau}\right)^{1-n}}$$

$$\eta_0 = d_1 e^{\left(\frac{-c_1(T-T_g)}{c_2+T-T_g}\right)}$$

$\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte en s⁻¹ (shear rate)
 τ es la tensión de corte en Pa

$$\log(a_T) = \ln(\eta_0(T)) - \ln(\eta_0(T_0))$$

$$y \quad \log(a_T) = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + T - T_0}$$

$$\frac{(T - T_0)}{\log(a_T)} = \frac{c_2}{-c_1} + \frac{(T - T_0)}{-c_1}$$

$$Y = \frac{c_2}{-c_1} + \frac{X}{-c_1}$$

Con la temperatura de referencia $T_0 = 180^\circ\text{C}$ y la viscosidad a bajas velocidades de deformación $\eta_0(T_0)$ se calculan los parámetros WLF. Graficando:

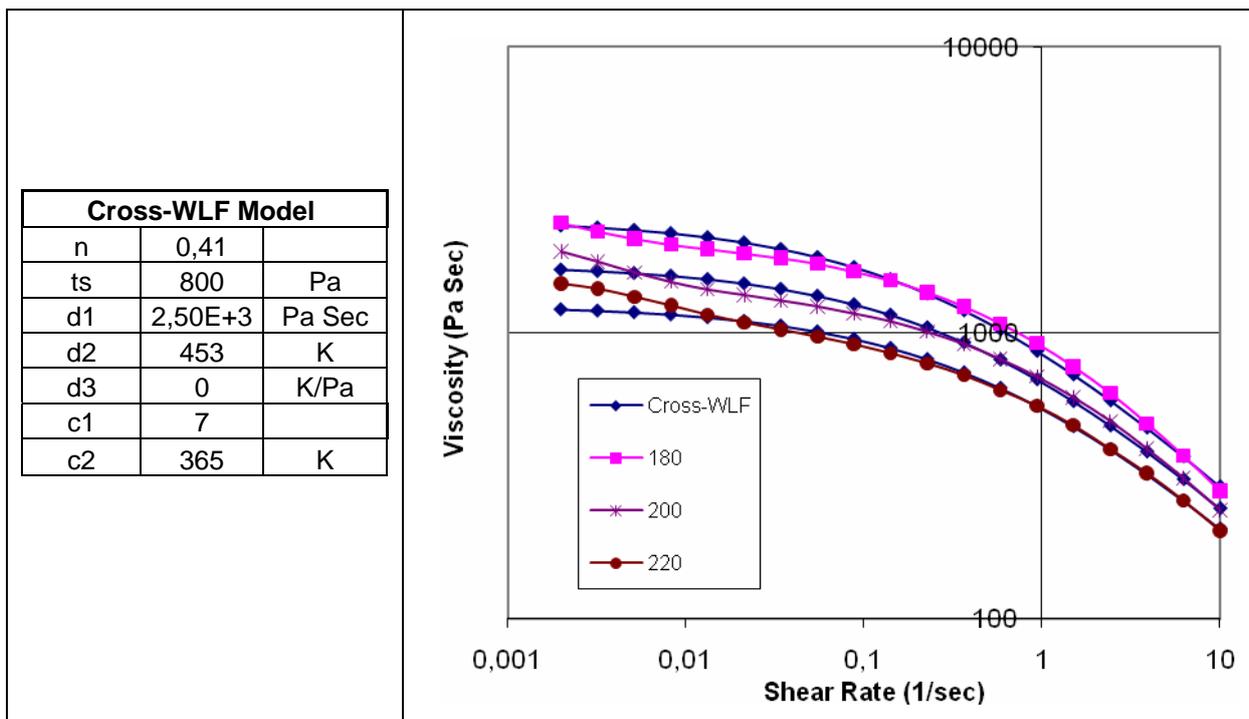
$$\frac{(T - T_0)}{\ln(\eta_0(T)) - \ln(\eta_0(T_0))} \text{ vs } (T - T_0)$$

Con la pendiente s y la ordenada al origen i de la curva obtenemos:

$$c_1 = -1/s \text{ y } c_2 = i/s$$

Con estos coeficientes, se ajustan las curvas de viscosidad teóricas calculadas según el modelo WLF con las curvas experimentales buscando el coeficiente n y la tensión de corte, TS .

Tabla 3 Ajuste de los parámetros Cross-WLF para la mezcla #14 (30% de Versify 3401 con LLDPE). La curva azul corresponde al modelo, las curvas 180, 200 y 220 son los datos experimentales obtenidos de la prueba de reología.



Símbolos:

n: exponente de la ley de la potencia que depende de la pendiente de la viscosidad versus velocidad de deformación,

τ_s : tensión de corte crítica a la cual el líquido comienza a cambiar su viscosidad,

η_{d1} : Viscosidad límite a velocidad de deformación baja,

T_{d2} : Temperatura de referencia

α_{d3} : coeficiente de variación de la viscosidad con la presión

c_1, c_2 : parámetros WLF

3.4.3. Ensayos de tracción

Los ensayos de arranque de material sobremoldeado (Norma ASTM D903-93) se realizan en una máquina de ensayos universales (INSTRON 4410), con celda de carga de 500N. La velocidad de arranque es de 25 mm/min a temperatura ambiente.

Para adaptar el ensayo de tracción a la geometría particular de las probetas, se usa un soporte de aluminio especialmente diseñado, recubierto de cinta de PTFE permite mantener la placa de PP y preservar la forma de las muestras.

Para que el ensayo se haga sobre un ancho constante, se cortan y eliminan los excesos de copolímero en los bordes de las placas. Sin embargo, para varias muestras quedaron hilos de copolímero que pueden influir sobre la medida (picos).

Preparación de las probetas (tiras de Versify 3401 puro)

Para minimizar la deformación del copolímero durante el ensayo de arranque, se pega un film de polipropileno biorientado (BOPP) de 25 μm de espesor sobre la superficie del copolímero usando un adhesivo cianoacrilato (Loctite 770 primer y Loctite 406 adhesive). Impedir la elongación del copolímero permite conservar la velocidad de arranque constante y despreciar la energía elástica del copolímero. Las probetas preparadas con Versify 3401 tratadas térmicamente presentan el doble inconveniente de bajo módulo del elastómero y fuerte adhesión; por lo tanto se pegan 2 espesores de BOPP para soportar la fuerza del ensayo de arranque.

Figura 3 Probeta de PP-Versify 3401 preparada con dos filmes de BOPP para el ensayo de tracción



Sin embargo, estas precauciones no fueron suficientes ya que obtuvimos rotura de los filmes de BOPP que no soportaron la fuerza aplicada durante los ensayos. Pudimos medir fuerzas de peeling antes que se rompieron.

Análisis de datos

Con el programa OriginLab 7.5 se grafican para cada temperatura de inyección la Fuerza de peeling (N/m) vs. el desplazamiento (mm). La Fuerza de peeling es la fuerza medida dividida por el ancho de la tira (0.02m). Se anotan las temperaturas de intercara calculadas con el Moldflow y se sacan valores promedios de la fuerza cuando es posible.

3.4.4. Dibujo de las piezas inyectadas en 3D con el software SolidWorks.

Se inyectaron varias probetas para tomar medidas de las dimensiones reales de las piezas inyectadas con un calibre.

Se hizo el dibujo de la pieza con el software de diseño SolidWorks.

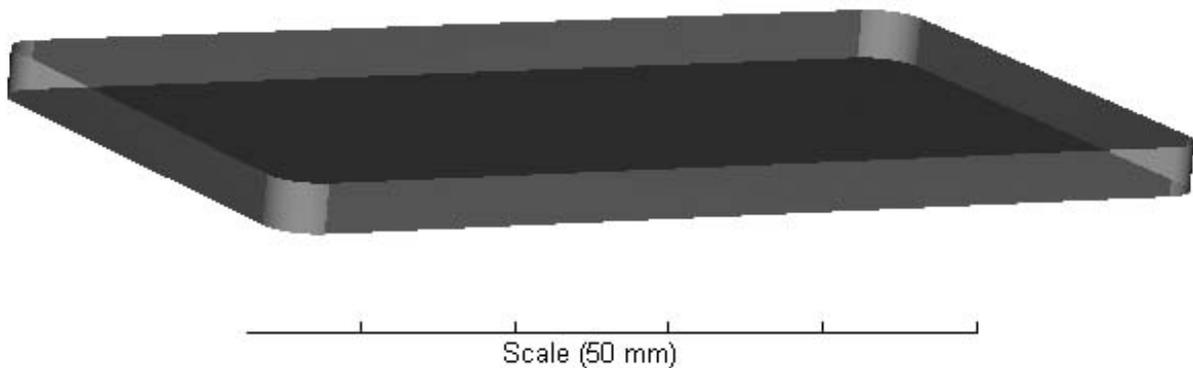
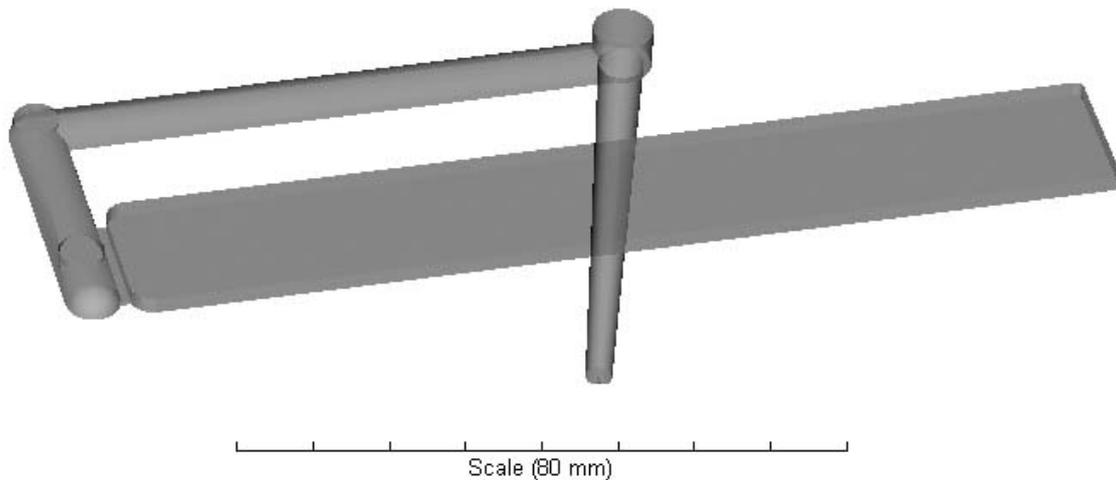


Figura 4 Dibujo de la placa de PP

Figura 5 Dibujo de la pieza sobremoldeada con el canal de ingreso del líquido



Las piezas 3D creadas se exportan para el uso con el software Moldflow.

3.4.5. Modelado del proceso de inyección con Moldflow

Moldflow: malla 3D

El programa Moldflow es un programa de cálculos por elementos finitos diseñado para simulaciones de proceso de inyección. Se importa una pieza 3D (hecha con SolidWorks por ejemplo) y se hace una malla de elementos finitos de la pieza.

El programa Moldflow permite usar tres tipos de cálculos. Elegimos construir una malla 3D porque permite calcular las temperaturas de intercara elastómero-PP. Los elementos 3D son sólidos, de forma tetraédrica con 4 nodos, 4 caras y 6 bordes.

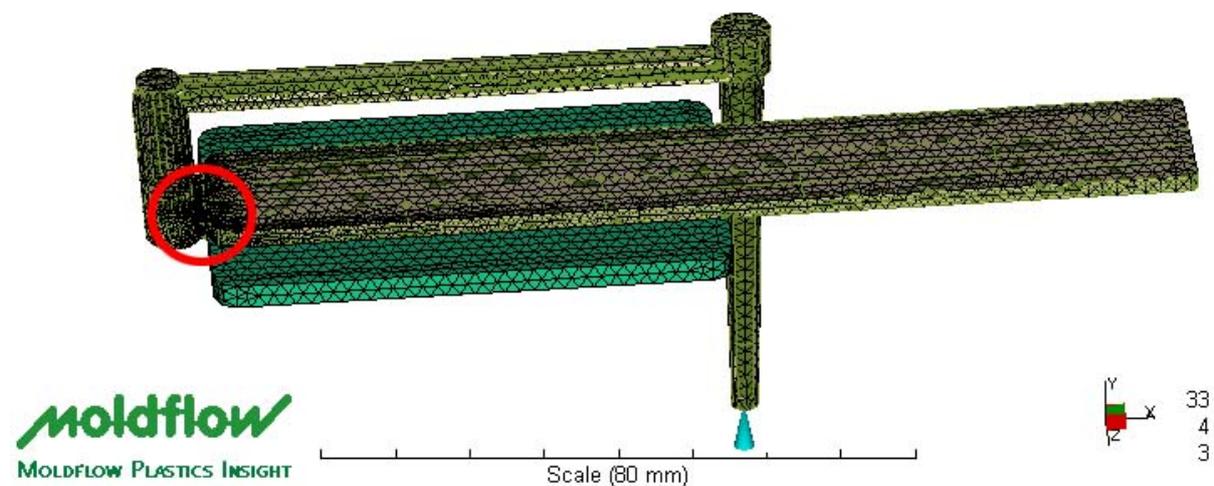
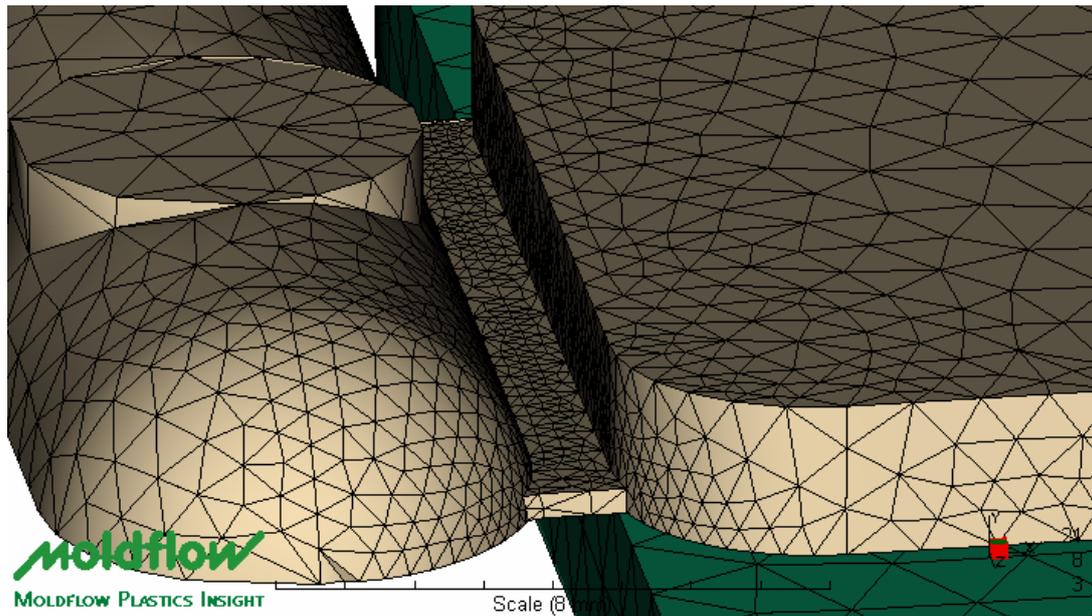


Figura 6 Malla 3D #2(tetras visibles), 127 241 elementos

Figura 7 Malla 3D #2(tetras visibles), 127 241 elementos: Zoom de la zona de ingreso del molde



Al inicio del trabajo, usamos los dibujos de piezas que fueron usados en el trabajo previo con el Engage. Sin embargo, para mejorar la precisión de los resultados de simulación, se hizo de nuevo el dibujo 3D con SolidWorks y la malla 3D en Moldflow. Trabajamos con este dibujo y una primera malla 3D #1 de 67 917 elementos, y después con mejores computadoras con una malla 3D #2 de 127 241 elementos. La opción de una malla con mayor cantidad de elementos se usó debido a que el escaso número de nodos en el estrechamiento el ingreso de la tira daba errores muy grandes.

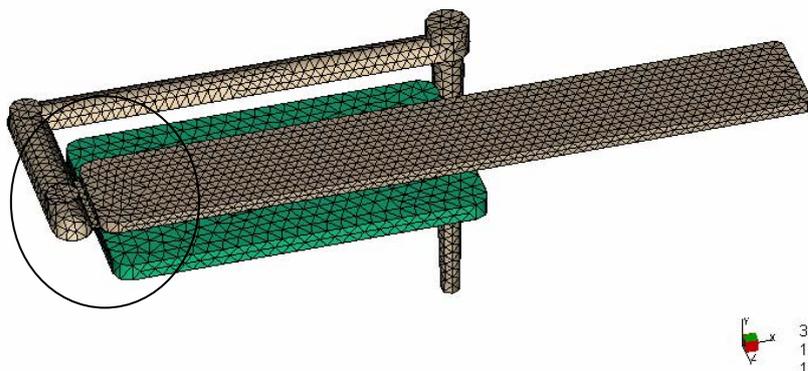


Figura 8 Malla 3D#1 (tetras visibles) 67917 elementos

Figura 9 Malla 3D#1 (tetras visibles) 67917 elementos: Zoom de la zona de ingreso del molde

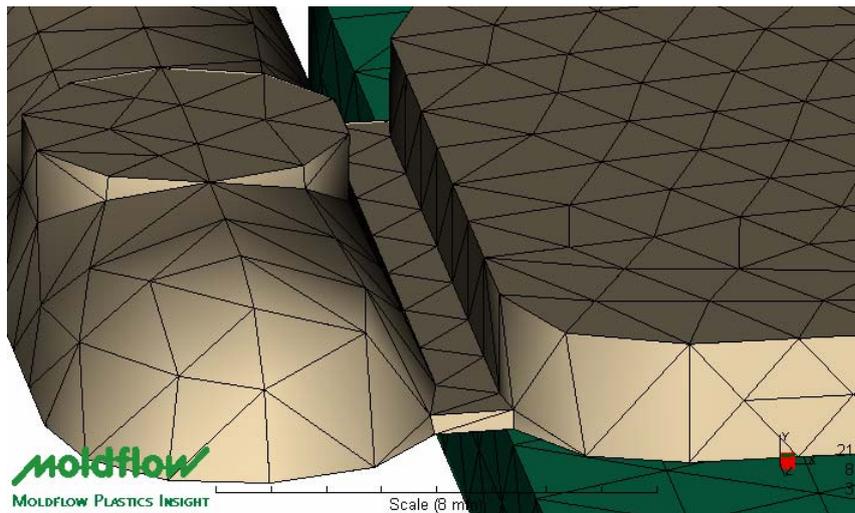


Tabla 4 Configuración de las mallas 3D creadas.

3D Mesh	Mesh #1	Mesh #2
Total number of nodes	12 899	24599
Total number of tetras	67 917	127 241
Maximum edge length ratio	3,43	2,38
Maximum volume ratio to average volume	10,39	9,03
Maximum aspect ratio	49,47	32,17
Min/max angle between tetra faces	1,106/177,5	1,740 / 177,1

Se mejoro también el almacenamiento de datos de temperaturas durante el análisis, para obtener más puntos. Se puede comparar las curvas de temperaturas de intercara vs el tiempo de inyección y enfriamiento con las dos mallas (misma escala).

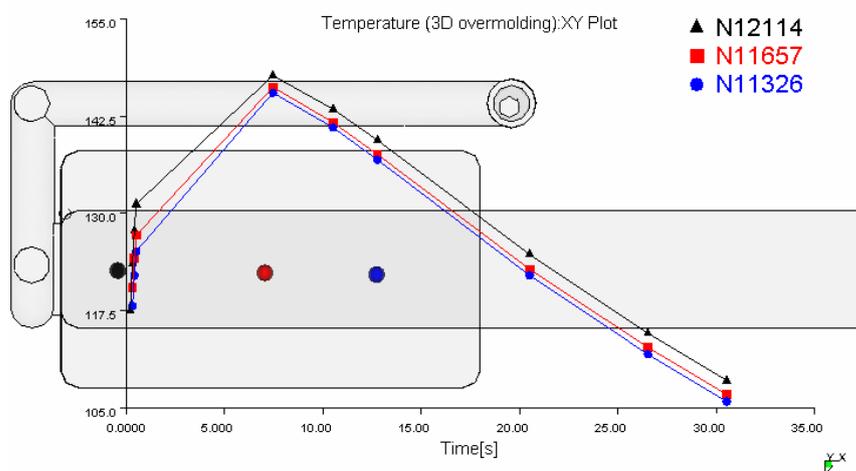
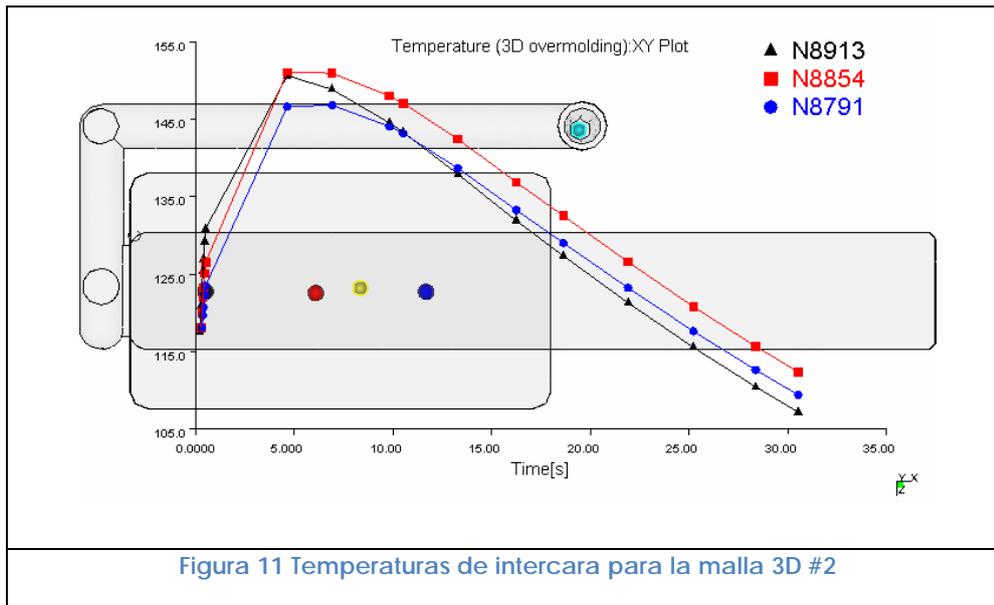


Figura 10 Temperaturas de intercara para la malla 3D #1



Creación de la base de datos

Los parámetros procesados por el análisis de inyección son los parámetros WLF de cada polímero (C1 y C2). Se editaron datos para los Versify y las mezclas de Versify con LDPE usando datos existentes en la bibliografía del simulador para LDPE y LLDPE (calor específico, calor de fusión, conductividad térmica y volumen específico).

Simulación Moldflow: condiciones de inyección.

Se configuran la inyección del PP y del copolímero.

Para realizar las probetas se inyectan los dos polímeros en etapas diferentes porque solo se dispone de una inyectora convencional; con el software solo se puede hacer una simulación con *moulding* y *overmoulding* seguidos porque asume que se dispone de una inyectora con dos cilindros de inyección (y molde con partes móviles). La única diferencia que podría existir es que en el sistema asumido por el software el interior de la pieza inyectada en primer lugar (PP) podría estar a una temperatura más alta que la del molde; esto se subsana permitiendo en la simulación un tiempo de enfriamiento para el PP excesivamente largo.

Para la inyección del PP, se configura la temperatura del molde en °C y la temperatura de fusión del PP a 230°C. El tiempo de enfriamiento/eyección se define automáticamente cuando un porcentaje determinado (60%) de la pieza alcanza la temperatura del molde. Sin

embargo, para las simulaciones programadas, la condición de eyección es demasiado fuerte, y el procesador solo alcanza los 32% antes de eyectar la pieza.

Luego se programa la inyección del copolímero: la temperatura del molde es la misma que para la etapa anterior. Se definen las temperaturas de inyección del líquido (180°C, 200°C, 220°C) y el tiempo de inyección según las condiciones reales de inyección. Se busca registrar el máximo número de puntos para el tratamiento posterior de las informaciones.

Se elige el material adecuado para el copolímero en la base de datos creada a partir de los estudios reológicos, y se analiza la simulación.

Resultados

Se eligen 3 nodos, verificando que pertenecen a la intercara, para graficar las temperaturas de intercara durante el proceso de inyección. Se sacan las temperaturas de intercara máximas alcanzadas durante el proceso de inyección. Se ve generalmente que la temperatura de intercara al momento del contacto entre el copolímero fundido y el PP es bien inferior a la temperatura del fundido. Después del llenado, el copolímero se enfría hacía las paredes del molde y el PP: el flujo de calor hace que se observe un pico en las temperaturas de intercara.

Tabla 5 Nodos elegidos y distancias entre los nodos y el ingreso del líquido en el molde.

Nodos	N8913	N8854	N8791
Distancia desde el ingreso del líquido en el molde	12mm	30mm	48mm

4. Resultados y discusiones

4.1. Ensayos mecánicos (protocolo)

La Figura 12 muestra una probeta inyectada durante un ensayo de arranque. Las placas del soporte de aluminio permiten mantener de manera segura la placa de PP mientras la parte sobremoldeada es tirada por las mordazas para polímeros de la máquina de ensayos.



Figura 12 Ensayo de peeling sobre una probeta inyectada

Trabajos similares sobre la adhesión de una tela sobre placas de PP, ensayadas según el mismo protocolo muestran curvas típicas de fuerza versus desplazamiento (Figura 13) que corresponde muy bien al despegado a lo largo de la probeta, ya que la tela es muy blanda y se despega a la misma velocidad. Se observa que la fuerza queda casi constante a lo largo de la probeta.

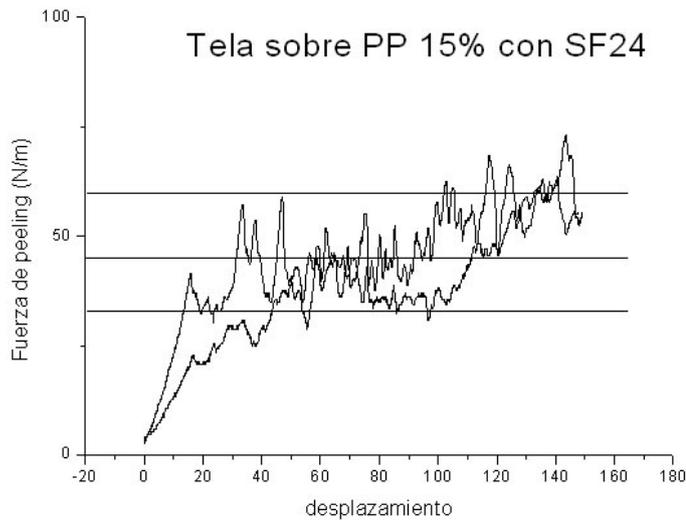


Figura 13 Curva de peeling de tela pegada sobre PP

Para los materiales ensayados en este trabajo, se observan diferentes tipos de curvas, ya que las partes sobremoldeadas son mayoritariamente más rígidas que la tela. La fuerza de peeling medida en estos ensayos es fuertemente dependiente de las características geométricas de las piezas sobremoldeadas, como el espesor, el módulo y la fuerza de adhesión que puede ser variable localmente. La curvatura y la deformación local de la pieza al estar arrancada de la placa de PP influyen sobre la fuerza aplicada sobre la celda de medida. Al inicio del peeling, para varias muestras se registra un pico importante por causa de detalles geométricos del molde que llevan a una superficie de adhesión ligeramente más ancha y curva. También en esta zona generalmente está presente un film de copolímero, originado en elastómero que penetra entre la placa de polipropileno y el molde, que puede resultar difícil de eliminar antes del ensayo llevando a un pico pronunciado. Para la parte media del ensayo, alcanzamos la fuerza de peeling promedio, con oscilaciones bastante grandes, típicas del despegamiento de elastómeros.

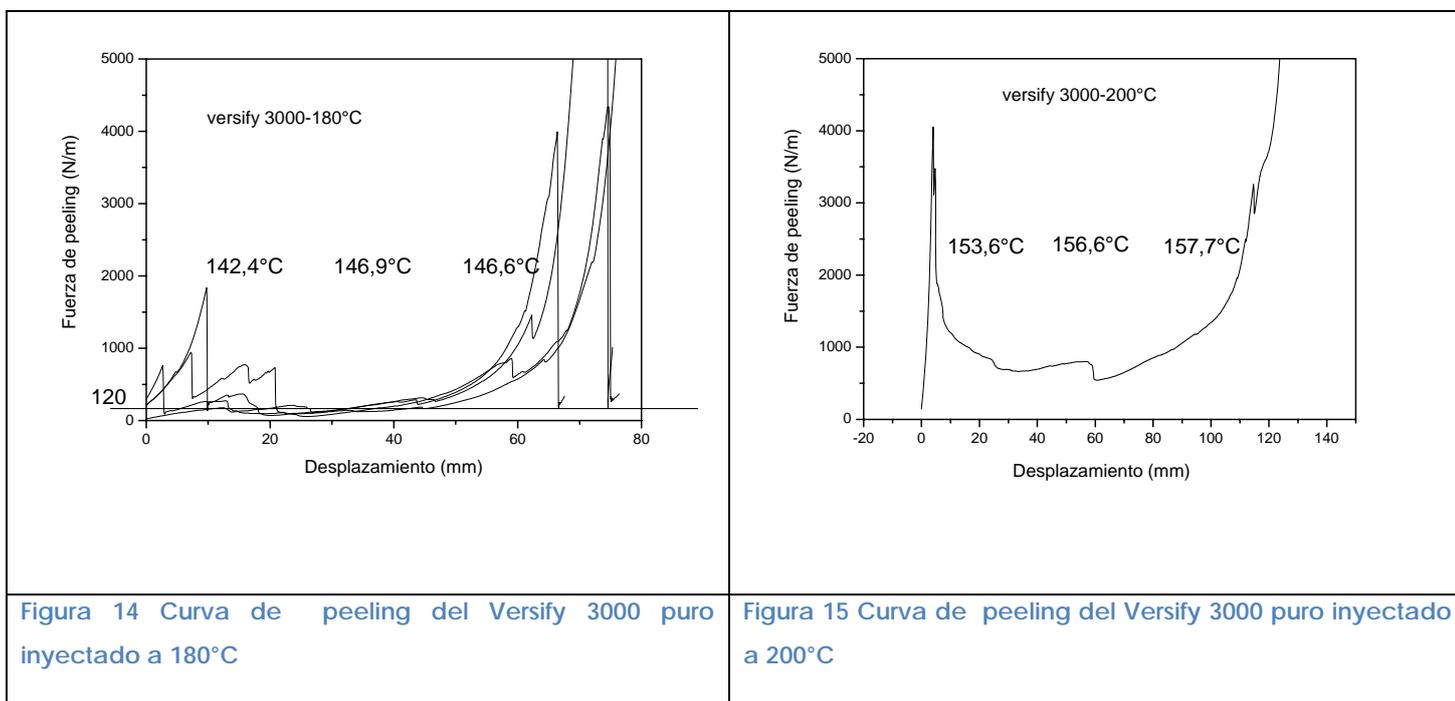
Al final de las curvas de peeling, se puede observar también otro máximo, debido a los efectos de entrada del molde. En efecto, la parte despegada últimamente corresponde a la entrada del molde de sobremoldeo. El polímero fluye a través de un canal muy estrecho que provoca un calentamiento local difícil de predecir con exactitud. Las simulaciones efectuadas con el Moldflow no nos permiten obtener informaciones confiables de esta zona, ya que la malla requiere una afinación mucho mayor (trabajamos con 3 elementos en el sentido del espesor cuando se necesitarían 10 elementos). El diseño previo de la pieza no nos permitió afinar esta zona en particular.

4.2. Resultados de Peeling en función de las temperaturas de intercara para las mezclas inyectadas.

4.2.1. Mezcla #1 Versify 3000 Puro

Este polímero fue inyectado a 180°C, 200°C, 220°C con el molde a 25°C.

La adhesión entre el Versify 3000 puro y el PP aumenta con la temperatura de inyección, de 120N/m a 550-800 N/m para temperaturas de intercara desde 142°C hasta 169°C.



Para las inyecciones a 220°C, (Figura 16) obtenemos dos tipos de ensayos de tracción:

- Algunas muestras se estiran en el borde de la placa de PP, si se encuentran más finas que el resto de la tira. La fuerza aumenta súbitamente hasta que se rompe o se alcanza el límite de carga de la máquina de tracción (probetas 1-3).
- Con la muestra simbolizada como "probeta 4" se observa una fuerza de peeling bastante constante entre 550-800N/m después de un pico inicial. Se despega dejando una superficie limpia. Esta medida nos permite establecer un mínimo de la fuerza a esta temperatura (superada con las muestras precedentes).

La adhesión del Versify 3000 puro es muy elevada y se puede esperar que este material mezclado con LDPE mejore la adhesión del LDPE.

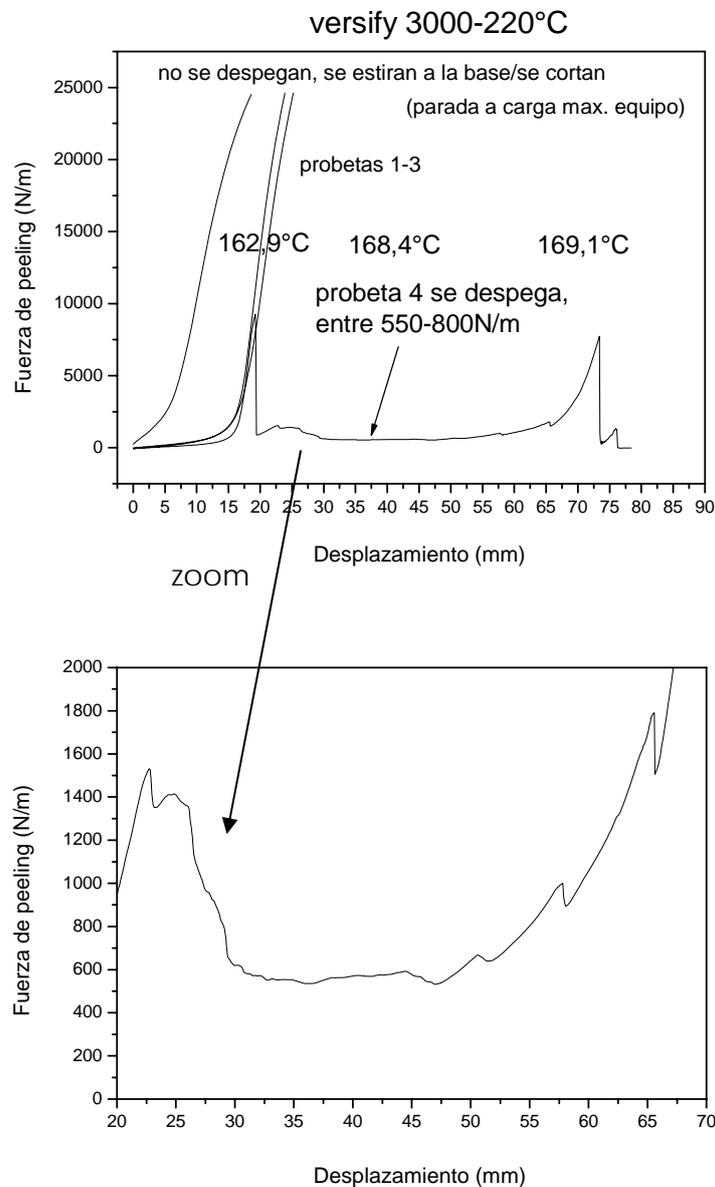


Figura 16 Curva de Peeling del Versify 3000 puro inyectado a 220°C

4.2.2. Mezcla #2 de 10% de Versify 3000 con LLDPE

Este polímero fue inyectado a 200°C con el molde a 25°C (figura 17) y a 200°C y 220°C con el molde a 60°C (Figuras 18 y 19). Vemos que aunque la dispersión es grande debido al tipo de ensayo y de material, los resultados de los ensayos son repetitivos. Las

líneas horizontales agregadas a los gráficos indican los valores promedios usados para el análisis posterior.

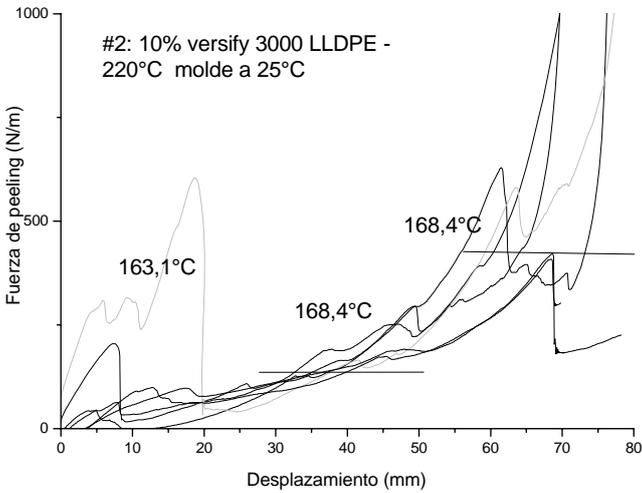


Figura 17. Curva de Peeling de la mezcla #2 10% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 220°C con molde a 25°C

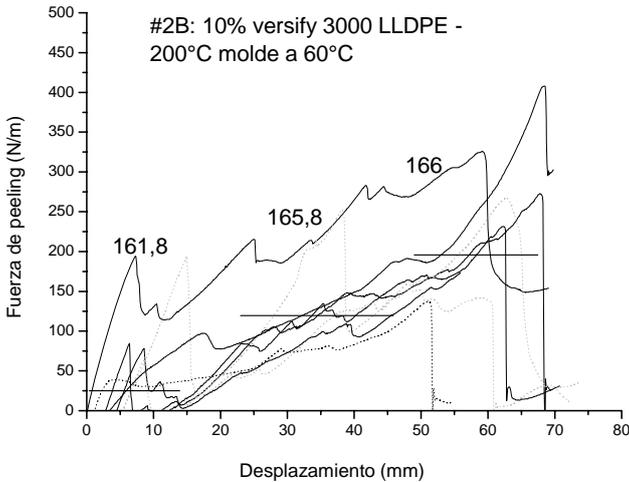


Figura 18 Curva de Peeling de la mezcla #2B 10% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 200°C con molde a 60°C

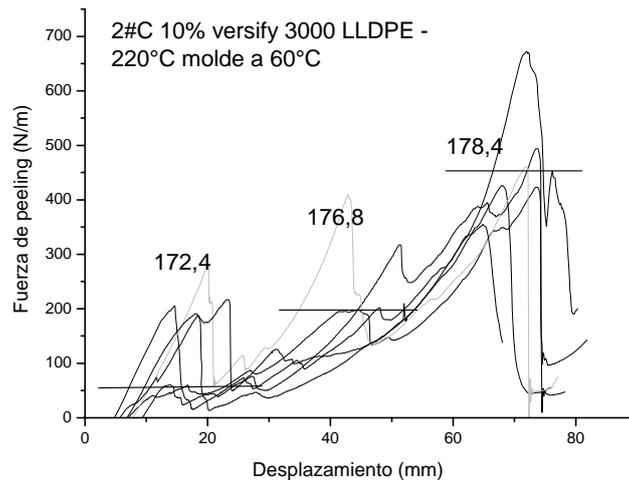


Figura 19 Curva de Peeling de la mezcla #2C 10% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 220°C con molde a 60°C

También se inyectaron probetas a 200°C con el molde a 40°C pero las probetas no presentaban una fuerza de adhesión suficiente.

La segunda mezcla, inyectada a 200°C con el molde a 60°C (figura 18) es la muestra que da el mejor compromiso entre la calidad de la superficie despegada (limpia) y la fuerza nominal obtenida (entre 100 y 200 N/m).

La mezcla inyectada a 220°C, con el molde a 60°C (figure 19) da resultados de fuerza entre 200 y 400 N/m, pero la superficie queda menos limpia (sobre los 15 mm finales del peeling que corresponden a la parte más caliente durante la inyección, quedando una película fina de mezcla de copolímero sobre la superficie del PP).

En la Figura 20 se observan estas diferencias y se puede comparar el estado de las superficies después del peeling, con una probeta inyectada a 200°C (“#2B”, en la parte superior, probeta sin ensayar y ensayada) y otra probeta inyectada a 220°C (“#2C”, en la parte inferior, probeta sin ensayar y ensayada).



Figura 20 Estado de las superficies después del peeling para las probetas #2B y #2C

4.2.3. Mezcla #3 de 20% de Versify 3000 con LLDPE

Esta mezcla fue inyectada a 200°C con el molde calentado a 40°C (Figura 21) y 60°C (Figura 22), y a 220°C con el molde calentado a 60°C (Figura 23).

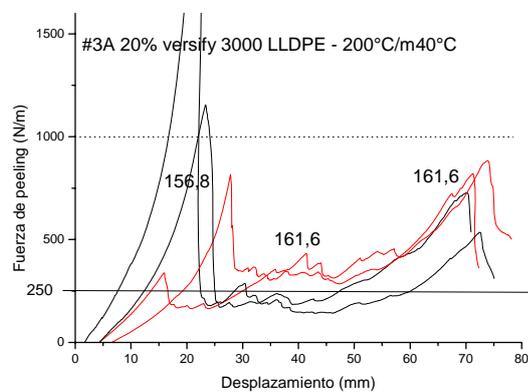


Figura 21 Curva de peeling de la mezcla #3A 20% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 200°C con molde a 40°C

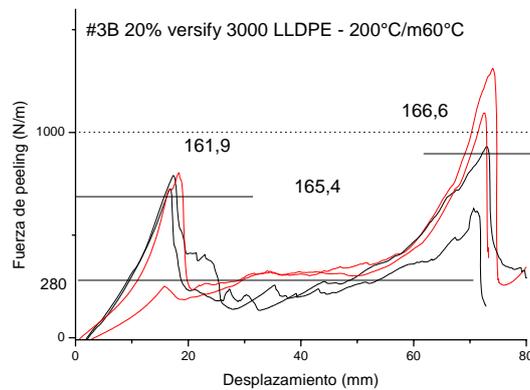


Figura 22 Curva de peeling de la mezcla #3A 20% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 200°C con molde a 60°C

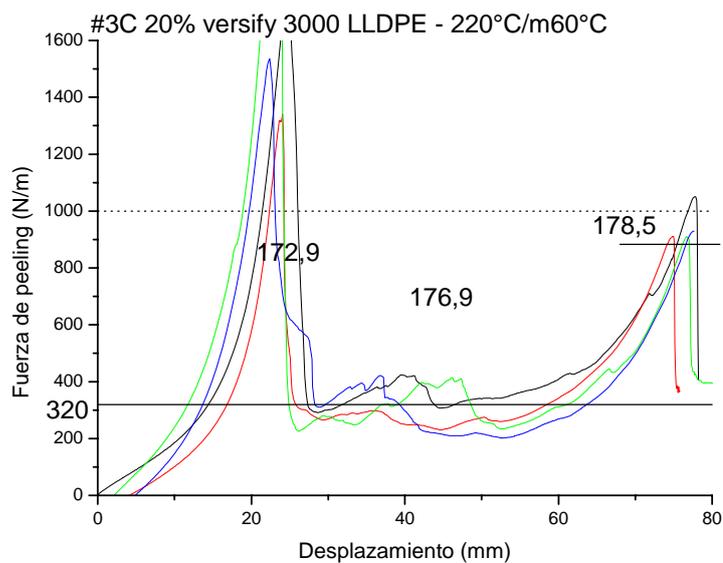


Figura 23 Curva de peeling de la mezcla #3A 20% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 220°C con molde a 60°C

Las probetas presentan en promedio el mismo estado de superficie después del peeling como en la figura 24. En la placa de PP queda una película de copolímero al final del peeling que hace que la fuerza de peeling aumente al final de la carrera, que corresponde al frente de ingreso del líquido en el molde.



Figura 24 Probeta de la mezcla #2 inyectada a 200°C con molde a 40°C, después del peeling.

Cuando se comparan los datos de los ensayos en función de la temperatura de intercara, (Fig 25) no se observa una tendencia particular: se supone una falta de homogeneidad de la mezcla.

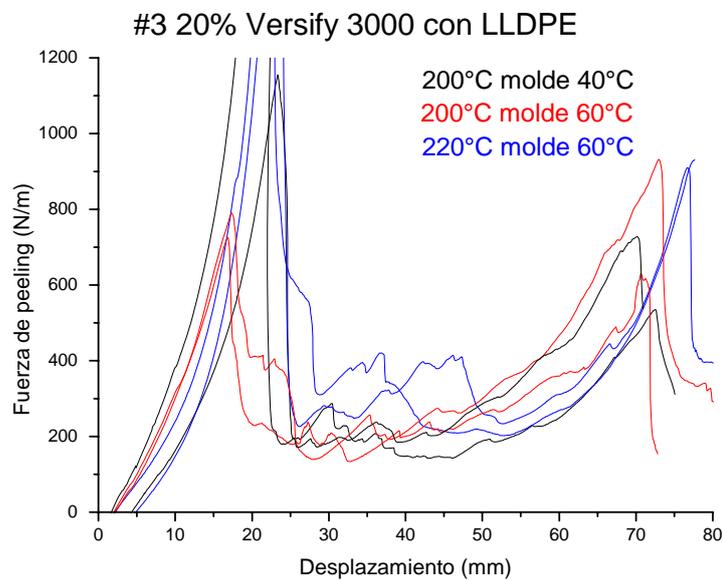


Figura 25 Curvas de peeling de la mezcla #3 a tres condiciones de inyección

4.2.4. Mezcla #4 de 30% de Versify 3000 con LLDPE

Esta mezcla fue inyectada a 180°C, 200°C y 220°C con el molde a 25°C, a 180°C y 200°C con el molde calentado a 40°C, y a 220°C con el molde calentado a 50°C.

En la figura 26, se puede observar el aumento de la fuerza de adhesión con la temperatura de intercara sobre partes inyectadas a 200°C y 220°C (molde a 25°C).

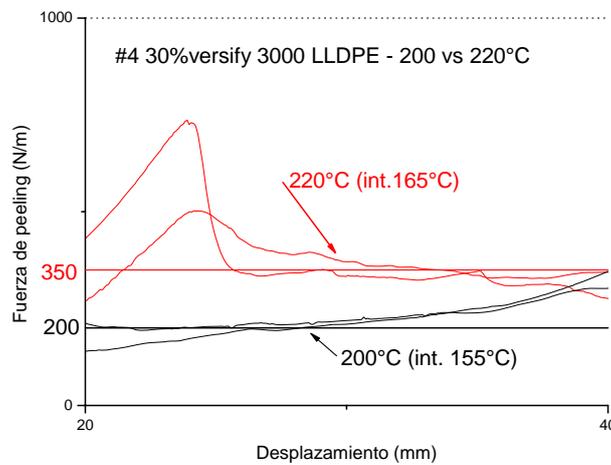


Figura 26 Curva de peeling de la mezcla #4 30% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 200°C (negro) y a 220°C (rojo) con el molde a 40°C

Para las probetas inyectadas a 220°C con el molde a 50°C (Figura 27), notamos zonas bien despegadas y otras donde queda mucho copolímero adherido sobre el PP después del peeling. Se sacan muestras de la banda inyectada en estos casos para ensayos de DSC para intentar determinar la causa de este comportamiento.

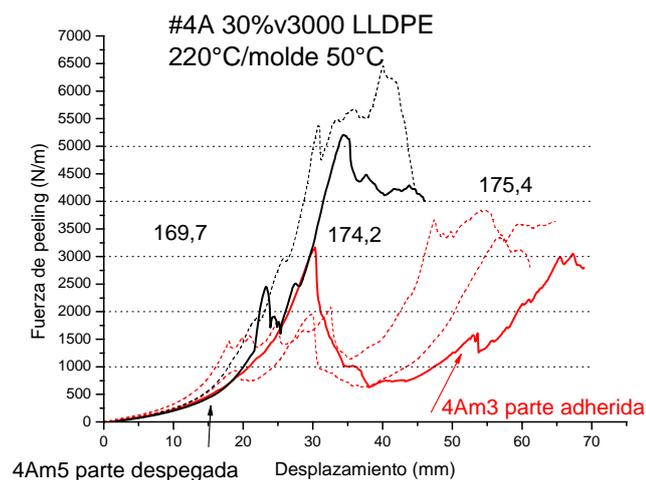


Figura 27 Curva de peeling de la mezcla #4A 30% Versify 3000 con LLDPE inyectada a 200°C con molde a 50°C

En la figura 30 se ven las curvas de fusión y cristalización de dos muestras, una que se despega bien (4Am5: Figura 28) y otra que presenta una buena adhesión (4Am3: Figura 29), junto con la curva de fusión del LLDPE puro y del Versify 3000 (u.a.).

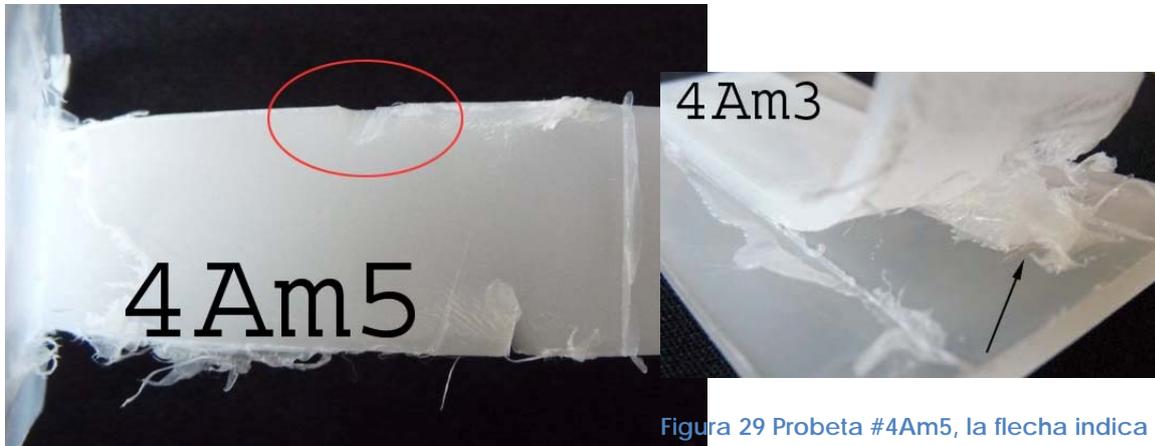


Figura 28 Tira de la probeta #4Am5, el círculo indica la zona analizada por DSC

Figura 29 Probeta #4Am3, la flecha indica la zona analizada por DSC

La muestra despegada presenta un sólo pico de fusión a 124,6°C, casi similar al del LLDPE puro a 124,3°C, mientras la muestra adherida presenta dos picos, a 123,9°C que corresponde al LLDPE, y otro a 127,9°C que corresponde a una fase más rica en Versify 3000 que aumenta la adhesión. Los resultados de DSC sugieren que esta mezcla (30% Versify 3000 con LLDPE) no se encuentra homogéneamente mezclada, y que se han seleccionado dos porciones distintas: La porción que presenta un único pico de fusión podría estar adecuadamente mezclada, y la que presenta el pico a 127,9°C presenta una fracción más rica en Versify 3000.

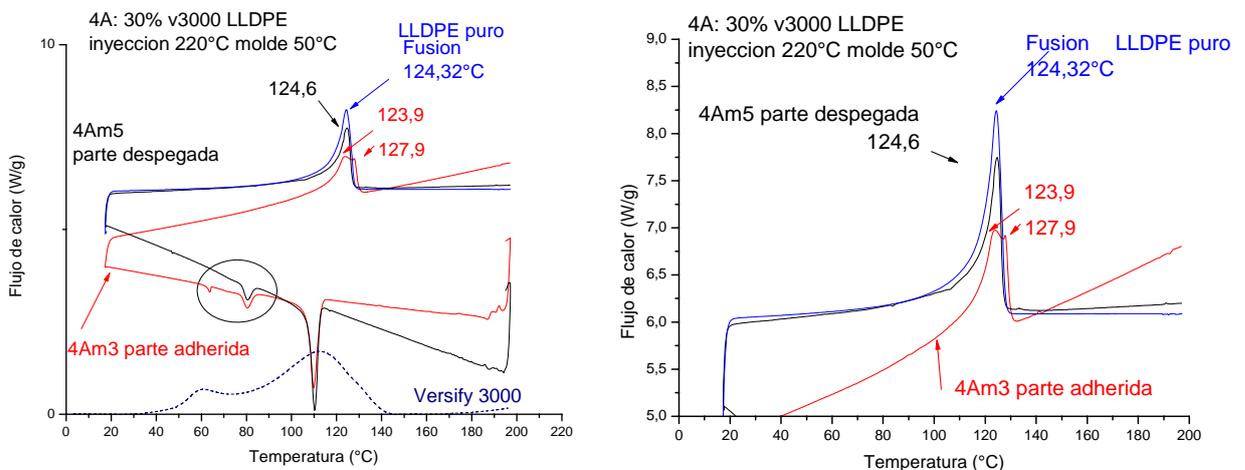


Figura 30 Curvas de DSC de diferentes muestras de la mezcla 4A, con fusión de LLDPE puro y del Versify 3000 (u.a.)

Para las muestras #4E y #4F, mostradas en la figura 31, observamos que las fuerzas de peeling obtenidas para muestras inyectadas a 200°C (y con temperaturas de intercara mas altas) son mayores a las muestras inyectadas a 180°C. La superficie de las probetas inyectadas a 180°C presenta menos material adherido luego del peeling. Sin embargo, para ambas probetas, la superficie del PP conserva restos de mezcla de copolímero adherido.

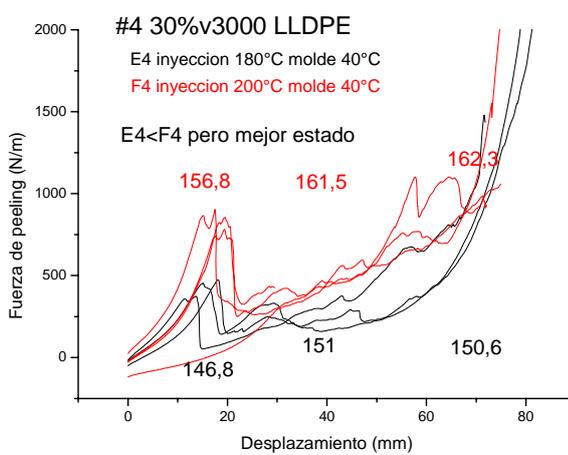


Figura 31. Curva de peeling de la mezcla #4, inyectadas a 180°C y 200°C con molde a 40°C

4.2.5. Mezcla #7 de 30% de Versify 3000 con LDPE 1938

Esta mezcla fue inyectada a 180°C, 200°C y 220°C con el molde a 25°C, y a 220°C con el molde calentado a 50°C y 60°C.

Las probetas inyectadas con el molde a 25°C fueron las primeras realizadas en este trabajo, con la mezcla #17 (30% de Versify 3401 con LDPE 1938). Se probaron estas mezclas primero por su alto contenido de Versify, con la expectativa de obtener una fuerza de peeling elevada. Sin embargo, se observa que las fuerzas obtenidas son muy bajas, debido a las bajas temperaturas de intercara alcanzadas. Puede observarse que la adherencia aumenta rápidamente para valores de temperatura de intercara en la zona de 160 °C.

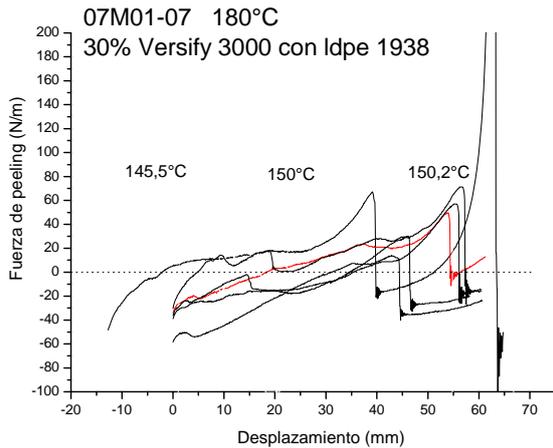


Figura 32 Curva de peeling de la mezcla #7 30% Versify 3000 con LDPE 1938 inyectada a 180°C

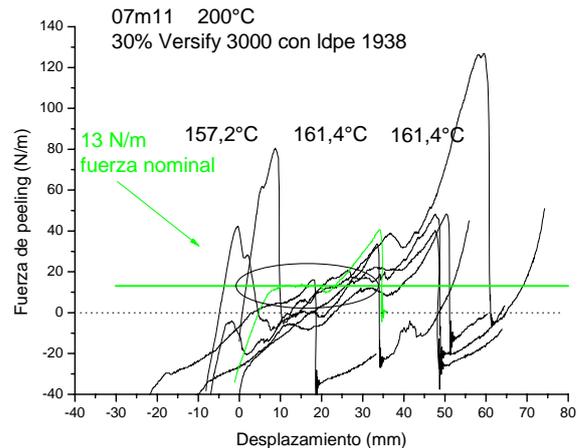


Figura 33 Curva de peeling de la mezcla #7 30% Versify 3000 con LDPE 1938 inyectada a 200°C

Para las probetas inyectadas a 180°C (Figura 32) y 200°C (Figura 33), las temperaturas de intercara calculadas son inferiores a la fusión del PP (166,5°C), la adhesión es pobre, y casi no queda copolímero adherido al PP al final del peeling (2mm) . En estas probetas, no se notan deficiencias en la dispersión. Sin embargo, al superar la temperatura de fusión del PP inyectando a 220°C se obtienen resultados con fuerte heterogeneidad, con las tres temperaturas de molde.

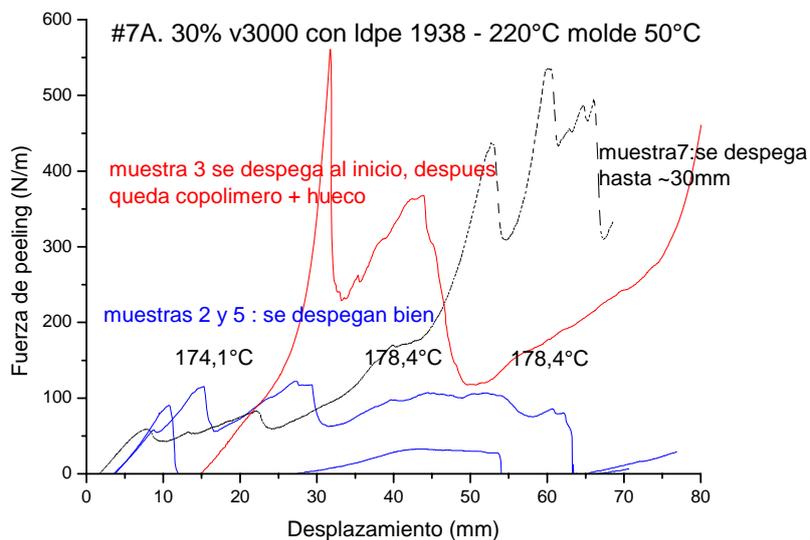


Figura 35 Curva de peeling de la Mezcla #7A Inyección a 220°C, Temperatura del molde: 50°C

De las diez muestras #7A (Figure 35) que fueron inyectadas a 220°C con el molde a 50°C, algunas se despegan muy bien, como la 7Am2 o la 7Am5 (figura 36), con una fuerza de peeling baja, mientras otras como la 7Am3 (Figura 37) o la 7Am7 se despegan por partes

y quedan fuertemente adheridas al final, hasta que se produce fractura en la tira, como se ve en la *Figura* .



Figura 36 muestras 7Am2 y 7Am5 que se despegan bien

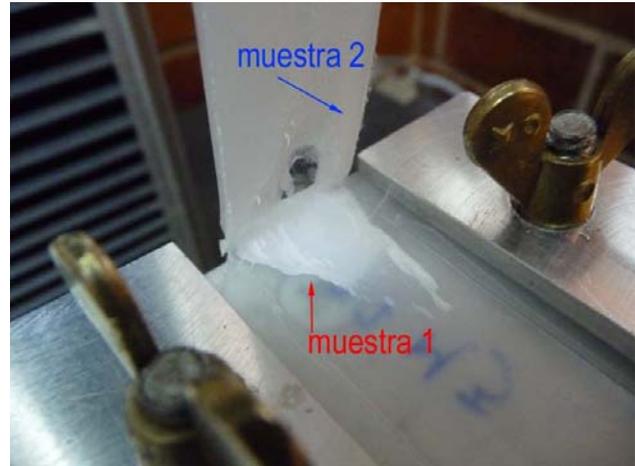


Figura 37 muestra 7Am3 que queda pegada hasta romperse

Esto sugiere que la mezcla de 30% de Versify 3000 de MFI=8g/10 min con el LDPE 1938 de MFI=38g/10 min no es buena, y que tenemos zonas con más contenido de LDPE. Las pruebas de DSC (figura 38) lo comprueban: 2 muestras sacadas de 2 zonas diferentes de la misma tira de 7Am3 (fig.37) tienen curvas de fusión diferentes, coincidiendo una de ellas con una tira que se despegó bien (7Am2).

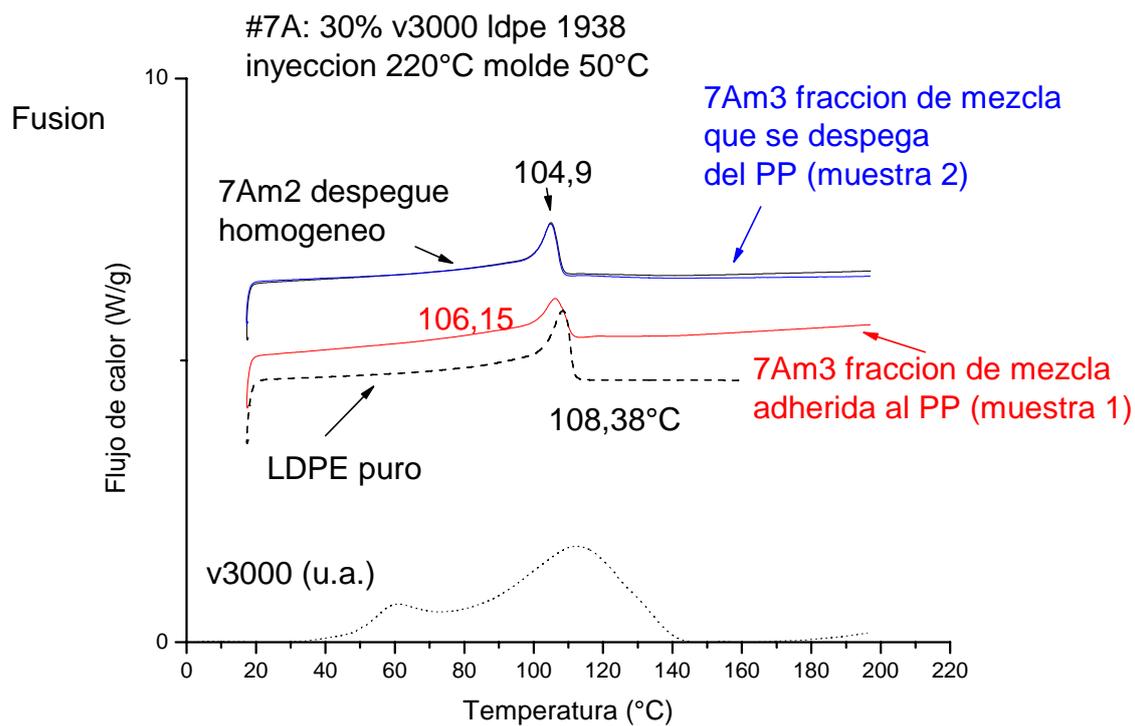


Figura 38 DSC: curvas de fusión de la Mezcla #7: 30% Versify 3000 con LDPE 1938, con la curva de fusión de LDPE puro y de Versify 3000 puro (u.a.)

4.2.6. Mezcla #11 Versify 3401 puro

Esta mezcla fue inyectada a 140°C, 160°C y 180°C con el molde a 25°C. Las tiras de Versify 3401 son de contextura blanda y pueden estirarse durante el ensayo, por eso se pegó una película de Polipropileno Bi-Orientado (BOPP) de 100 micrones para prevenir la elongación.

En la Figura 39 se ven las curvas de peeling del Versify 3401 puro inyectado a 140°C. La fuerza de peeling oscila fuertemente entre 500N/m y 4000 N/m, con un aumento progresivo de la fuerza hasta un salto brusco a una fuerza inferior para temperaturas de intercara entre 122,6°C y 127,1°C. La adhesión es alta aunque las temperaturas son bien inferiores a la temperatura de fusión del PP.

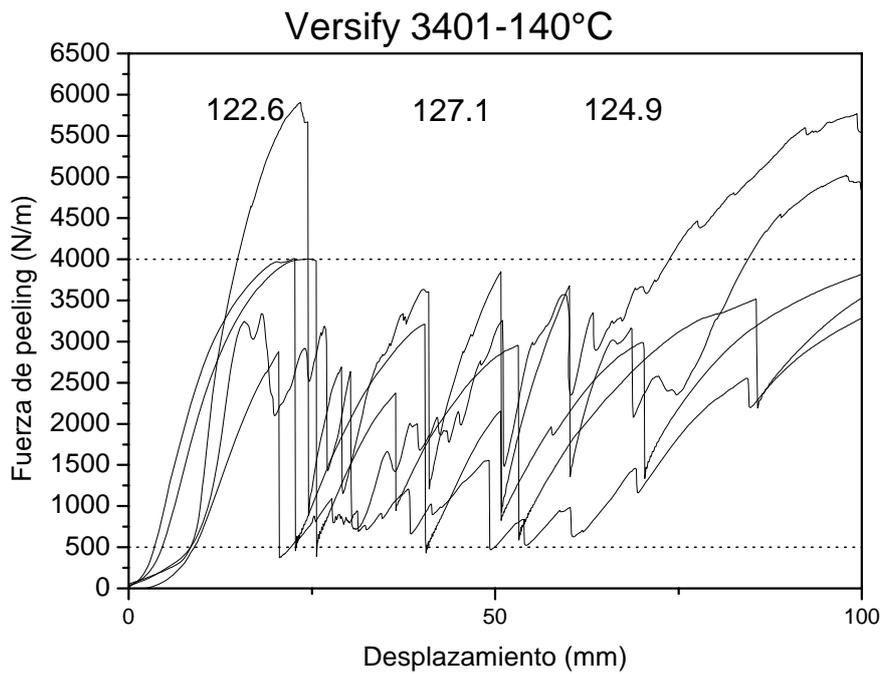


Figura 39 Curva de peeling del Versify 3401 puro inyectado a 140°C.

Se observa el mismo comportamiento para las tiras inyectadas a 160°C y a 180°C (Figura 40): se despegan con saltos, con fuerzas de peeling entre 1200 y 7000 N/m.

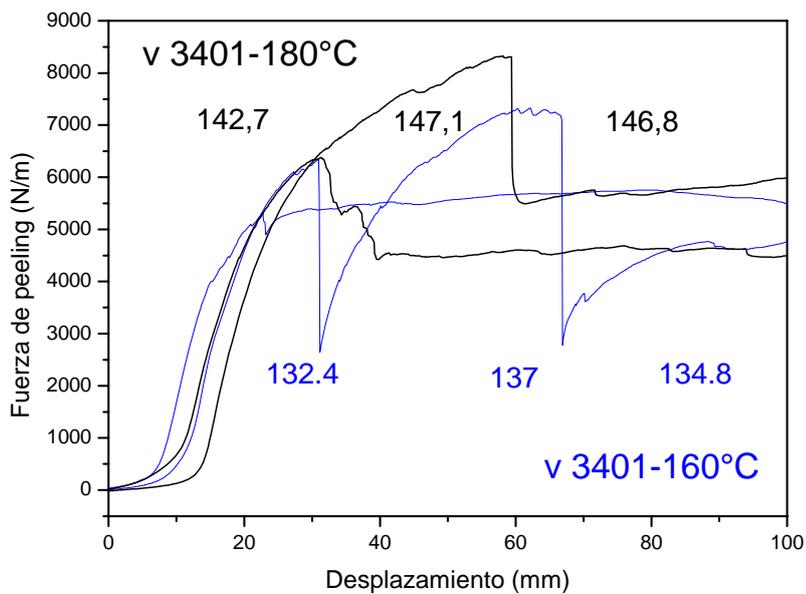


Figure 40 Curvas de peeling de la mezcla #11 Versify 3401 puro inyectado a 160°C y 180°C

4.2.7. Mezcla #12 de 10% de Versify 3401 con LLDPE

Con esta mezcla que presenta un mezclado homogéneo se puede observar bien la influencia de las condiciones de inyección y en particular el efecto de las temperaturas de intercara sobre la fuerza de adhesión.

En la Figura 41 están graficadas solo una muestra para cada condición de inyección, para más claridad, pero la tendencia del cambio de los valores de fuerza de adhesión con las temperaturas de intercara (que se incluyen para cada curva) es muy reproducible. Los valores negativos en la fuerza de peeling se deben a que la tira del Copolímero es muy rigida y al despegar de a trechos genera momentáneamente una fuerza negativa.

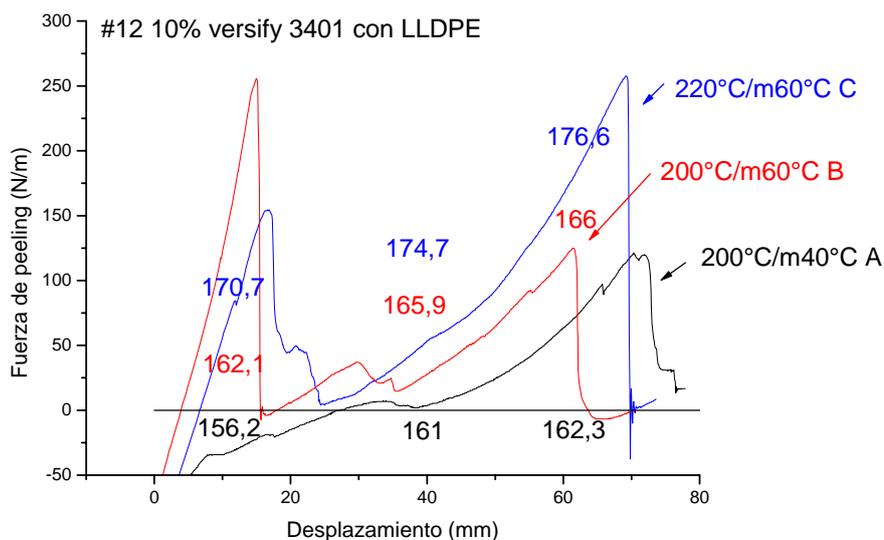


Figura 41 Curvas de peeling de la mezcla #12 para tres condiciones de inyección

4.2.8. Mezcla #13 de 20% de Versify 3401 con LLDPE

Esta mezcla fue inyectada a 200°C con el molde calentado a 40°C y 60°C, y a 220°C con el molde calentado a 60°C.

En la placa de PP queda una película de copolímero al final del peeling que hace que la fuerza de peeling aumente al final de la carrera, que corresponde al frente de ingreso del líquido en el molde.

En esta mezcla se observan problemas de variación en las fuerzas de adherencia, posiblemente ocasionados por una dispersión del copolímero no homogénea.

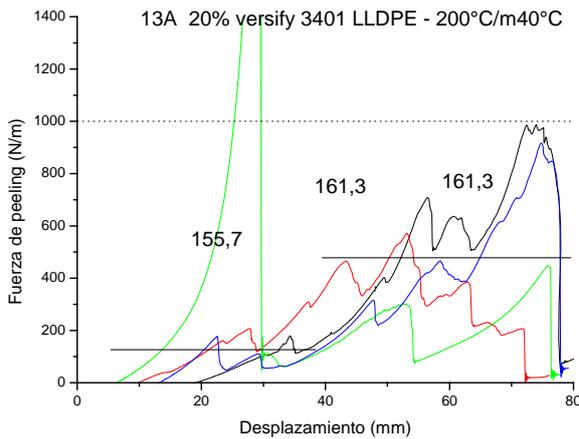


Figura 42 Curvas de peeling de la mezcla #13 20% de Versify 3401 con LLDPE inyectada a 200°C con el molde a 40°C

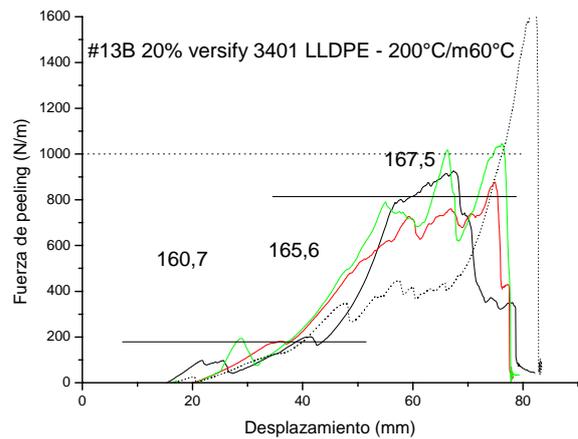


Figura 43 Curvas de peeling de la mezcla #13 20% de Versify 3401 con LLDPE inyectada a 200°C con el molde a 60°C

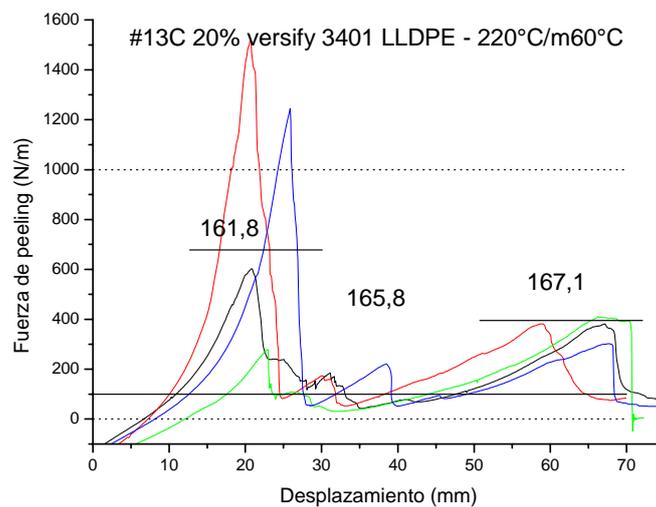


Figura 44 Curvas de peeling de la mezcla #13 20% Versify 3401 con LLDPE inyectada a 220°C con el molde a 60°C

4.2.9. Mezcla #14 de 30% de Versify 3401 con LLDPE

Para esta mezcla, obtenemos un aumento de la fuerza promedio de peeling de 250 N/m a 500 N/m con el aumento de la temperatura de inyección de 200°C a 220°C (Figura 45 y Figura 46). Ambas series de muestras presentan una buena adherencia y en el extremo final la fuerza aumenta considerablemente (en el orden de 3000 N/m), quedando adherido una capa muy delgada de Copolímero.

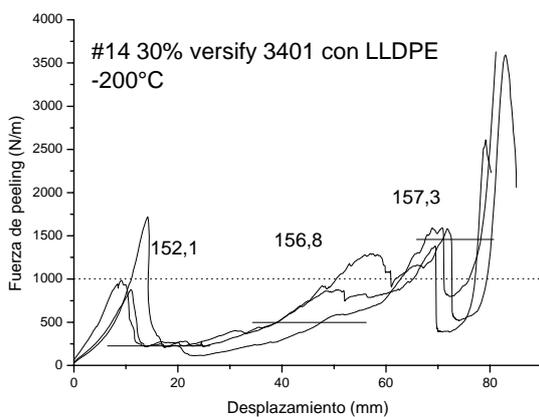


Figura 45 Curvas de peeling de la mezcla #14 de 30% de Versify 3401 con LLDPE inyectado a 200°C

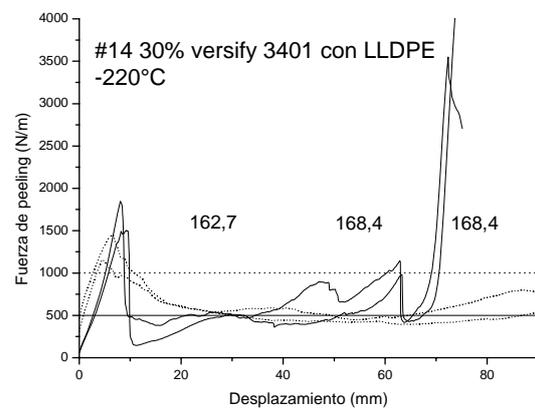


Figura 46 Curvas de peeling de la mezcla #14 de 30% de Versify 3401 con LLDPE inyectado a 220°C

4.2.10. Mezcla #17 de 30% de Versify 3000 con LDPE 1938

En las figuras 47, 48 y 49 se observan los gráficos correspondientes a esta serie. Se obtuvieron superficies de adhesión con poco copolímero adherido luego del ensayo de peeling. Las fuerzas de adhesión aumentan con la temperatura de intercara, sin embargo, las fuerzas alcanzadas no son lo suficientemente altas para uso en productos industriales.

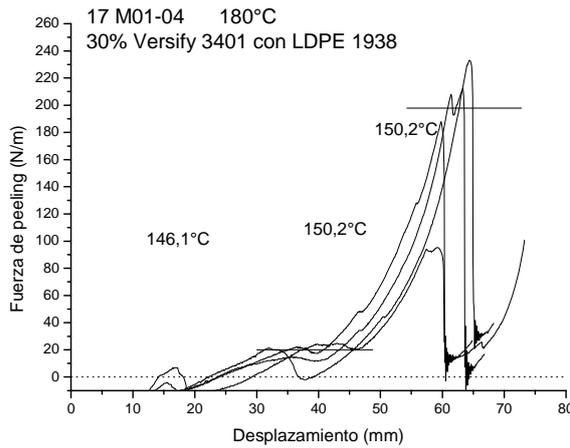


Figura 47 Curvas de peeling de la mezcla #17 de 30% de Versify 3401 con LDPE 1938 inyectada a 180°C.

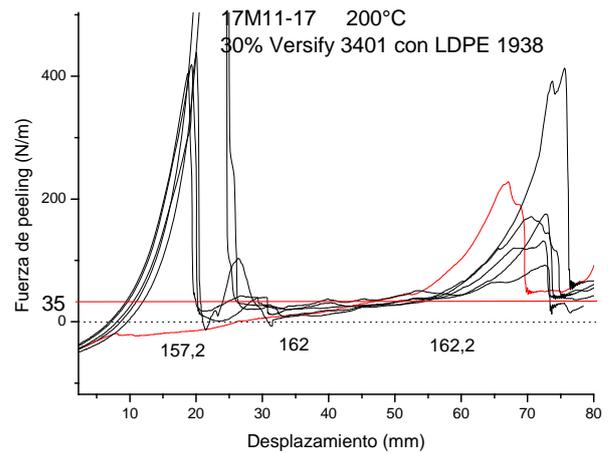


Figura 48 Curvas de peeling de la mezcla #17 de 30% de Versify 3401 con LDPE 1938 inyectada a 200°C.

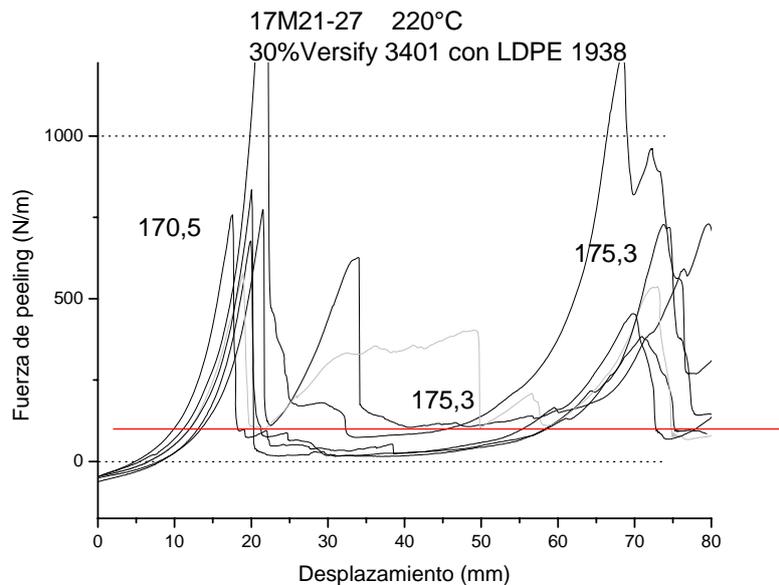


Figura 49 Curvas de peeling de la mezcla #17 de 30% de Versify 3401 con LDPE 1938 inyectada a 220°C.

4.2.11. Mezclas con LDPE 7008: Mezcla #9 con 20% de Versify 3000 y Mezcla #19 con 20% de Versify 3401

Se inyectaron solo dos mezclas con LDPE 7008. Los valores de fuerza obtenidos no son suficientemente elevadas para su aplicación industrial, y las superficies luego del despegue no presentan un aspecto limpio. Las temperaturas de intercara superan la temperatura de fusión del PP (Figura 50).

Las muestras no presentan diferencias apreciables entre las inyecciones a 220°C con el molde calentado a 40°C o a 60°C (*Figura 51 y Figura 52*) para obtener temperaturas de intercara diferentes.

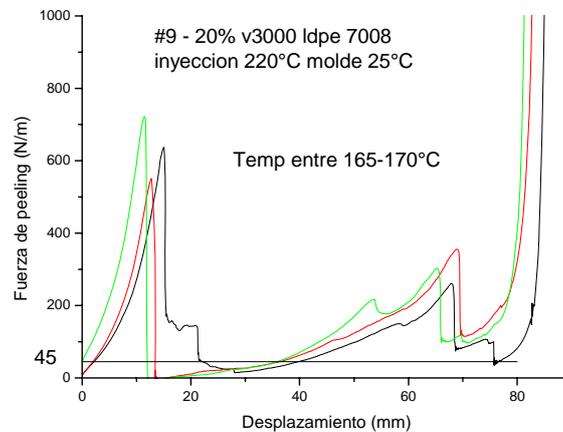


Figura 50 Curvas de peeling de la mezcla #9 de 20% de Versify 3000 con LDPE 7008 inyectada a 220°C

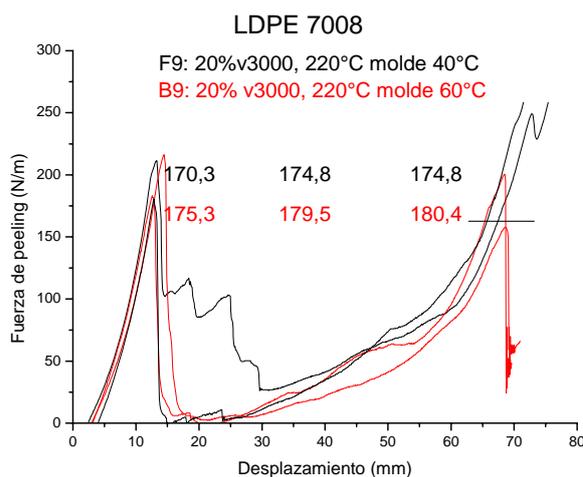


Figura 51 Curvas de peeling de la mezcla #9B y F de 20% de Versify 3000 con LDPE 7008 inyectadas a 220°C con el molde calentado a 40°C y 60°C

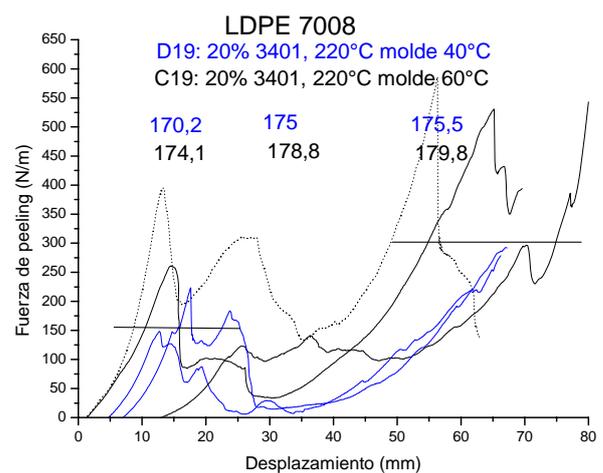


Figura 52 Curvas de peeling de la mezcla #19C y D de 20% de Versify 3401 con LDPE 7008 inyectadas a 220°C con el molde calentado a 40°C y 60°C

4.3. Resultados de peeling en función del porcentaje de Versify.

Como consecuencia de la baja adhesión y/o inconvenientes en el mezclado obtenida en mezclas con el mayor porcentaje de Versify (3000 o 3401) no fue necesario realizar las inyecciones de todas las mezclas con las mismas condiciones de inyección (temperatura del polímero y del molde).

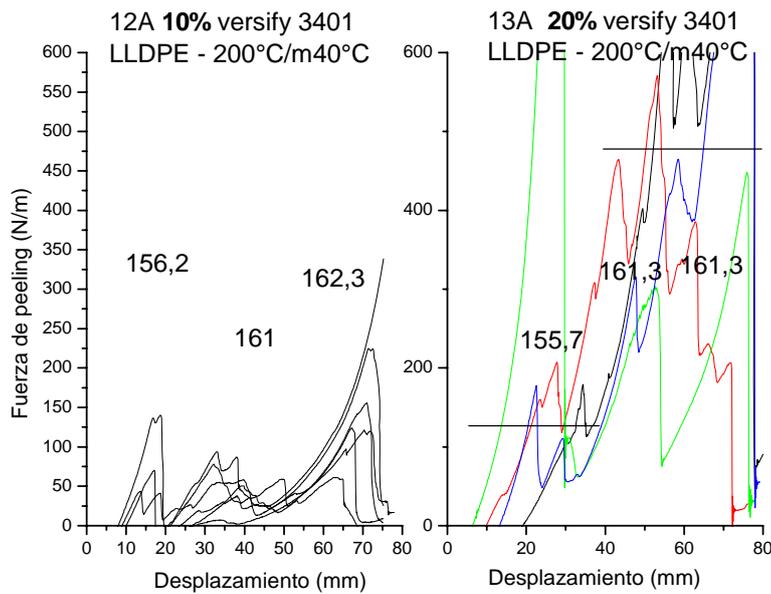


Figura 53 Curvas de peeling de las mezclas #12 y #13: 10 y 20% de Versify 3401 con LLDPE.

Sin embargo, se puede observar una tendencia general de aumento de la fuerza de peeling entre las mezclas con 10% y 20% de Versify, como se observa en las mezclas de Versify 3401 con LLDPE en la Figura 53.

Las fuerzas medidas para las mezclas realizadas con 30% son más altas (figura 45 y 46) que las fuerzas medidas para las mezclas con 10 o 20% de Versify; una pequeña capa de mezcla queda adherida al PP.

Se observa que la presencia de Versify aumenta la adhesión de los LDPE sobre PP y que las fuerzas de adhesión aumentan con el porcentaje de Versify, sin embargo, la homogeneidad de las mezclas se debe controlar con mejor atención a fin de obtener probetas muy homogéneas para medir fuerzas más representativas.

4.4. Resultados de peeling en función del grado de Versify.

En la Figura 54 y la Figura 55, podemos comparar las fuerzas de peeling obtenidas con dos mezclas de 20% de Versify 3000 o 3401 con LLDPE, inyectadas a 220°C con el molde a 60°C.

Se observa que la fuerza de peeling obtenida para la mezcla con Versify 3000 es mayor que las fuerzas alcanzadas para la mezcla con Versify 3401 (figura 54). Una conclusión similar se observa con las mezclas de 10% de Versify con LLDPE (figura 55).

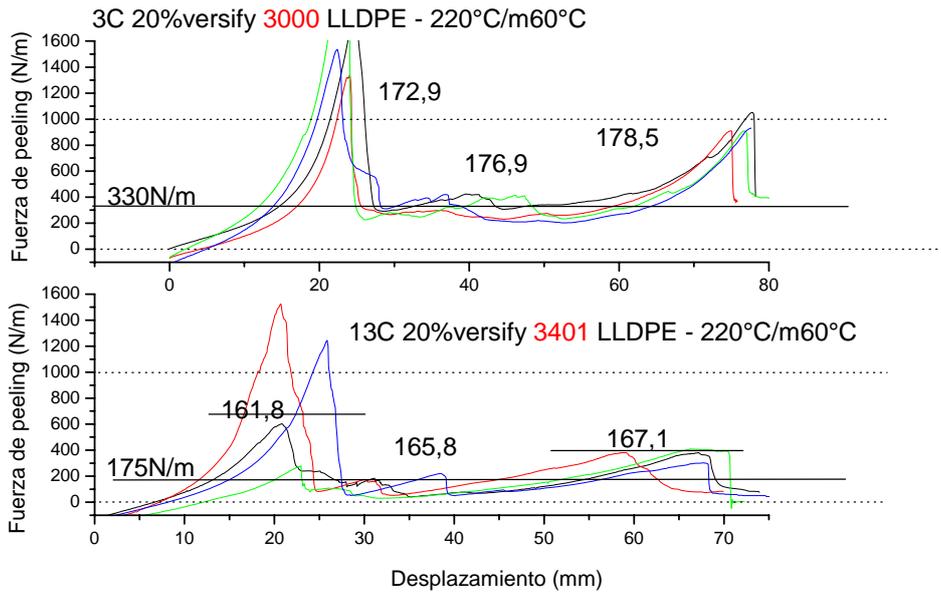


Figura 54 Curvas de Peeling de las muestras 3C y 13C

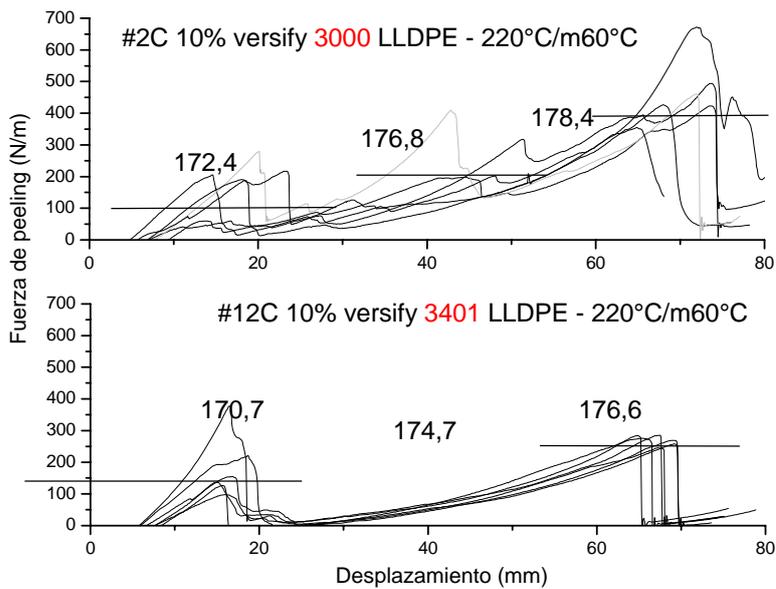


Figura 55 Curvas de Peeling muestras 2C y 12C

4.5. Evaluación de la segregación en mezcla 2B antes/después tratamiento térmico

Obtuvimos resultados repetitivos con la mezcla #2: 10% de Versify 3000 con LLDPE inyectada a 200°C, con el molde calentado a 60°C (fuerza de peeling entre 120 y 200 N/m y muy buen estado de la superficie después del peeling).

Buscamos mejorar la adhesión mediante tratamientos térmicos, y probamos dos temperaturas, cercanas a la temperatura de fusión del PP durante 30 minutos (ver inciso 3.3, tratamiento térmico). Se espera que después del tratamiento térmico la adhesión mejore, porque los dos materiales se encontrarían por encima de su temperatura de fusión y permitirían la reptación de cadenas del copolímero hacia una mayor profundidad en la placa de PP.

Se tomaron dos probetas de la serie 10% Versify 3000 mezclada con LLDPE sobremoldeada sobre PP. Una probeta (2B12) fue tratada a 158°C y otra (2B17) a 165°C.

Realizamos ensayos de peeling sobre las muestras (Figura 56), pero observamos que la rigidez de las tiras aumentó con el tratamiento térmico: los datos de peeling obtenidos no son confiables ya que el desplazamiento no corresponde a la distancia de peeling (por el efecto palanca de la tira rígida que no se curva, como se observa sobre la muestra 2B17 en la Figura 57).

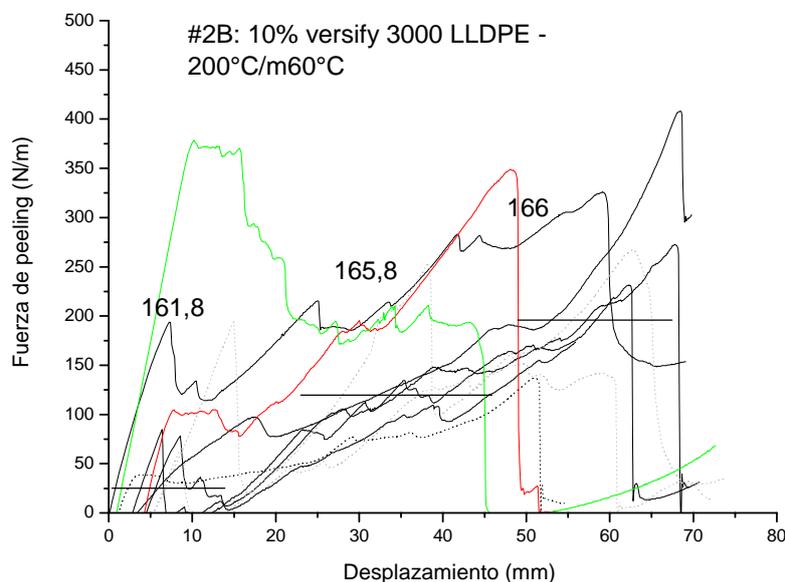


Figura 56 Curvas de peeling de la mezcla #2B: 10% de Versify 3000 con LLDPE inyectada a 200°C con el molde a 60°C. La curva verde corresponde a la muestra 2Bm12 (tratamiento térmico a 158°C) y la curva roja corresponde a la muestra 2Bm17 (tratamiento térmico a 165°C).



Figura 57. Ensayo de peeling de la probeta 2B17

La figura 58 presenta ensayos de DSC sobre la muestra 2B12 (tratamiento a 158°C) y sobre la muestra 2B11 (sin tratamiento térmico). El pico de fusión de la probeta tratada se corre hacia mayores temperaturas, desde 123,3°C hacia 125,8°C. Este corrimiento puede ser debido a dos causas: El Versify podría segregarse de la mezcla luego del tratamiento térmico, ó el proceso de cristalización de los cristales de Versify que funden en el rango de temperaturas más altas podría haber avanzado más debido a la velocidad de enfriamiento más lenta que se aplica después del tratamiento térmico (en la inyectora, el contacto con el molde de inyección enfría al material inyectado más rápidamente). Los valores de entalpía de fusión son muy similares para las muestras con y sin tratamiento térmico, pero la presencia de cristales que funden a temperaturas ligeramente más altas puede justificar el proceso de rigidización de la tira inyectada después del tratamiento térmico, especialmente en este rango de temperaturas de fusión, que es donde la variación del espesor de cristales con la temperatura de fusión es alta.

2B: 10% v.3000 LLDPE inyección 200°C, molde 60°C

-2B11 sin tratamiento térmico

-2B12 tratamiento térmico 30min a 158°C

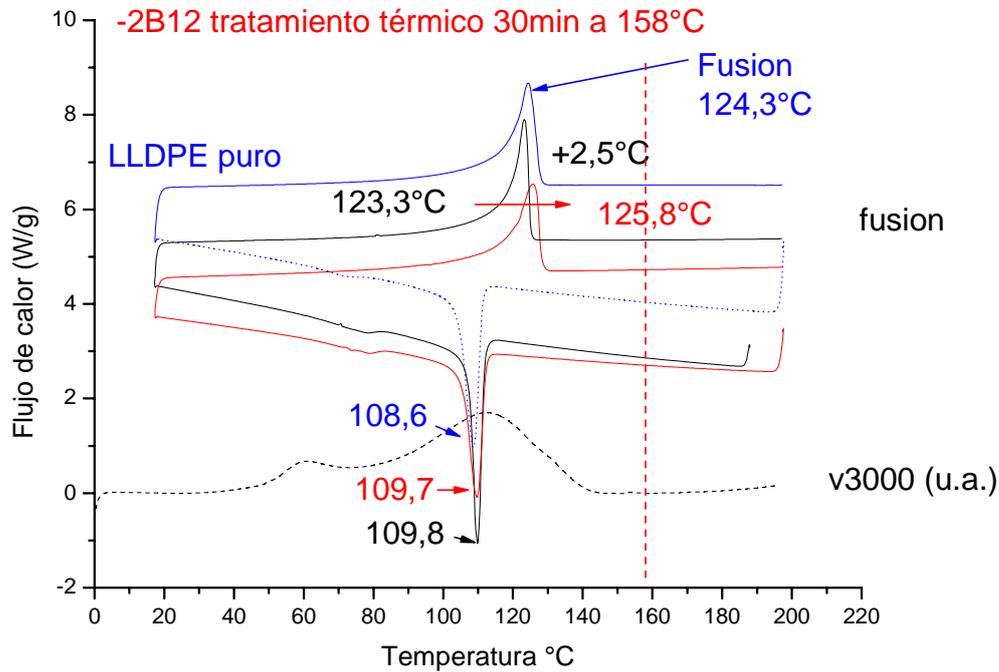


Figura 58 Curvas DSC de las mezclas 2B: 10% v.3000 LLDPE inyección 200°C, molde 60°C, con la curva de fusión del LLDPE puro y del Versify 3000 puro (u.a.)

4.6. Determinación del mecanismo de adhesión.

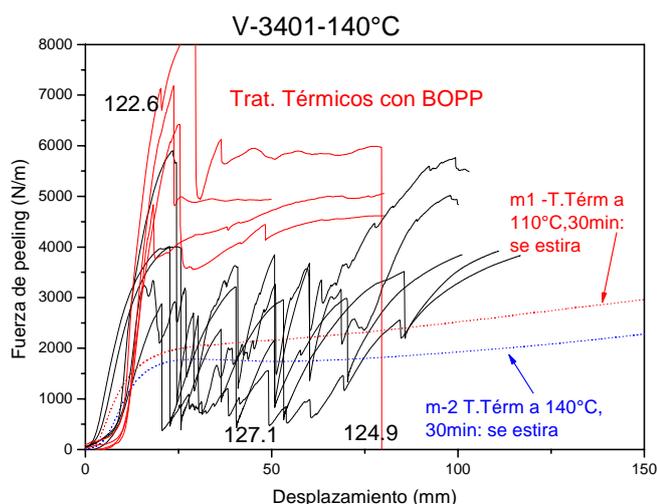
La temperatura de la intercara PP-copolímero varía algo a lo largo del camino de inyección, desde la temperatura de contacto entre el PP sólido y el copolímero fundido hasta temperaturas más altas (los puntos más calientes son los puntos más próximos del punto de inyección en la parte considerada). Entonces, como los mecanismos de penetración molecular son activados por la temperatura, la temperatura máxima de intercara se considera como parámetro principal para caracterizar la adhesión: el mecanismo de adhesión está principalmente relacionado con la temperatura e indicaría que el copolímero en fase líquida penetra en la fase amorfa del PP sólido por interpenetración (*Rouse type Fingering mechanism*).

4.7. Resultados de Peeling en función del tratamiento térmico.

Probetas de PP-Versify 3401 Puro

Las probetas de Versify 3401 puro sobremoldeado a 140°C con tratamiento térmico a temperatura constante durante 30 min entre 110°C y 140°C elongan muy fácilmente para bajos niveles de tensión, comparables a los necesarios para el ensayo de peeling, dificultando la medición de las fuerzas de arranque (ver m1 y m2, figura 60). Para evitar este inconveniente, películas de polipropileno biorientado (BOPP) adheridas con cianoacrilato a la banda de Versify 3401 puro permiten prevenir su elongación. Las fuerzas medidas antes de la rotura de las bandas de BOPP son muy elevadas y corresponden a un mínimo de la fuerza de adhesión. En la figura 59 se observa que las muestras ensayadas con tratamiento térmico (curvas de color rojo continuas) poseen fuerzas de peeling 2 a 3 veces mayores a las fuerzas medidas para probetas sin tratamiento termico (curvas negras continuas). El tratamiento térmico permite aumentar la fuerza de adhesión del copolímero, lo que indica que el proceso de penetración del copolímero en la fase amorfa del PP continúa para tiempos mucho más largos que los tiempos de relajación característicos de Rouse, debido a la alta compatibilidad del copolímero con el PP. Este resultado indica que el proceso de adherencia durante la inyección será mucho más difícil de controlar que para los copolímeros etileno-octeno, ya que se agrega una nueva variable a la temperatura de intercara, que es el tiempo de contacto del copolímero líquido con el PP sólido. Temperaturas de molde y/o de inyección más altas incrementarán la fuerza de adhesión debido a dos efectos combinados: la temperatura máxima de intercara alcanzada y el tiempo durante el cual el copolímero permanece como líquido en contacto con el PP, después de alcanzar la temperatura de intercara máxima.

Figure 59 Curvas de peeling del Versify 3401 puro sobre PP, con y sin tratamiento térmico



4.8. Experiencias de Calorimetría destinadas a explorar aspectos de miscibilidad del Versify 3401 en PP.

Se realizaron experiencias complementarias, destinadas a explorar inicialmente la evolución del proceso de solubilización del copolímero en PP.

En la cápsula de DSC se colocaron dos láminas de 0,1 mm de espesor de copolímero Versify 3401, intercaladas con otras dos de PP de espesor similar. Se aplicó un programa de temperaturas destinado a maximizar el tiempo de contacto de ambos polímeros líquidos en atmósfera inerte, a 200 C. En primer lugar se fundió todo a 200°C, y luego de 1 minuto se enfrió a 20°C /minuto hasta -30°C; se mantuvo la cápsula a esta temperatura por media hora, para permitir la cristalización de las fracciones de cristales de polietileno de baja temperatura de fusión. Se registró la curva de fusión posterior con calentamiento a 10°C/minuto. Luego de esta preparación se mantuvo la cápsula a 200°C por 30 minutos, seguido por enfriamiento a 20°C/minuto hasta -30°C. Se realizaron varios ciclos como se muestra en el diagrama de la figura 60 (método C).

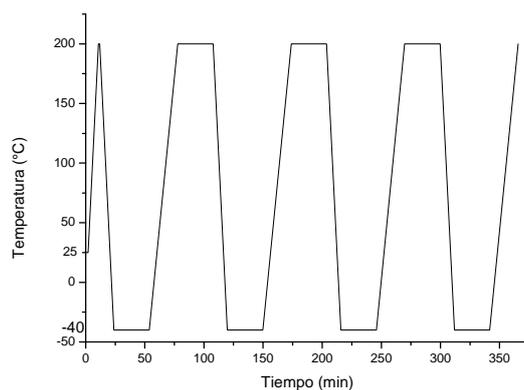


Figura 60. Diagrama de tratamiento térmico en DSC para el Versify 3401 puro con PP (método c)

En la figura 61 se observa que la curva de fusión del PP cambia gradualmente después de cada permanencia a 200°C, ensanchándose hacia temperaturas más altas.

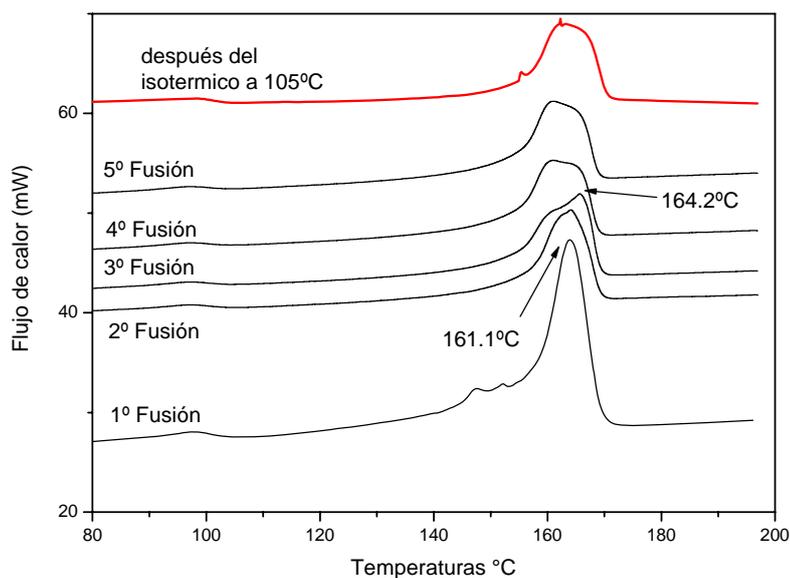


Figura 61 Curvas de fusión de la muestra intercalada de PP y Versify 3401 durante el tratamiento térmico por DSC

Para eliminar la posibilidad de que la alta velocidad de enfriamiento dificulte la cristalización del PP, antes de realizar la última curva de fusión, se aplica el método D (Figura 62): se enfrió desde 180°C hasta 105°C a 20°C/minuto, y se mantuvo la cápsula a

esta temperatura por media hora; luego se enfrió hasta $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, se mantuvo a esta temperatura por media hora, y se calentó nuevamente hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para registrar la última curva de fusión (curva roja, figura 61), que no cambia perceptiblemente respecto a la anterior.

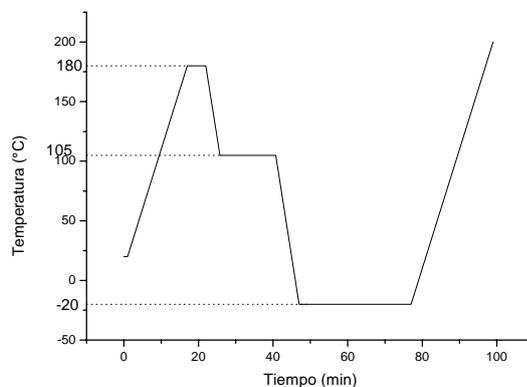


Figura 62 Diagrama de tratamiento térmico en DSC para el Versify 3401 puro con PP (método d)

Estos resultados cualitativos indican claramente que el Versify 3401 es muy miscible con PP, al punto de reducir la temperatura de fusión de una porción importante de sus cristales por alrededor de $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (164.2°C a 161.1°C).

5. Conclusiones

5.1. Conclusiones

El objetivo futuro de este trabajo es de diseñar piezas grandes como paneles de interior de automóviles con 2 polímeros diferentes inyectados en inyección secuencial. Las piezas diseñadas deben soportar adhesión, uso, vibraciones y envejecimiento durante la vida útil del vehículo: debido a esto se buscan valores de fuerza de despegue (ó arranque) de alrededor de 1500 N/m. Por otro lado, para cumplir con el objetivo de reciclado de estas piezas, los componentes de las mismas deben poder ser separadas sin que quede cantidades significativas de un polímero sobre el otro.

Se buscó un compromiso entre obtener una fuerza de peeling alta y un estado de las superficies limpio después del despegue. Sin embargo con las mezclas inyectadas, no encontramos un material que presente el conjunto de estas propiedades. La adhesión de los materiales Versify puros es demasiado alta para arranque posterior sin dejar residuos, y las mezclas usadas no son suficientemente homogéneas para poder controlar la adhesión fácilmente en un rango de temperaturas de intercara.

Los valores de fuerzas de adhesión obtenidos para Versify 3000 puro y mezclas con Versify 3000 son de 2 a 3 veces mayores que las fuerzas de adhesión obtenidas para Versify 3401 puro y mezclas con Versify 3401.

Con las muestras de peeling realizadas sobre las tiras de Versify puro, obtuvimos fuerzas de adhesión muy altas, de 5 a 10 veces la fuerza requerida. Como se esperaba, la presencia de Versify aumento la fuerza de adhesión nula de los LDPE y LLDPE sobre el PP. También, observamos un aumento de la fuerza con el porcentaje de Versify de 10 a 30%. Sin embargo, con algunas mezclas obtuvimos mucha dispersión en los resultados debido a la configuración geométrica de los ensayos por una parte y a la falta de homogeneidad de las mezclas por otra parte. Entonces, no podemos cuantificar de manera muy precisa la influencia del porcentaje de Versify.

Las mezclas realizadas con 10% de Versify 3000 o 3401 presentan fuerzas de adhesión bajas y se despegan sin que quede mucho copolímero en la superficie del PP. Estas

mezclas no presentan un problema de mezcla aparente: se supone que la mezcla por extrusora es eficiente. Dado que el mezclado homogéneo de una proporción pequeña (10%) de material es más difícil de realizar que el mezclado de una proporción mayor (20% o 30%), se supone que los problemas de mezclado homogéneo provienen de las bajas solubilidades del Versify en LDPE y LLDPE.

Para algunas mezclas, observamos el aumento de la fuerza de peeling con la temperatura de intercara, sin embargo, las fuerzas alcanzadas no son bastante altas para uso en productos industriales. Con los tratamientos térmicos (isotérmica durante 30 minutos) realizados sobre probetas de Versify 3401 puro, obtuvimos fuerzas 2 a 3 veces mayores a las fuerzas medidas para probetas no tratadas: el tratamiento térmico permite aumentar la fuerza de adhesión del copolímero, lo que indica que el proceso de penetración del copolímero en la fase amorfa del PP continúa para tiempos mucho más largos que los tiempos de relajación característicos de Rouse, debido a la alta compatibilidad del copolímero con el PP que fue comprobada con los ensayos de calorimetría. Temperaturas de molde y/o de inyección más altas incrementarán la fuerza de adhesión debido a dos efectos combinados; la temperatura máxima de intercara alcanzada y el tiempo durante el cual el copolímero permanece como líquido en contacto con el PP, después de alcanzar la temperatura de intercara máxima.

5.2. Futuros trabajos

Análisis más extendido de la calidad de las mezclas usadas (pruebas DSC, TREF, determinación de la homogeneidad de la mezcla).

Nuevo protocolo de peeling para los dos tipos de muestras analizados: las probetas realizadas con mezclas de Versify con LDPE son más rígidas que las probetas realizadas con Engage; los Versify puros son blandos como el Engage, pero vimos que presentan un problema de elongación muy importante durante los ensayos de peeling, aun con la precaución de pegar dos películas de BOPP.

Rediseñar el dibujo en SolidWorks de las piezas, prever las partes que necesitan una malla más densa desde el diseño: buscamos aumentar el número de nodos de la zona de ingreso del líquido en el molde, pero se puede afinar la malla 3D con Moldflow sólo si las áreas diseñadas previamente en SolidWorks estuvieron separadas.

Mejorar el tratamiento térmico: la geometría de los moldes para tratamiento térmico hace que el espesor de las tiras sea heterogéneo después del enfriamiento, ya que no se ejerce presión sobre la cara superior de la probeta. Esto influye en la rigidez de las tiras y entonces sobre el ensayo de peeling.

Aumentar el número de probetas: en este proyecto se inyectaron un máximo de 20 probetas por condición de inyección. Algunas fueron descartadas por su aspecto (despegado de la parte inicial de la inyección a la abertura del molde, corte de los bordes a mano no suficiente para buenas condiciones de peeling).

En vez de diseñar piezas industriales se deberá tener en cuenta la escala de inyección. En efecto, el control de las temperaturas de inyección y del molde, como el control de los flujos de calor varían mucho entre la escala de una probeta de algunos centímetros y grandes piezas. Varios puntos de ingreso del polímero pueden ayudar a este control.

6. Anexos

6.1.Referencias

- [1] D.Y. Huang, R.S. Chen. Bonding Strength at Solid-Melt Interface for Polystyrene in a Sequential Two-Staged Injection Molding Process, *Polymer Engineering and Science*, 1999, **39**. 2155-2171.
- [2] D.Y. Weng, J. Andries, P. Morin, K. Saunders, J. Politis, *Journal of Injection Molding Technology*, 2000, **4**. 22-30.
- [3] A.R. Carella, C.Alonso, J.C. Merino, J.M. Pastor. Sequential Injection Molding of Thermoplastic Polymers. Analysis of Processing Parameters for Optimal Bonding Conditions. *Polymer Engineering and Science*, 2002, **42**. 2172-2177.
- [4] L.M. Arzondo, N.Pino, J.M. Carella, J.M. Pastor, J.C. Merino, J.Poveda, C. Alonso. Sequential Injection Overmolding of an Elastomeric Ethylene-Octene Copolymer on a Polypropylene Homopolymer Core. *Polymer Engineering and Science*, 2004, **44**. 2110-2116.
- [5] M. Dondero, J.M. Pastor, J.M. Carella, C.J. Perez. Adhesion Control for Injection Overmolding of Polypropylene with Elastomeric Ethylene Copolymers. *Polymer Engineering and Science*, 2009, **49**. 1886-1893.
- [6] J.R. Isasi, R.G. Alamo, and L. Mandelkern, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1999, **37**. 323-334.
- [7] Directiva Europea 2000/53/CE. Sitio principal: <http://eur-lex.europa.eu/es/index.htm>

Directiva 2000/53/CE:

http://eurlex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&lg=fr&type_doc=Directive&an_doc=2000&nu_doc=53

- [8] B.D. Edgecombe, J.A. Stein, J.M.J. Fréchet, Z. Xu, E.J. Kramer. The Role of Polymer Architecture in Strengthening Polymer-Polymer Interfaces: A Comparison of Graft, Block, and Random Copolymers Containing Hydrogen-Bonding Moieties. *Macromolecules*, 1999, **31**, 1292-1304.
- [9] L.A. Fasce, V. Pettarin, C. Marano, M. Rink, P.M. Frontini. Biaxial Yielding of Polypropylene/Elastomeric Polyolefin Blends: Effect of Elastomer Content and Thermal Annealing. *Polymer Engine*
- [10] Hojas técnicas, proveedores:
- DOW www.dow.com/verify. CUYOLEN www.cuyonet.com.ar . SABIC www.sabic.com .
- [11] B. Crist, P.R.Howard, E. Pérez, D.L. VanderHart. Morphological partitioning of ethyl branches in polyethylene by ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*, 1987, **20**, 78-87.
- [12] K. Mezghani, R. Anderson Campbell, P.J. Phillips. Lamellar Thickening and the Equilibrium Melting Point of Polypropylene. *Macromolecules*, 1994, **27**, 997-1002.
- [13] A. Rudin. The Elements of Polymer Science and Engineering (An introductory text for engineers and chemists), *Academic Press, Inc., Michigan University*. 1982, 485 páginas, p.417.

6.2. Condiciones de inyección (ejemplo de los parámetros para la inyectora)

	Screwrot 1	Screwrot2	Suck Back
% Presión	70	70	70
% Velocidad	80	92	30
Posición (mm)	13	65	68

Mezcla n°	17
-----------	-----------

Fecha	10/11/2009
-------	------------

Composición	30% Versify 3401 con LDPE 1938
-------------	---------------------------------------

Condiciones de inyección

Muestras **17 M1-M7**

Temperatura de inyección (°C)	180	Temperatura del molde (°C)	25
-------------------------------	------------	----------------------------	-----------

HOL 3	HOL 2	HOL 1	INJ 4	INJ 3	INJ 2	INJ 1	
10	15	15	60	65	60	55	% Presión
10	10	10	55	55	55	55	% Velocidad
			32	35	45	63	Posición (mm)
			0,03	0,09	0,18	0,14	Tiempo (s)

Condiciones de inyección

Muestras **17 M11-M17**

Temperatura de inyección (°C)	200	Temperatura del molde (°C)	25
-------------------------------	------------	----------------------------	-----------

32	35	45	63	Posición (mm)
0,02	0,09	0,17	0,13	Tiempo (s)

Condiciones de inyección

Muestras **17 M21-M27**

Temperatura de inyección (°C)	220	Temperatura del molde (°C)	25
-------------------------------	------------	----------------------------	-----------

32	35	45	63	Posición (mm)
0,02	0,08	0,17	0,12	Tiempo (s)

6.3. Directivas europeas (extractos)



Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de septiembre de 2000, relativa a los vehículos al final de su vida útil - Declaraciones de la Comisión

Diario Oficial n° L 269 de 21/10/2000 p. 0034 - 0043

Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 18 de septiembre de 2000 relativa a los vehículos al final de su vida útil

EL PARLAMENTO EUROPEO Y EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA,

Considerando lo siguiente:

(1) Conviene armonizar las distintas medidas nacionales relativas a los vehículos al final de su vida útil con el fin de reducir al mínimo, por una parte, las repercusiones sobre el medio ambiente debidas a los vehículos al final de su vida útil, contribuyendo así a la protección, conservación y mejora de la calidad ambiental y a la conservación energética, y, por otra, garantizar el buen funcionamiento del mercado interior y evitar distorsiones de la competencia en la Comunidad.

(2) Es necesario un marco de ámbito comunitario que garantice la coherencia de los enfoques nacionales para conseguir los fines arriba indicados, especialmente en lo que respecta al diseño de los vehículos con vistas a su reciclado y valorización, a los requisitos de las instalaciones de tratamiento y recogida y al logro de los objetivos de reutilización, reciclado y valorización, teniendo en cuenta el principio de subsidiariedad y el de "quien contamina, paga".

(3) Todos los años, los vehículos al final de su vida útil producen en la Comunidad de ocho a nueve millones de toneladas de residuos, que deben ser gestionados correctamente.

(4) Para aplicar los principios de cautela y acción preventiva, y de conformidad con la política comunitaria sobre gestión de residuos, debe evitarse en la medida de lo posible la generación de residuos.

(5) Otro principio fundamental exige que los residuos se reutilicen y valoricen y que se conceda prioridad a la reutilización y al reciclado.

(12) El reciclado de todos los plásticos de los vehículos al final de su vida útil debe mejorar continuamente. La Comisión estudia en la actualidad los efectos del PVC sobre el medio ambiente y, basándose en ese estudio, formulará las propuestas oportunas en relación al uso del PVC, en las que incluirá consideraciones sobre los vehículos.

(13) Conviene incorporar los requisitos de desmontaje, reutilización y reciclado de los vehículos al final de su vida útil y de sus componentes en el diseño y producción de los nuevos vehículos.

(14) Conviene fomentar el desarrollo de mercados de materiales reciclados.

(19) Debe fomentarse la capacidad de reciclaje y valorización de los vehículos.

(22) Los productores deben velar por que el diseño y fabricación de los vehículos permitan la consecución de los objetivos cuantificados de reutilización, reciclado y valorización. Para ello la Comisión fomentará la elaboración de normas europeas y adoptará las medidas necesarias para modificar la normativa europea pertinente sobre homologación de vehículos.

HAN ADOPTADO LA PRESENTE DIRECTIVA:

Artículo 1: Objetivos

La presente Directiva establece medidas destinadas, con carácter prioritario, a la prevención de los residuos procedentes de vehículos y, adicionalmente, a la reutilización, reciclado y otras formas de valorización de los vehículos al final de su vida útil y sus componentes, para así reducir la eliminación de residuos y mejorar la eficacia en la protección medioambiental de todos los agentes económicos que intervengan en el ciclo de vida de los vehículos y, más concretamente, de aquellos que intervengan directamente en el tratamiento de los vehículos al final de su vida útil.

Artículo 4: Prevención

1. A fin de fomentar la prevención de residuos, los Estados miembros propiciarán, en especial, que:

a) los fabricantes de vehículos, en colaboración con los fabricantes de materiales y equipamientos, limiten la utilización de sustancias peligrosas en los vehículos y las reduzcan en la medida de lo posible desde la fase de concepción del vehículo en adelante, especialmente para prevenir su emisión al medio ambiente, facilitar su reciclado y evitar la necesidad de eliminar residuos peligrosos;

b) en el diseño y la producción de vehículos nuevos se tenga plenamente en cuenta y se facilite el desmontaje, la reutilización y la valorización, especialmente el reciclado, de los vehículos al final de su vida útil, así como de sus componentes y materiales;

Artículo 7: Reutilización y valorización

1. Los Estados miembros adoptarán las medidas necesarias para fomentar la reutilización de los componentes reutilizables y la valorización de los componentes que no sean reutilizables, así como para que se conceda prioridad al reciclado cuando ello sea viable desde el punto de vista medioambiental, sin perjuicio de las exigencias de seguridad de los vehículos, así como de las exigencias en materia de medio ambiente, tales como las relativas a las emisiones a la atmósfera y la limitación de ruidos.

2. Los Estados miembros adoptarán las medidas necesarias para garantizar que los operadores económicos cumplan los objetivos siguientes:

a) a más tardar el 1 de enero de 2006, con respecto a todos los vehículos al final de su vida útil, se aumentará la reutilización y valorización hasta un mínimo del 85 % del peso medio por vehículo y año. Dentro del mismo plazo se aumentará la reutilización y reciclado hasta un mínimo del 80 % del peso medio por vehículo y año.

Con respecto a los vehículos producidos antes del 1 de enero de 1980, los Estados miembros podrán establecer objetivos más bajos, pero no inferiores al 75 % para la reutilización y la valorización y no inferiores al 70 % para la reutilización y el reciclado. Los Estados miembros que se acojan a la presente disposición informarán a la Comisión y a los demás Estados miembros de sus motivos para hacerlo;

b) a más tardar el 1 de enero de 2015, con respecto a todos los vehículos al final de su vida útil, se aumentará la reutilización y la valorización hasta un mínimo del 95 % del peso medio por vehículo y año. En este mismo plazo, se aumentará la reutilización y reciclado hasta un mínimo del 85 % del peso medio por vehículo y año.

4. Con objeto de preparar una modificación de la Directiva 70/156/CEE, la Comisión fomentará la elaboración de normas europeas relativas a la aptitud para el desmontaje, valorización y reciclado de los vehículos. Una vez que las normas se hayan acordado, pero en ningún caso después de finales de 2001, el Parlamento Europeo y el Consejo, basándose en una propuesta de la Comisión, modificarán la Directiva 70/156/CEE de forma que los vehículos homologados con arreglo a dicha Directiva que salgan al mercado después de los tres años siguientes a la modificación de la Directiva 70/156/CEE sean reutilizables y/o reciclables en un mínimo del 85 % del peso de cada vehículo y reutilizables y/o valorizables en un mínimo del 95 % del peso de cada vehículo.

Artículo 8: Normas de codificación e información de desmontaje

3. *Los Estados miembros adoptarán las medidas necesarias para garantizar que los productores facilitan información de desmontaje para cada nuevo tipo de vehículo que salga al mercado, en el plazo de seis meses a partir de su puesta en el mercado. En la medida en que sea necesario para que las instalaciones de tratamiento puedan cumplir la presente Directiva, dicha información identificará los distintos componentes y materiales de los vehículos y la localización de cualquier sustancia peligrosa en ellos, en particular para lograr los objetivos establecidos en el artículo 7.*

Artículo 9: Informes y datos

2. Los Estados miembros exigirán a los agentes económicos afectados que publiquen información sobre:

- el diseño de los vehículos y de sus componentes con vistas a su aptitud para la valorización y el reciclado,
- el tratamiento correcto, por lo que respecta al medio ambiente, de los vehículos al final de su vida útil, en particular sobre la forma de retirar todos los líquidos y de desmontaje,
- el desarrollo y optimización de las formas de reutilizar, reciclar y valorizar los vehículos al final de su vida útil y sus componentes,
- *los avances logrados en cuanto a la valorización y el reciclado para reducir los residuos que hay que eliminar y en cuanto al aumento de los niveles de valorización y reciclado.*

El productor deberá poner esta información a disposición de los posibles compradores de vehículos. Dicha información se recogerá en el material publicitario que se utilice en la comercialización del nuevo vehículo.

Artículo 12: Entrada en vigor

1. La presente Directiva entrará en vigor el día de su publicación en el Diario Oficial de las Comunidades Europeas.

2. El apartado 4 del artículo 5 será aplicable:

- a partir del 1 de julio de 2002 para los vehículos que salgan al mercado a partir de esa fecha

ANEXO I: Requisitos técnicos mínimos para el tratamiento con arreglo a los apartados 1 y 3 del artículo 6

4. Operaciones de tratamiento para fomentar el reciclado:

- retirada de neumáticos y componentes plásticos de gran tamaño (por ejemplo, parachoques, salpicaderos, depósitos de fluidos, etc.) si estos materiales no van a ser retirados en el proceso de fragmentación de tal modo que puedan reciclarse efectivamente como materiales.