

Comportamiento de materiales compuestos a partir de matriz polimérica con nanocargas en el proceso de moldeo por inyección usando software de simulación

Behavior of composite materials from a polymer matrix with nano fillers in the process of injection molding using simulation software

J. C. Posada, J. I. Villegas, L. Y. Jaramillo, C. A. Vargas y L. A. García

Recibido Noviembre 14 de 2013 – Aceptado Junio 6 de 2014

Resumen - Con el avance de la tecnología, la escala de tamaño en las cargas inorgánicas de los polímeros ha venido reduciéndose, llegando a la escala nanométrica. La integración de nanocargas a materiales poliméricos ha demostrado que se pueden mejorar algunas de sus propiedades como la rigidez y la resistencia mecánica, sin embargo, la procesabilidad del material se ve afectada. Este estudio analiza el efecto que tiene la incorporación de nanocargas como carbonato de calcio (CaCO_3) y sílice amorfa pirogénica (Cabosil®), sobre la procesabilidad y el comportamiento mecánico del material. Con el fin de establecer el efecto de la cantidad de nanocargas en el material, se hacen dos tipos de análisis, uno por medio de la simulación de llenado con volúmenes finitos, para evaluar parámetros como presión de inyección, fuerza de cierre y comportamiento del fundido (aires atrapados y líneas de unión). El otro análisis experimental se realiza, para evaluar parámetros como la rigidez, elongación y Modulo de elasticidad.

Palabras clave - nanocargas, procesabilidad, moldeo por inyección, simulación.

Abstract - With the advance of technology, the size scale inorganic fillers in polymers has been declining, reaching the nanoscale. Nanofillers integrating polymeric materials have been shown to improve some properties such as stiffness and strength, however, the processability of the material is affected. This study analyzes the effect of the incorporation of nanofillers as calcium carbonate (CaCO_3) and amorphous fumed silica (Cabosil®) on the processability and mechanical behavior of the material. In order to establish the effect of the amount of nanofillers in the material, two types of analysis, one made by filling simulation with finite volume, to evaluate parameters such as injection pressure and clamping force of the melt behavior (trapped air and connecting lines). The other experimental analysis is performed to evaluate parameters such as stiffness, elongation, and modulus of elasticity.

¹Producto derivado del proyecto de investigación “Desarrollo de producto a partir de mezcla polimérica con cascarilla de café”, apoyado por la Facultad de Ciencias Económicas y Administrativas, Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM) a través del grupo de investigación de Productividad y Calidad y grupo de investigación de Materiales Avanzados y Energía Matyer.

Key Words: nanofillers, processability, injection molding simulation.

J. C. Posada, J. I. Villegas, L. Y. Jaramillo, C. A. Vargas y L. A. García, Son Docentes del ITM, Medellín, Antioquia, (Correo E.: juaneposada@itm.edu.co, jvilleg@gmail.com, leylajaramillo@itm.edu.co, carlosvargas@itm.edu.co, luisgarcia@itm.edu.co).

I. INTRODUCCIÓN

La incorporación de cargas inorgánicas en polímeros, ha sido una práctica muy empleada en la producción de materiales poliméricos, con el propósito de mejorar el

desempeño en sus diferentes propiedades. La posibilidad de emplear carga de tamaño nanométrico ha optimizado el uso de estas, manteniendo o mejorando aún las propiedades del polímero con un nivel menor de concentración de carga [1].

La obtención y verificación de propiedades de estos polímeros con nano cargas es un primer paso. Sin embargo, por lo general este compuesto debe transformarse en un artículo o pieza requerido para la aplicación específica. En esta etapa debe tenerse en cuenta otro factor importante relacionado con su procesabilidad, ya que el proceso de transformación de polímeros en muchos casos requiere aportar calor para hacer fluir el material en un molde o generar una reacción química para conformar el producto final. En esta situación específica, la incorporación de nanocargas puede afectar la procesabilidad del material e incluso las propiedades finales. Estudios hechos en nanocompuestos de poliestireno, para mejorar la conductividad eléctrica del material, muestran que esta propiedad se ve afectada al conformar el material por moldeo de compresión, incrementando la temperatura y el tiempo de compresión [2]. En polímeros termoplásticos, donde se debe fundir el material para hacerlo fluir en un molde que conforma el producto final, la reología del polímero es fundamental. [3] muestran ejemplo de ello al evaluar polipropileno con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono, donde al incrementar la concentración de nanotubos se aumenta la conductividad eléctrica, pero se ve incrementada la viscosidad del polipropileno y este tiende a comportarse más como un material elástico. El proceso de cristalización de un polímero puede verse afectado por la incorporación de nanocargas, [4] realiza un estudio donde muestra un incremento de la rata de cristalización y la temperatura de cristalización al incorporar nanocargas de tubos de carbón.

Uno de los procesos de transformación más empleados en la industria de polímeros es la inyección. Este proceso se ha utilizado también para realizar diversas validaciones de la procesabilidad de polímeros con nanocargas. La poliamida 6, polímero muy empleado para reforzarse con nanocargas, dispone de varios estudios que reflejan el efecto del procesamiento por moldeo de inyección en el polímero [5]–[8]. Un estudio hecho con un compuesto de polimetil metacrilato y nanocargas muestra una novedosa combinación del proceso de inyección y extrusión de lámina delgada, con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas del material [9]. Un estudio muy detallado del efecto de las condiciones del proceso de inyección en la resistividad eléctrica que le confiere la incorporación de nanocargas en polímeros es presentado por [10]. Este estudio muestra que la resistividad eléctrica en la piel, solidificada durante el llenado de la pieza inyectada, es mayor, causado por el efecto de cizalladura en el proceso, siendo la temperatura y velocidad de inyección, así como la temperatura del molde variables críticas en el procesamiento.

Con los avances en la simulación de procesos, ahora es posible predecir la inyección de piezas poliméricas desde un computador. Por medio de estas herramientas de cómputo,

es posible optimizar el proceso de inyección previo a una puesta a punto real de un producto a inyectar. Se tiene la capacidad de realizar análisis de diseños de experimentos para optimizar variables como presión de inyección, fuerza de cierre, tiempos de ciclo, reducciones de contracciones y deformaciones típicas en piezas inyectadas, entre otros [11]–[16] how to determine the optimum process conditions becomes the key to improving the part quality. In this paper, a combining artificial neural network and genetic algorithm (ANN/GA, relaciona las variables críticas que afectan la calidad y propiedades del producto final inyectado.

Partiendo de la base de que para mejorar las propiedades un material polimérico modificado con nanocargas, es indispensable transformarlo en una pieza para una aplicación específica, es fundamental validar el proceso de transformación, su viabilidad y cómo afecta este las propiedades del producto fabricado. El presente trabajo presenta un estudio que evalúa dos tipos de nanocargas (CaCO_3 y Cabosil) en un polietileno de baja densidad. Se evalúa la procesabilidad empleando un software de volúmenes finitos y las propiedades mecánicas midiendo parámetros de rigidez y el esfuerzo máximo de cedencia.

II. EXPERIMENTOS

a. Mezclas

Para la evaluación de las cargas, se tomó como matriz un polietileno de baja densidad (PEBD), como carga se utilizaron un carbonato de calcio (CaCO_3) y sílice amorfa pirogénica (Cabosil®), como se muestra en la Tabla 1.

TABLA I, FORMULACIONES MEZCLAS

Mezcla N	1	2	3	4	5
Compuesto (%)					
PEBD	90	93	90	93	100
CaCO_3	5	2	0	0	0
Cabosil®	0	0	5	2	0
Anhídrido Maleico	5	5	5	5	0

b. Preparación de mezclas:

Para la realización de las mezclas se utilizó un mezclador interno Haake Rheodrive 7 PolyLab OS equipado con rotores tipo Roller, con una temperatura controlada de 190 °C, usando una velocidad de 60 rpm durante 7 minutos, con el siguiente orden de incorporación primera fase incorporación del Polietileno de baja densidad (PEBD), segunda fase incorporación Anhídrido Maleico, tercera fase incorporación de la carga, según Norma ASTM D3182 – 2007. Se utilizó una inyectora de laboratorio con una capacidad de plastificación de 45 cm³, a una temperatura de 190 °C, con una presión de inyección de 75 bar, para la obtención de probetas para los diferentes ensayos.

c. Caracterización de mezclas:

Para los resultados de tensión, esfuerzo bajo tensión y elongación bajo tensión se utilizó una maquina universal de ensayos marca Shimadzu, con una velocidad de ensayo de 50 mm/min, los ensayos se realizaron bajo temperatura ambiente controlada de 23 ± 2 °C Según condiciones de la ASTM D 638.

En la obtención de la viscosidad en función de la rata de cizalladura se utilizó un reómetro rotacional AR 2000, bajo el método estándar ASTM D4440 y un reómetro capilar de alta presión Rheograph 2002 Göettfert bajo el método estándar ASTM D 3835. Las condiciones utilizadas en el ensayo de reometría rotacional y reometría capilar de lata presión se describen en la Tabla.2.

TABLA.II. ESPECIFICACIONES ANÁLISIS DE LA REOMETRÍA

Condiciones de ensayo	Reometría rotacional	Reometría capilar de alta presión
Temperatura de medición (°C)	190,200,220	190,200,220
Geometría	Plato-Plato	N/A
Frecuencia (Hz)	0,1-100	N/A
Diámetro del pistón (mm)	N/A	12
Diámetro de los capilares (mm)	N/A	1
Longitud de los capilares (mm)	N/A	10, 20, 25

Los parámetros de inyección al interior de un molde de inyección se obtuvieron usando un programa de simulación profesional CAE CoreTech System Co, Ltd. MOLDEX 3D.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

d. Resistencia a la tensión

En los resultados de tensión se observa que la carga reforzante de CaCO_3 produce un incremento del orden del 35% y el 24% para las mezclas N-1, y N-2 respectivamente. Para la carga de Cabosil se evidenció un incremento del orden del 26 % para la mezcla N-3 y del 2% para la mezcla N-4 al ser comparados con el material original PEBD Mezcla N-5, ver Figura. 1.

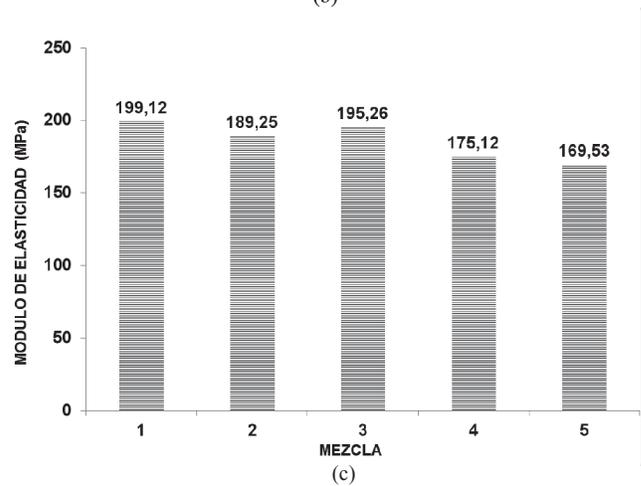
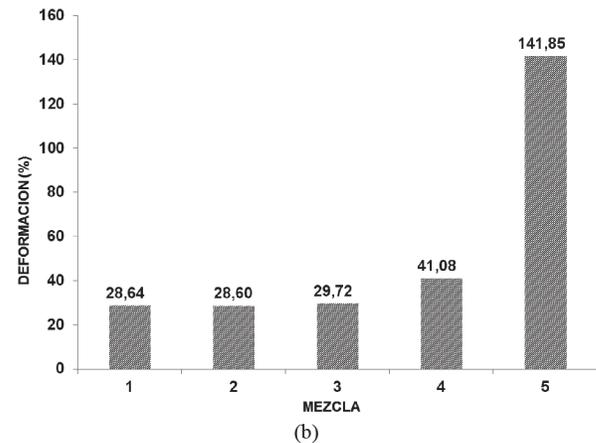
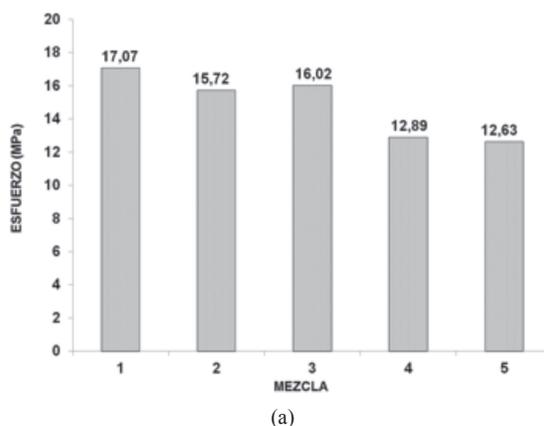


Figura.1. Propiedades mecánicas del PEBD sin cargas, PEBD con CaCO_3 y PEBD con Cabosil.

a) Esfuerzo bajo tensión, c) deformación bajo tensión, d) Módulo de elasticidad.

El diámetro de la partícula de la carga está directamente relacionado con el área superficial, al tener un menor diámetro esta otorga mayor área superficial en matriz polimérica.

El aumento en la tensión se ve afectado por el incremento del área superficial, al aumentar proporcionalmente aumenta la resistencia a la tensión.

El efecto causado por las cargas de CaCO_3 y Cabosil, en las mezclas N-1, 2, 3 y 4 en la deformación de la resistencia bajo tensión en comparación con el PEBD, se observa una disminución entre un 71% al 79%, como se observa en la Figura.2.

Para efectos del módulo de elasticidad se observa un incremento para las mezclas N-1 y 2 del 17% y el 11% respectivamente y para las Mezclas N-3 y 4 un incremento del 15% y el 3%

El aumento de la presencia de cargas causa un incremento en la resistencia a la deformación, y en el módulo de elasticidad, debido al aumento de la rigidez [17].

e. Simulación de llenado de moldes de inyección empleando materiales con y sin nanocargas

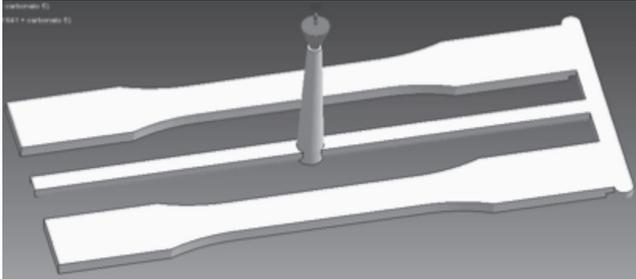


Figura. 2. Pieza de inyección a evaluar.

Los análisis de simulación de inyección se realizaron empleando el software Moldex3D basado en el método de volúmenes finitos, en el cual se importan los modelos 3D de las piezas a inyectar y se ingresan los parámetros de condiciones de proceso recomendadas. Para comparar el efecto en el llenado de un molde de inyección de acuerdo al material, se evaluaron los materiales bajo las mismas condiciones de proceso en una pieza inyectada de probetas de tensión, tal como se indica en la Figura 2.

En la tabla 3 se listan las condiciones de proceso evaluadas. Según, [18], la tecnología de simulación permite realizar análisis de moldeo virtual, reproduciendo el proceso de inyección para predecir el comportamiento de llenado como la calidad de diversos materiales en la conformación de piezas.

TABLA III. CONDICIONES DE PROCESO

Tiempo de llenado (s)	0.99
Tiempo de pospresión (s)	6.64
Temperatura de inyección (°C)	215
Temperatura de molde (°C)	40
Tiempo de enfriamiento (s)	17.6

Durante el llenado de un molde de inyección es importante determinar la presión de inyección y fuerza de cierre que genera el proceso. La presión de inyección es función de la viscosidad, la velocidad de inyección, la longitud de flujo y el espesor de la pieza a inyectar [18].

Partiendo de la base que la geometría ya se encuentra definida (espesores y la longitud de flujo) así como las condiciones del proceso de inyección, se evaluará el efecto de la viscosidad según el tipo de material a inyectar.

Con el análisis del software de simulación, es posible calcular en forma discreta de volúmenes finitos la distribución de la presión de inyección en toda la pieza y por lo tanto se podrá calcular de forma precisa la fuerza de cierre real que se debe aplicar en la máquina que inyecta el material en el molde. Para comparar los diferentes materiales empleados en las Figuras 3 y 4 se comparan las curvas de presión de inyección y fuerza de cierre durante el llenado del molde.

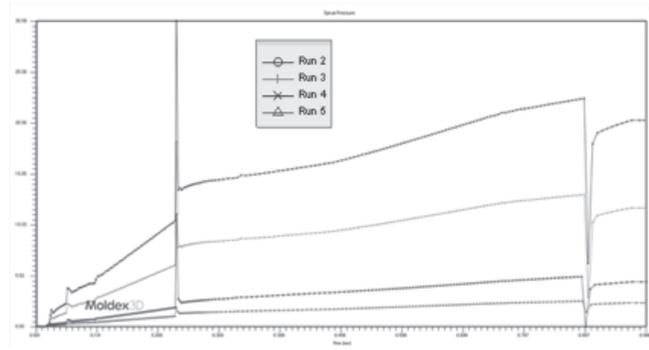


Figura. 3. Curvas de presión de inyección con PEBD (Run2), PEBD+carbonato 5% (Run3), PEBD + cabosil 5% (Run4) y PLA.

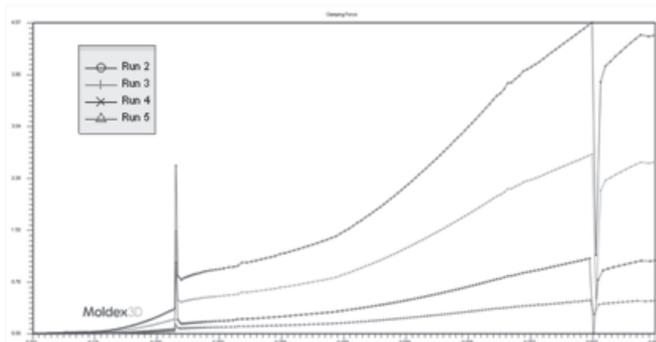


Figura. 4. Curvas de fuerza de cierre con PEBD (Run2), PEBD+carbonato 5% (Run3), PEBD + cabosil 5% (Run4) y PLA.

IV. CONCLUSIONES

De acuerdo con los análisis de simulación de inyección, la incorporación de cargas incrementa la viscosidad del material y por lo tanto la presión de inyección, lo que permite optimizar la puesta a punto de las variables de procesamiento.

Lo anterior implica el requerimiento de una máquina de procesamiento por inyección de especificaciones de presión y fuerza de cierre suficientes para soportar los incrementos en estas variables para permitir el procesamiento del material con cargas.

La influencia al incorporar cargas reforzantes en un polímero se evidencia de manera clara en sus propiedades mecánicas, dando como resultado un significativo aumento en su rigidez; en contraste, la procesabilidad se dificulta al incrementarse la viscosidad del PEBD con la incorporación de cargas, lo que se refleja a la hora de realizar la simulación del proceso de inyección en el comportamiento de los parámetros.

La inyección del PLA presentó menores niveles de presión en función de la viscosidad, lo que trae como ventaja el uso de máquinas inyectoras de menor tamaño y consumo de energía.

REFERENCIAS

- [1] S. Pavlidou and C. D. Papispyrides, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198, Dec. 2008.
- [2] N. Grossiord, P. J. J. Kivitt, J. Loos, J. Meuldijk, A. V. Kyrylyuk, P. van der Schoot, and C. E. Koning, "On the influence of the processing conditions on the performance of electrically conductive carbon nanotube/polymer nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 12, pp. 2866–2872, Jun. 2008.
- [3] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim, and J. R. Youn, "Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 6, pp. 1620–1630, Jun. 2008.
- [4] H. Xu, A. Lele, and S. Rastogi, "The influence of carbon-based nanofillers on the melt flow singularity of linear polyethylene," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 14, pp. 3163–3174, Jun. 2011.
- [5] Y. Konishi and M. Cakmak, "Structural hierarchy developed in injection molding of nylon 6/clay/carbon black nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 13, pp. 4811–4826, Jun. 2005.
- [6] R. Seltzer, P. M. Frontini, and Y.-W. Mai, "Effect of hygrothermal ageing on morphology and indentation modulus of injection moulded nylon 6/organoclay nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 7–8, pp. 1093–1100, Jun. 2009.
- [7] P. Uribe-Arocha, C. Mehler, J. E. Puskas, and V. Altstädt, "Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection-molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 8, pp. 2441–2446, Apr. 2003.
- [8] B. Yalcin and M. Cakmak, "Superstructural hierarchy developed in coupled high shear/high thermal gradient conditions of injection molding in nylon 6 nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 8, pp. 2691–2710, Apr. 2004.
- [9] W.-J. Lee, S.-E. Lee, and C.-G. Kim, "The mechanical properties of MWNT/PMMA nanocomposites fabricated by modified injection molding," *Compos. Struct.*, vol. 76, no. 4, pp. 406–410, Dec. 2006.
- [10] J. Tiisanen, D. Vlasveld, and J. Vuorinen, "Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 14, pp. 1741–1752, Sep. 2012.
- [11] C. Shen, L. Wang, and Q. Li, "Optimization of injection molding process parameters using combination of artificial neural network and genetic algorithm method," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 412–418, Mar. 2007.
- [12] B. Ozcelik, A. Ozbay, and E. Demirbas, "Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding," *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 37, no. 9, pp. 1359–1365, Nov. 2010.
- [13] H. K. H. Kang, Y. W. Y. Wang, and L. X. L. Xu, *Mold-Flow analysis in injection molding process of fan back cover*. 2010.
- [14] E. Ilinca, J. F. Hetu, and D. Pelletier, "Design Sensitivity Analysis for the Optimization of the Injection Molding Process," *Int. Polym. Process.*, vol. 20, no. 1, pp. 86–92, 2005.
- [15] R. El Otmani, M. Zinet, M. Boutaous, and H. Benhadid, "Numerical simulation and thermal analysis of the filling stage in the injection molding process: Role of the mold/polymer interface," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 121, no. 3, pp. 1579–1592, 2011.
- [16] J. Z. J. Zhu and C. W. C. Wang, *Flow analysis in injection molding process based on MoldFlow*. 2010, pp. 19–22.
- [17] T. et al Osswald, *Ciencia de Polímeros para Ingenieros*, 1st ed. Cucuta, 2010, pp. 1–601.
- [18] Flórez, L; Thormagel, "Oportunidades de Aplicación del Moldeo Virtual para Optimizar el Moldeo por Inyección de Piezas Plásticas," pp. 18–21, 2013.

Carlos A. Vargas I. Nace en Medellín, Colombia, el 10 de septiembre de 1974. Se graduó en la Universidad Pontificia Bolivariana como ingeniero mecánico, estudió una especialización en procesos de transformación de plástico y caucho, y posteriormente obtuvo el grado de maestría en ingeniería en la Universidad EAFIT.

Ejerció profesionalmente en el Instituto de capacitación e investigación del plástico y caucho durante 11 años y medio. Actualmente labora como

docente e investigador en el Instituto Tecnológico Metropolitano de la ciudad de Medellín. Entre sus campos de interés están el procesamiento de polímeros, diseño de piezas, componentes de máquinas y moldes de procesamiento de polímeros. En este campo ha realizado varios desarrollos, cabe destacar el reconocimiento que obtuvo con el grupo de trabajo de la empresa manufacturas Muñoz y el instituto del plástico en el premio al diseño "Red Dot Design Award, Design Zentrum Nordrhein Westfalen - Juniode 2008 de la silla metal plástica (silla menta)".

Leyla Y. Jaramillo Z. Nace en Medellín, Colombia, el 26 de febrero de 1979. Se graduó en la Escuela de Ingeniería de Antioquia como ingeniera ambiental, posteriormente obtuvo el grado de Maestría en Ingeniería- Área de materiales y procesos y actualmente es candidata del Doctorado en Ingeniería-Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

Se ha desempeñado durante más de 10 años como docente e investigadora en instituciones de educación superior: Universidad Nacional, Escuela de Ingeniería de Antioquia, Universidad Pontificia Bolivariana, Instituto Tecnológico Metropolitano (ITM), así como asesora y consultora en temas ambientales para la industria relacionados con materiales y procesos (producción más limpia, análisis de ciclo de vida de productos, gestión ambiental, y valorización de residuos industriales mediante aplicaciones tecnológicas de los materiales). Actualmente pertenece al Grupo de Investigación en Materiales Avanzados y Energía, así como al Grupo de Calidad, Metrología y Producción del ITM, como investigadora en temas de caracterización, procesamiento y reciclaje de polímeros.

Juan C. Posada C. Nace en Medellín, Colombia, el 18 de agosto de 1972. Se graduó en la Universidad Católica de Oriente como ingeniero industrial y posteriormente obtuvo el grado de Maestría en ingeniería –Automatización y Control en la Universidad Pontificia Bolivariana.

Ejerció profesionalmente en el Instituto de capacitación e investigación del plástico y caucho durante 16 años. Actualmente labora como docente e investigador en el Instituto Tecnológico Metropolitano de la ciudad de Medellín. Entre sus campos de interés están el caracterización y procesamiento de polímeros, optimización y automatización de procesos, metrología industrial, entre otros. Actualmente pertenece al Grupo de Calidad, Metrología y Producción del ITM, como investigador en temas de caracterización, procesamiento y reciclaje de polímeros.

Luis A. García. Nace en Medellín, Colombia, el 17 de enero de 1966. Se graduó en la Universidad Católica de Oriente como ingeniero industrial, estudió una especialización en gerencia de proyectos, y posteriormente la Maestría en Administración de Negocios en la Universidad EAFIT.

Ejerció profesionalmente como asesor y consultor de industrias de reciclaje de polímeros durante 10 años. Actualmente labora como docente e investigador en el Instituto Tecnológico Metropolitano de la ciudad de Medellín. Entre sus campos de interés están el procesamiento y reciclaje de polímeros, formulación y evaluación de proyectos, entre otros. Actualmente pertenece al Grupo de Calidad, Metrología y Producción del ITM, como investigador en temas de caracterización, procesamiento y reciclaje de polímeros.

Jorge Ivan Villegas C. Nace en Medellín, Colombia, el 3 de marzo de 1983. Se graduó en la Universidad Eafit como ingeniero mecánico en el 2007, estudió una especialización en procesos de transformación de plástico y caucho, y esta actualmente cursando la de maestría en ingeniería mecánica en la Universidad EAFIT. Ejerció profesionalmente en el Instituto de capacitación e investigación del plástico y caucho durante 6 años. Actualmente labora como jefe de aplicación en Simex s.a.s (empresa dedicada a la fabricación de empaques plásticos para el sector cosmético) Y es docente de cátedra en el itm y en la universidad eafit. Cuenta con dos años de experiencia en la docencia en materias como: procesamiento de polímeros, resistencia de materiales, diseño mecánico, manufactura avanzada y materiales de ingeniería. Es coautor de dos patentes registradas en en espacenet.