UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL

PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE ESPUMAS DE POLIOLEFINAS

MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ PÉREZ

VALLADOLID, OCTUBRE 1998

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA
CONDENSADA, CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

TESIS DOCTORAL

PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE ESPUMAS DE POLIOLEFINAS

MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ PÉREZ
VALLADOLID, OCTUBRE 1998

PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE ESPUMAS DE POLIOLEFINAS

Miguel Angel Rodríguez Pérez
Director: José Antonio de Saja Sáez.

Memoria Presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias por la Universidad de Valladolid.

Valladolid, Octubre 1998.

AGRADECIMIENTOS

Con estas líneas quiero expresar mi gratitud a aquellas personas que de uno u otro modo han contribuido para que este trabajo llegara a buen término.

En primer lugar me gustaría agradecer al Profesor José Antonio de Saja Sáez, director del presente trabajo e impulsor del proyecto de investigación en el que se encuadra, por su inestimable ayuda durante la realización del mismo, por su constante apoyo y colaboración y por el interés que siempre ha mostrado en mi formación.

Nuestra investigación no habría sido posible sin la colaboración de la empresa Sekisui ALVEO BV, a quién me gustaría agradecer tanto su apoyo económico durante la realización del proyecto titulado "Energy Absorption and Energy Disspation of Alveo Foams", como las valiosas aportaciones por parte de algunos de sus técnicos. En particular me gustaría nombrar a Armand Duijsens, Peter Bruijnen y Frank Voermans del departamento de investigación y desarrollo de la planta de Roemond (Holanda) y a Hardy U. Nagel del departamento comercial de Barcelona.

También debo agradecer las aportaciones económicas de la Junta de Castilla y León y del Ministerio de Educación y Ciencia.

A José Ignacio Velasco Perrero y Antonio Martínez Benasat así como a los otros miembros del grupo de investigación del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cataluña, me gustaría expresarles mi gratitud por la caracterización de los materiales mediante ensayos de impacto.

De un modo muy especial me gustaría agradecer a Blanca Calvo y Laura Izaguirre tanto sus inestimables aportaciones en la siempre tediosa labor de caracterización experimental, como él haber estado siempre dispuestas a ayudarme y a compartir sus conocimientos científicos conmigo.

Mención especial merece Santiago Rodríguez Llorente, que además de honrarme con su amistad, fue la persona que me introdujo en el siempre complicado mundo de la investigación y quién me enseñó gran parte de lo que sé acerca de la técnica DMA.

Ha sido para mi un privilegio poder trabajar con Susana Díez Gutiérrez a quién me gustaría agradecer su ayuda en la caracterización experimental, así como él haber podido contar con su amistad incondicional en multitud de ocasiones.

A Oscar Alonso debo agradecerle el haber realizado parte de la caracterización de las propiedades térmicas, a Oscar Martínez la realización de los espectros Raman y a Ovidio Almanza su ayuda con las experiencias de análisis dinámico mecánico y de determinación de densidades.

A Emi Andrés me gustaría expresarle mi gratitud por estar siempre dispuesta a ayudarme. Del mismo modo me gustaría expresar mi gratitud al resto de compañeros y profesores del Departamento.

Por otro lado me gustaría dar las gracias a los amigos que me han apoyado durante los últimos años: Eduardo, Marta, Arantxa, Guillermo, Pablo y Alberto.

Con especial cariño a mis padres y hermana, por haberme ayudado en todo, por haberme apoyado en las decisiones que he tenido que tomar, y por confiar siempre en mi.

Por último, me gustaría dar las gracias a Araceli por haberme ayudado durante el último año a olvidar las tensiones relacionadas con este trabajo, y especialmente por su paciencia, comprensión y apoyo.

1. INTRODUCCIÓN……. 1

2. REVISIÓN TEÓRICA…….…….……. 9

2.1. INTRODUCCIÓN…….…… 11
2.2. EL CONCEPTO DE MATERIAL CELULAR…….…… 11
2.3. PROPIEDADES GENERALES Y APLICACIONES……..…..…… 13
2.4. CONCEPTOS BÁSICOS RELATIVOS AL ESPUMADO..…… 18
2.5. CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LOS MATERIALES CELULARES…….. 20
2.6. EL PROCESADO DE LAS ESPUMAS DE POLIOLEFINAS……..... 29
2.7. ESTRUCTURA CELULAR…….. 34
2.8. MATERIALES POLIMÉRICOS BASE…… 49
2.8.1.Polietileno (PE)……..……... 49
2.8.2.Polipropileno (PP)……..……... 51
2.8.3.Copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA)……..…… 54
2.8.4.Copolímeros de etileno y propileno (EPR)……..…… 54
2.8.5.Copolímeros de polisopreno y poliestireno (VS)……..…… 55

3. MATERIALES……..….. 61

3.1. INTRODUCCIÓN…….… 63
3.2. PROCESADO…… 63
3.2.1.Procesado de las espumas Alveolit y Alveolen……. 64
3.2.2.Procesado de las espumas Alveolux……. 71
3.3. NOMENCLATURA…….. 76
3.4. SELECCIÓN DE LA ESPUMA A ESTUDIAR…….. 84

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES……... 87

4.1. INTRODUCCIÓN……. 89
4.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA……... 89
4.2.1. Estudio de la estructura celular. Microscopía electrónica de barrido……. 89
4.2.2. Estudio de las características básicas de la matriz polimérica…. 97
4.2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido…….. 97
4.2.2.2. Difracción de Rayos X a ángulos altos…… 99
4.2.2.3. Determinación del contenido de cenizas……. 100
4.2.2.4. Espectroscopia vibracional…….. 100
4.2.2.5. Grado de entrecruzamiento…….. 102
4.3.CARACTERIZACIÓN MACROSCÓPICA…….. 103
4.3.1. Determinación de la densidad…….. 103
4.3.2. Propiedades térmicas……..……... 104
4.3.2.1. Conductividad térmica……. 104
4.3.2.2. Expansión térmica. Análisis termomecánico …..…… 106
4.3.3. Propiedades mecánicas……. 108

4.3.3.1. Caracterización general……..…… 109
4.3.3.2. Experimentos de fluencia recuperación…… 116
4.3.3.3. Ensayos de impacto por caída de dardo……..……. 120
4.3.3.4. Análisis dinámico mecánico …….…… 124

5. CARACTERIZACIÓN MICRÓSCOPICA……. 129

5.1. PLANCHAS SÓLIDAS…….……. 131
5.1.1. Espesor y densidad…… 131
5.1.2. Calorimetría diferencial de barrido…… 132
5.1.3. Microscopía electrónica de barrido ……..…… 135
5.1.4. Espectroscopia Infrarroja……... 136
5.1.5. Difracción de Rayos X a ángulos altos……..…… 137
5.1.6. Contenido de cenizas…….… 142
5.1.7. Resumen de resultados y conclusiones…….. 142
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATRIZ POLIMÉRICA……... 145
5.2.1. Introducción……... 147
5.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)…… 148
5.2.2.1. Termogramas de los diferentes tipos de espumas…..… 148
5.2.2.2. Efecto de la densidad y del tipo de procesado en los termogramas……. 153
5.2.2.3. Cristalinidad y punto de fusión de los materiales basados en los diferentes tipos de polietileno……..… 156
5.2.2.4. Envejecimiento físico de la matriz polimérica……..… 157
5.2.3. Grado de entrecruzamiento……...……. 159
5.2.4. Espectroscopia Raman. ……...…….. 161
5.2.5. Difracción de Rayos X a ángulos altos.…..……..…….. 163
5.2.6. Análisis dinámico mecánico…….……. 167
5.2.7. Resumen de resultados y conclusiones…….. 174
5.3. ESTRUCTURA CELULAR……..... 179
5.3.1. Introducción……... 181
5.3.2. Tipo de celda…….. 181
5.3.3. Distribución de tamaños de celda……..… 182
5.3.3.1. Tamaño medio de celda en las diferentes direcciones.. 183
5.3.3.2. Homogeneidad de la estructura celular……. 187
5.3.3.3. Coeficiente de asimetría……..... 188
5.3.3.4. Características globales de la estructura celular……..... 190
5.3.4. Tamaño medio de las paredes de las celdas……... 191
5.3.5. Fracción de masa en las aristas de las celdas……. 199
5.3.6. Resumen de resultados y conclusiones…… 203

6. PROPIEDADES TÉRMICAS……... 207

6.1. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA…….…. 209
6.1.1. Introducción……... 209
6.1.2. Mecanismos de transmisión del calor en materiales porosos de celda cerrada……..…….. 209
6.1.2.1. Conducción a través de la fase sólida y fase gaseosa. 211
6.1.2.2. Espumas anisotropas……... 214
6.1.2.3. Expresión final para la transmisión través del gas y del sólido……..…….. 216
6.1.2.4. El término de radiación……... 219
6.1.2.5. Conductividad térmica total…… 223
6.1.3. Resultados experimentales……. 224
6.1.3.1. Efecto de la temperatura……. 224
6.1.3.2. Resultados a 24ºC……... 225
6.1.3.3. Análisis de los resultados. Mecanismos de transmisión del calor…….. 227
6.1.3.4. Contribución porcentual de cada mecanismo a la conductividad total……... ……. 234
6.1.4. Resumen de resultados y conclusiones…….. 238
6.2. EXPANSIÓN TÉRMICA…… 241
6.2.1. Introducción……... 243
6.2.2. Materiales…….. 243
6.2.3. Resultados experimentales……. 244
6.2.4. Discusión……... 248
6.2.5. Resumen de resultados y conclusiones…….. 252

7. PROPIEDADES MECÁNICAS…… 255

7.1. CARACTERIZACIÓN GENERAL DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO……... 257
7.1.1. Efecto de las variables externas. ……... 257
7.1.2. Efecto de la estructura interna del material……... 261
7.1.2.1. Algunos aspectos relacionados con el comportamiento mecánico general……... 261
7.1.2.2. Zona I: Zona lineal…… 266
7.1.2.3. Esfuerzo de colapso y zona tras colapso……... 280
7.1.2.4. Densificación……. 286
7.1.2.5. Comportamiento en los siguientes ciclos…….. 287
7.1.2.6. Absorción de energía……. 292
7.1.2.7. Resumen de resultados y conclusiones……. 297
7.2. ENSAYOS DE FLUENCIA Y RECUPERACIÓN……... 301
7.2.1. Introducción……... 303
7.2.2. Materiales…….. 304
7.2.3. Resultados…….. 304
7.2.3.1. Comportamiento mecánico……... 304

7.2.3.2. Fluencia……. 307
7.2.3.3. Comportamiento en recuperación……. 309
7.2.4. Resumen de resultados y conclusiones…….. 317
7.3. ENSAYOS DE IMPACTO…….. 319
7.3.1. Introducción……... 321
7.3.2. Materiales…….. 322
7.3.3. Resultados…….. 322
7.3.3.1. Ensayos de rotura…….. 322
7.3.3.2. Ensayos de rebote…….. 325
7.3.4. Resumen de resultados y conclusiones…….. 330
7.4. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO……... 333
7.4.1. Introducción……... 335
7.4.2. Resultados…….. 335
7.4.2.1.Comportamiento a bajas deformaciones…… 335
7.4.2.2. Comportamiento no lineal a temperatura ambiente….. 345
7.4.3. Resumen de resultados y conclusiones…….. 352

8. DOS EJEMPLOS DE LA MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS ESPUMAS DE POLIOLEFINAS MEDIANTE EL CONTROL DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURA CELULAR…….. 355

8.1. INTRODUCCIÓN……... 357
8.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE EVA EN LAS PROPIEDADES TÉCNICAS DE ESPUMAS BASADAS EN MEZCLAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDADA Y EVA……. 357
8.3. EFECTO DE LA ADICIÓN DEL COPOLÍMERO VS EN LAS PROPIEDADES TÉCNICAS DE ESPUMAS BASADAS EN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD……. 363

9. CONCLUSIONES……... 373

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se enmarca dentro de una de las líneas de investigación que se vienen desarrollando, durante los últimos años, en el Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid. En dicha línea el objetivo fundamental ha sido el estudio de las relaciones entre la estructura, propiedades físicas y posibles aplicaciones de materiales poliméricos basados en poliolefinas. Estos compuestos son un grupo de plásticos cuya importancia comercial es bien conocida y que están basados en una unidad repetida, en estructura abierta, formada exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno.

Una de las claves que han determinado el éxito de los materiales poliolefínicos es su versatilidad[1]. Mediante el cambio en la composición química (polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutileno (PBI), etc.), ordenación estructural de las macromoléculas (polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), etc.), mezclado de diferentes materiales (PE y PP, diferentes tipos de PE, etc.), posibilidades de copolimerización (copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno y propileno (EPR), etc.), modificación a través de la introducción de cargas (talco, carbonato cálcico o fibra de vidrio, etc.) o espumado, se obtiene un amplio rango de materiales que pueden usarse para cubrir las necesidades de muy diferentes aplicaciones, que van desde sencillas bolsas de plástico a parachoques de coches, pasando por todo tipo de utensilios domésticos, embalajes, etc.

Uno de los métodos de modificación, quizá el menos conocido desde el punto de vista de sus fundamentos físico - químicos, es el espumado, que consiste en conformar un material de dos fases basado en un material polimérico y un gas incluido en dicha matriz polimérica[2,3]. Este tipo de productos, que se denominan espumas poliméricas o más genéricamente plásticos celulares, cubren un rango de propiedades que difícilmente pueden ser cubiertas con el uso de sólidos continuos[2,3]. Así, su baja densidad, baja conductividad térmica, bajo módulo de elasticidad y resistencia a la compresión y buenas propiedades acústicas justifican el que tengan un amplio espectro de aplicaciones entre las que destacan: el aislamiento térmico y acústico, el embalado, el uso en estructuras y en elementos flotantes, etc. Esto explica que estos productos se puedan encontrar en sectores

tan diversos como las industrias de la automoción, transporte y construcción, embalado o en los sectores médico, naval, de deportes y ocio, confort, etc.[4]

Hoy en día, los materiales celulares más utilizados son los basados en poliuretanos, debido a su facilidad de procesado y a su buena relación propiedades precio. El principal inconveniente de este tipo de materiales es su difícil reciclado, problema que hace de las espumas poliolefínicas sean, en algunas aplicaciones, potenciales sustitutos de las espumas basadas en poliuretanos.

De los párrafos anteriores deducimos que una de las bases que han impulsado este trabajo es el interés comercial de los productos estudiados. Otro aspecto clave es el indudable interés científico de un material de dos fases, en las que una de ellas es un material polimérico. Si ya de por sí el estudio y caracterización de los polímeros sólidos es un problema científico complicado e interesante, no lo será menos el de materiales que además de las complicaciones asociadas a la naturaleza macromolecular de la fase sólida presentan una fase adicional gaseosa.

Los objetivos de la presente investigación se pueden dividir en cuatro puntos fundamentales.

• En primer lugar establecer un método de trabajo que nos permita una la caracterización efectiva tanto macroscópica como microscópica de un conjunto de espumas de poliolefinas.

En cuanto a la caracterización microscópica, las técnicas experimentales utilizadas han sido algunas de las más comúnmente usadas en la caracterización de materiales polímericos: microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopias infrarroja y Raman y difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD). Si bien estas técnicas son bien conocidas en nuestro Departamento, ha sido necesario adaptarlas teniendo en cuenta la especial estructura de los materiales bajo estudio.

En la caracterización macroscópica, se han elegido un conjunto de propiedades físicas directamente relacionadas con las aplicaciones finales de estos materiales. Así, hemos estudiado propiedades térmicas como la conductividad y la expansión térmica, y propiedades mecánicas para cuatro tipo de solicitaciones externas, compresión a bajas

velocidades de deformación, ensayos de fluencia y recuperación, impacto por caída de dardo, y vibraciones de baja frecuencia.

• Determinar las relaciones existentes entre las propiedades macroscópicas y aquellos factores de las que dependen. Estos factores se pueden dividir en dos grupos, por una parte aquellos que están relacionados con la propia estructura del material, y por otra aquellos relacionados con el ambiente y con las condiciones en las que el material va a ser utilizado.

• Tratar de esclarecer los mecanismos físicos que controlan cada una de las propiedades físicas bajo estudio, factor que va a resultar clave en la posible optimización de los productos estudiados.

• Establecer, en aquellos casos en los que resulte posible, una serie de criterios que nos permitan seleccionar los materiales más adecuados para una determinada aplicación y proponer nuevas formulaciones con mejores propiedades.

Una de las dificultades con la que nos hemos encontrado en el desarrollo de esta investigación es que, a pesar de que las espumas basadas en poliolefinas se llevan produciendo en el ámbito industrial desde los años 70[5,6,7], existe todavía hoy en día una importante laguna en la comprensión de los mecanismos físicos que controlan las propiedades de estos materiales. Así, de las propiedades que nosotros hemos estudiado, tan sólo se explican de manera aceptable la conductividad térmica[8] y las propiedades mecánicas a bajas velocidades de deformación en la zona de bajas deformaciones[2,9,10]. Del resto apenas existen trabajos científicos, por lo que los mecanismos que controlan cada una de ellas son en la mayor parte desconocidos. Nuestra investigación es una de las primeras que aborda de manera científica el estudio de los mecanismos físicos que controlan la expansión térmica, la respuesta de estos materiales a ensayos de impacto, o a vibraciones de baja frecuencia, lo que naturalmente hace que las interpretaciones puedan estar sujetas a discusión.

Por otra parte, otro aspecto de interés es que los estudios existentes, tanto experimentales como teóricos, de la conductividad térmica y propiedades mecánicas consideran como parámetro básico la densidad de la espuma[2,8,9,10]; sin embargo no se ha abordado el estudio de la influencia de la morfología del polímero base en las propiedades finales del material. En nuestra opinión, éste es un tema importante puesto que

dependiendo de la propiedad física considerada dicha influencia puede ser mayor o menor y este resultado puede ser utilizado en la optimización de las propiedades para ciertas aplicaciones. En nuestro caso y debido a que poseemos una gran cantidad de materiales basados en diferentes tipos de polietilenos, dispondremos de materiales con diferentes morfologías semicristalinas, por lo que vamos a poder evaluar el efecto de dichas estructuras en ciertas propiedades.

Una última dificultad, relacionada en este caso con el carácter industrial de las espumas bajo estudio, es que debido al secretismo inherente a este tipo de materiales, nos hemos encontrado con una pequeña incertidumbre en la composición química total del material, principalmente asociada a la presencia de aditivos.

Los materiales caracterizados son espumas comerciales de origen manufacturados por la empresa Sekisui Alveo BV (Roermond, Holanda). En total hemos estudiado aproximadamente unas 80 espumas, en el rango de densidades entre 25 y 300 kg/m^3, producidas a partir de tres procesos de espumado diferentes, y con composiciones químicas basadas en LDPE, HDPE, LLDPE, EVA, EPR, PP y mezclas de éstos con diferentes proporciones.

Hemos dividido la presente memoria en nueve capítulos, que tratan de exponer nuestras investigaciones durante los últimos cuatro años.

Considerando la introducción como primer capítulo, en el segundo presentamos una revisión teórica de los conceptos fundamentales relacionados con los materiales celulares. Revisamos los parámetros microscópicos básicos de estos materiales, sus propiedades, principales aplicaciones, técnicas de procesado, aspectos fundamentales que se deben considerar en el estudio de la estructura celular y las principales características de los materiales poliméricos base de las espumas estudiadas.

En el tercer capítulo resumimos las principales características de las espumas estudiadas en este trabajo, así como los procesos de manufacturado utilizados en su producción.

Los aspectos fundamentales relacionados con las técnicas experimentales, así como los métodos de ensayos utilizados en la caracterización tanto microscópica como macroscópica se resumen en el capítulo cuarto.

En los capítulos quinto, sexto y séptimo se presentan y discuten ampliamente los resultados experimentales de nuestra investigación.

El capítulo quinto se dedica a la caracterización microscópica de las planchas sólidas origen de las espumas estudiadas (apartado 5.1), de la matriz polimérica de las espumas (apartado 5.2) y de la estructura celular de las mismas (apartado 5.3).

Las propiedades térmicas se presentan en el capítulo sexto. En el apartado 6.1 se estudia la conductividad térmica y en el 6.2 la expansión térmica.

El capítulo séptimo se dedica al estudio de las propiedades mecánicas para cuatro tipo de solicitaciones diferentes: ensayos a bajas velocidades de deformación (apartado 7.1), fluencia y recuperación (apartado 7.2), impacto por caída de dardo (apartado 7.3) y respuesta a vibraciones de baja frecuencia (apartado 7.4).

En los capítulos precedentes se establecen las relaciones entre las características microscópicas de las espumas y sus propiedades y se establecen los mecanismos que controlan cada propiedad. Además, en algunos de ellos se incluye un apartado final en el que se propone el material óptimo para aplicaciones que tengan relación con la propiedad estudiada. En el capítulo octavo incluimos dos ejemplos en los que ponemos de manifiesto como dependiendo de las necesidades de la aplicación concreta y utilizando nuestros resultados podemos tratar de diseñar el producto a "medida" mediante el cambio de las principales características de la espuma: densidad, composición química y estructura celular.

Un último capítulo (capítulo 9), recoge las conclusiones más relevantes de esta investigación.

---

[1] Karger-Kocsis, J., *"Polypropylene Structure, Blends and Composites"*, Chapman and Hall, London, p.xi, 1995.

[2] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p.1,1988.

[3] Cunningham, A., Hilyard, N.C., *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard N.C., Cunningham A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[4] Loveridge, P., Mills, N. J., *Cellular Polymers*, **10**,393, 1991.

[5] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 219, 1988.

[6] Eaves, D. E., *Cellular Polymers*, **7**, 297, 1988.

[7] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 57, 1988.

[8] Glicksman, L. R. in "*Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*", Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[9] Mills, N. J., in "*Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*", Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[10] Krayink, A.M., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.),Chapman and Hall, London, 1994.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN TEÓRICA

2.1. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo aborda el estudio de un tipo de materiales denominados espumas de poliolefinas, de interesantes propiedades tecnológicas. Estas espumas debido a su estructura se pueden incluir dentro del amplio grupo de los denominados materiales celulares. Los conceptos básicos necesarios para estudiar este grupo de materiales son comunes a todos ellos, y por esta razón incluimos en este capítulo una revisión general de la estructura, propiedades, principales aplicaciones, procesos de formación, etc. de los materiales celulares en general, insistiendo más en aquellos aspectos relacionados con las espumas de poliolefinas.

El hombre ha usado los materiales celulares durante siglos: los egipcios, hace unos 5000 años, utilizaron artefactos hechos de madera en la construcción de sus pirámides, mientras que los romanos usaron el corcho como tapón de botellas de vino (Horacio, año 27 antes de Cristo). En nuestros días el hombre ha comenzado a producir sus propios materiales celulares. En primer lugar, están los materiales tipo panel de abeja "honeycombs", formados a partir de celdas con formas de polígono regular (usualmente hexágonos) que se usan en componentes estructurales de bajo peso; más familiares resultan las espumas poliméricas que se pueden encontrar en un gran número de aplicaciones. En la actualidad existen técnicas no sólo para espumar polímeros sino que también se pueden espumar metales, cerámicas y vidrios.

2.2. EL CONCEPTO DE MATERIAL CELULAR.

Los materiales celulares o espumas son estructuras de dos fases en las cuales un gas se ha dispersado a lo largo de una fase sólida continua[1,2,3].

A lo largo del presente trabajo utilizaremos indistintamente las palabras material celular, espuma o material poroso para referirnos al concepto anterior, si bien es cierto que la palabra sólido poroso se reserva habitualmente para materiales con una pequeña fracción de gas y que cuando se habla de espumas o materiales celulares se piensa en sólidos con una mayor proporción de gas.

El material más simple que podemos imaginar es una red bidimensional de polígonos que se empaquetan para llenar un plano, por ejemplo las celdas hexagonales de un panel de abeja "honeycomb" (figura 2.1a). Ahora bien los materiales más comunes están formados por celdas, en forma de poliedros, que llenan el espacio tridimensional. Si el gas en el interior del material está contenido en el interior de poros o celdas se dice que la espuma tiene una estructura de celda cerrada (figura 2.1c). En cambio, si las celdas o poros están unidos y comunicados de forma que tanto la fase sólida como la gaseosa forman un continuo se dice que el material tiene una estructura de celda abierta (figura 2.1b). En la práctica es normal encontrar materiales que tienen estructuras intermedias, de forma que parte de la estructura es de celda cerrada y parte es de celda abierta[1,3]. La geometría y caracterización de las celdas es un problema importante que debe considerarse por separado y que será tratado en el apartado 2.7.

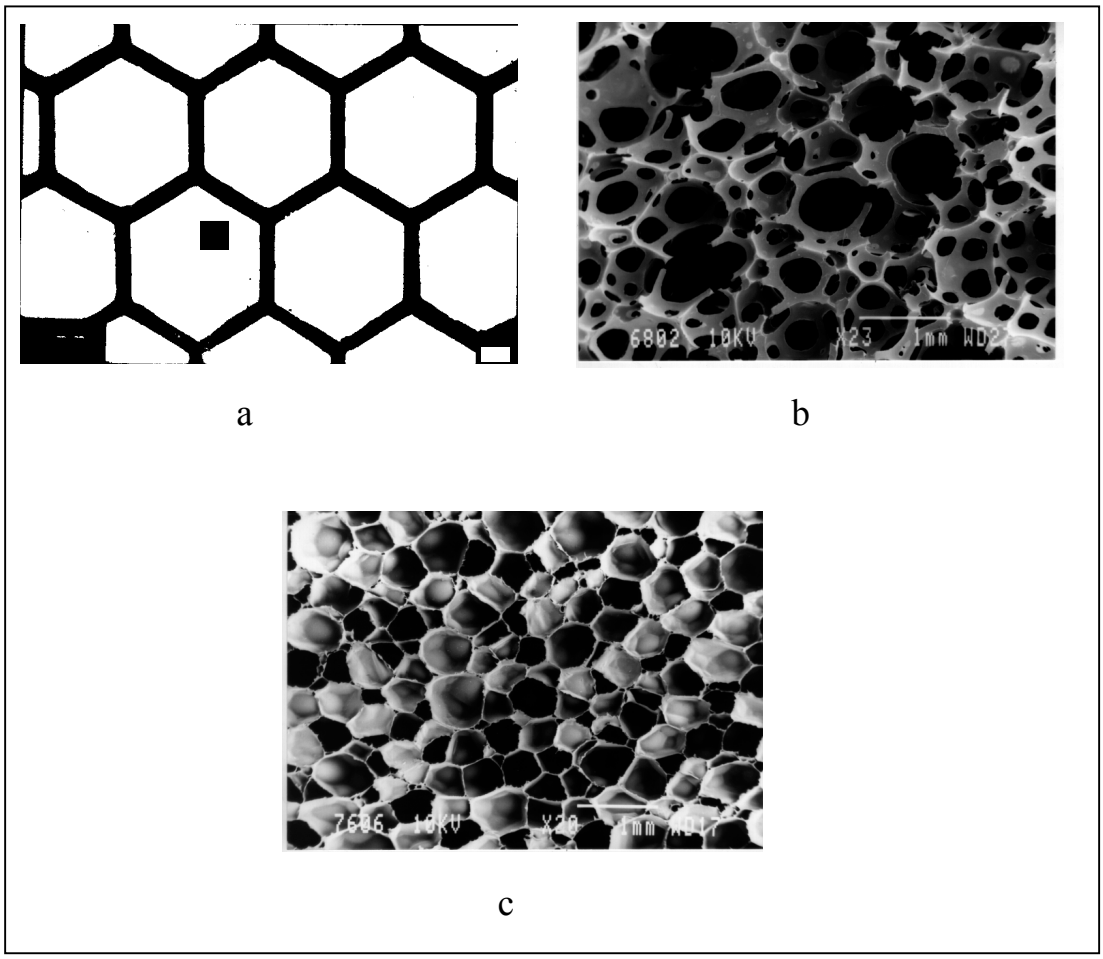


Figura 2.1 Secciones de los tres tipos básicos de materiales celulares. a) "Honeycomb", b) Espuma de celda abierta, c) Espuma de celda cerrada

2.3. PROPIEDADES GENERALES Y APLICACIONES.

El espumado de diferentes materiales extiende de manera importante el rango de propiedades que podemos encontrar para los materiales base[4].

En la figura 2.2 se presentan cuatro importantes propiedades físicas (la densidad, el módulo de elasticidad, la conductividad térmica y la resistencia a la compresión) para materiales clásicos como las cerámicas, los metales y los polímeros así como para sus correspondientes materiales celulares. De dicha figura podemos concluir, que mediante el espumado podemos ampliar el rango de valores para las cuatro propiedades físicas previamente citadas. Así, la densidad de los materiales celulares es más baja que la de los sólidos continuos, mediante el espumado se pueden obtener materiales de menor conductividad térmica, con menor valor del módulo de elasticidad y una más baja resistencia a la compresión.

Ésta enorme extensión de las propiedades crea aplicaciones para las espumas que no pueden cubrirse con el uso de los sólidos continuos[4]. Así por ejemplo, las bajas densidades permiten el diseño de estructuras de bajo peso, que a la vez pueden ser muy resistentes, como paneles tipo "sandwich", y también estructuras para elementos flotantes. La baja conductividad térmica permite la producción de elementos para aislamiento térmico que además son baratos y fiables; en general estos aislantes térmicos solo pueden mejorarse mediante el uso de sistemas de vacío que tienen el inconveniente de ser muy caros[5]. El hecho de que estos materiales sean ideales para un amplio rango de aplicaciones donde resulta fundamental el confort está basado en su baja rigidez. Por último, la baja resistencia a la compresión y los elevados valores de la deformación permite a estos materiales absorber energía mecánica, lo que ha creado un mercado inmenso en el que los materiales celulares se usan para proteger casi cualquier cosa, desde ordenadores hasta residuos nucleares[6]. En los próximos apartados describimos las aplicaciones previamente comentadas con un poco más de detalle.

Las cuatro representaciones de la figura 2.2 están relacionadas directamente con las cuatro áreas principales de aplicación estos materiales; el aislamiento térmico, los embalajes, el uso en estructuras, y la flotabilidad.

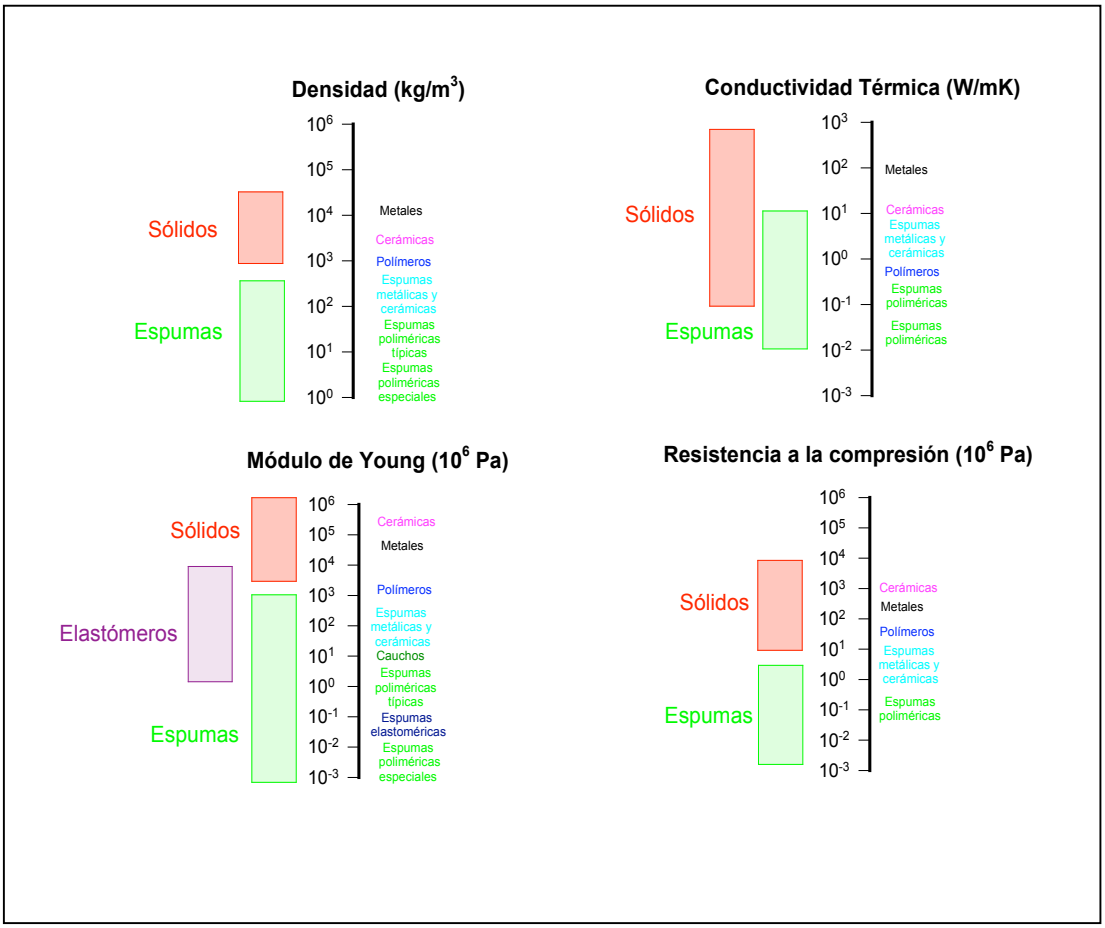


Figura 2.2. Propiedades generales de las espumas poliméricas.

a)Aislamiento térmico.

Ésta es la aplicación actualmente más importante de las espumas poliméricas. La baja conductividad térmica de los materiales celulares se explota en productos tan modestos como tazas de café desechables y tan elaborados como los aislantes utilizados en los propulsores de las lanzaderas espaciales. Los sistemas de transporte (camiones y vagones refrigerados), los edificios e incluso algunos barcos (particularmente aquellos diseñados para transportar gas natural) aprovechan en su diseño la baja conductividad térmica de estos productos.

Otro resultado que debe tenerse en cuenta es que la masa térmica de las espumas es proporcional a su densidad relativa[7], por lo que es mucho menor que la del sólido del que están hechas. Esto es fundamental en aplicaciones donde se necesiten muy bajas temperaturas, ya que la cantidad de refrigerante necesario para enfriar el aislamiento se

reduce. Lo mismo sucede en aplicaciones donde se alcanzan altas temperaturas. Por ejemplo en el diseño de algunos hornos gran cantidad de la energía disipada se usa para elevar la temperatura al nivel deseado; una baja masa térmica mejora la eficiencia del sistema.

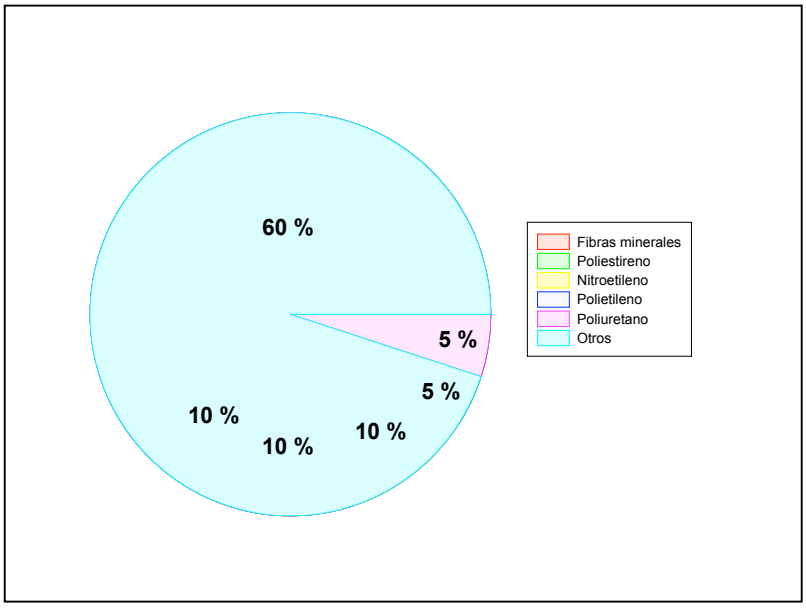


Figura 2.3. Diagrama de sectores del mercado de materiales aislantes

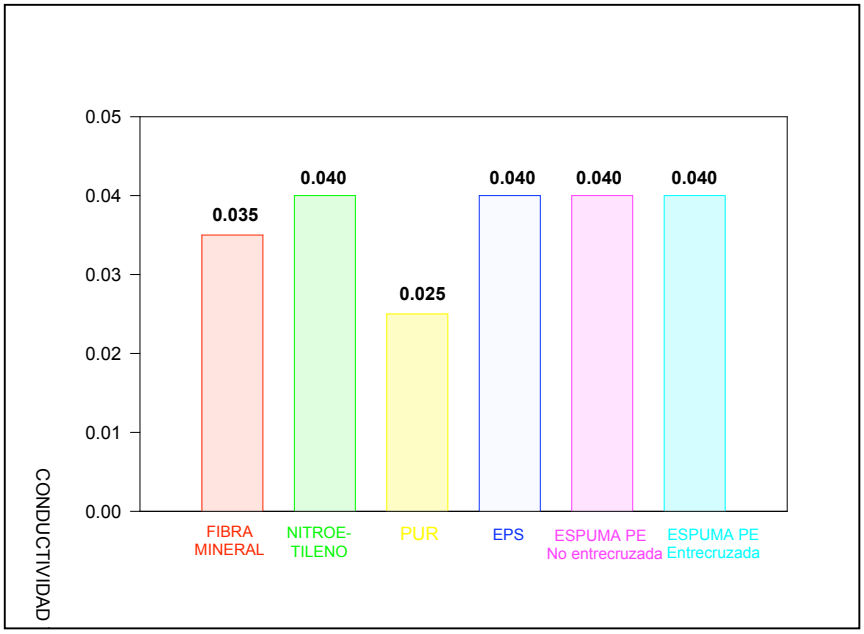


Figura 2.4. Conductividad térmica aproximada de los materiales aislantes más utilizados. EPS poliestireno y PUR poliuretano

La distribución del mercado mundial de los materiales aislantes, así como valores orientativos de sus conductividades térmicas se recogen en la figuras 2.3 y 2.4. Dentro de los materiales poliméricos los más utilizados son el polietileno, el poliestireno y el nitroetileno.

b) Embalajes.

El segundo uso más importante de los sólidos celulares es en el sector de los embalajes. Un embalaje efectivo debe absorber la energía de los impactos o fuerzas generadas sobre él, sin producir esfuerzos por encima de aquellos que pueden soportar los objetos embalados[6,8]. Los materiales celulares poseen esta capacidad debido, por una parte, a que mediante el control de la densidad relativa su resistencia a la compresión se puede variar en un amplio rango de valores, y por otra, a los altos valores de las deformaciones producidas bajo esfuerzos de diferente magnitud.

Además de sus excelentes prestaciones en la absorción de energía, presentan ventajas adicionales en este sector, como por ejemplo su baja densidad que reduce los gastos de transporte. Por otro lado, su bajo costo por unidad de volumen, así como la facilidad de moldeo de algunos de estos materiales, (espumas basadas en termoplásticos) hace que se pueda embalar un objeto que tenga casi cualquier forma.

Las espumas poliméricas más utilizadas en el sector del embalado son las de poliestireno, poliuretano y polietileno.

c) Uso en estructuras.

Muchos de los materiales usados como soportes para esfuerzos mecánicos son sólidos celulares. Es bien conocido como la madera, los huesos y el coral soportan grandes esfuerzos estáticos y dinámicos por largos periodos de tiempo. En la actualidad, algunas de las espumas sintetizadas por el hombre tienen un uso principalmente estructural. El ejemplo más obvio es su utilización en paneles tipo "sandwich", diseños que se caracterizan por su elevada rigidez y bajo peso[9]. Algunos de los materiales más utilizados en este tipo de aplicaciones son espumas poliméricas hechas de plásticos rígidos y “honeycombs” fabricados a partir de aluminio.

También este tipo de diseños se usan en el aislamiento de vibraciones mecánicas (automoción e industria), donde en este caso, la función principal de la espuma es proporcionar una alta capacidad para disipar la energía mecánica[10,11].

d) Flotabilidad.

Los materiales celulares encontraron uno de sus primeros mercados en la marina. Así, por ejemplo Pliny (77 después de Cristo) describe el uso del corcho para barcos de pesca. Hoy en día, las espumas poliméricas de celda cerrada se usan ampliamente como elementos básicos para asegurar la flotabilidad de diferentes embarcaciones[12]. Estos materiales son muy resistentes ya que debido a su estructura celular retienen su capacidad para flotar incluso cuando han sufrido un daño importante; además no se ven afectados por una prolongada inmersión en agua y no se enmohecen o corroen. Los materiales más utilizados en esta aplicación son el poliestireno, el polietileno, y el policloruro de vinilo, ya que todos ellos pueden ser espumados para dar lugar a una estructura de celda cerrada, que además tiene una buena resistencia al agua.

Un ejemplo donde se utilizan dos de las características fundamentales de estos productos es en el diseño de los veleros modernos, en los que los materiales celulares se han empleado como "core" de estructuras tipo sandwich en la cubierta y el casco, cumpliendo simultáneamente dos funciones, dar rigidez y flotabilidad al barco.

e) Otras aplicaciones.

Aparte de las cuatro áreas principales de consumo de estos productos, existen otras pequeños áreas donde estos materiales son también muy importantes.

Su uso en aplicaciones donde el confort sea la función principal es bien conocido y por ello la mayor parte de los asientos se hacen de este tipo de materiales (espumas de poliuretano)[3,13].

Mención aparte merecen las aplicaciones donde se aplican sus propiedades acústicas, las espumas poliméricas de celda abierta tienen un alto coeficiente de absorción acústica y por ello se utilizan en techos y paredes de edificios y coches[14,15].

Las espumas se usan como filtros a muy diferentes niveles. En las fundiciones de metales de alta calidad no debe haber inclusiones, la mejor manera de evitarlas es utilizar una espuma de cerámica de celda abierta para filtrarlas[16]. Por otro lado las espumas poliméricas pueden utilizarse como excelentes y baratos filtros para el aire. También pueden emplearse como conductos para tintas[17] y lubricantes, e incluso para encimas.

Otros usos están relacionados con sus propiedades mecánicas. Su compresibilidad permite su uso como tapones de botellas. Su superficie rugosa les da un alto coeficiente de fricción, con lo que pueden usarse como superficies no deslizantes para bandejas, mesas o suelos. Además los materiales de celda cerrada pueden utilizarse como sellos para el agua y el polvo en automoción.

Finalmente estos materiales tienen interesantes propiedades eléctricas. La atenuación de las ondas electromagnéticas depende de las perdidas dieléctricas del medio a través del que viajan. La baja densidad de las espumas poliméricas las confiere un valor próximo a uno para su constante dieléctrica y un valor muy bajo del factor de perdidas dieléctricas por unidad de volumen, por lo que son muy recomendables para aislamientos de cables[18]. Además estos materiales modificados con cargas apropiadas pueden hacerse conductores, lo que permite usarlos para eliminar cargas estáticas, como por ejemplo en el embalaje de chips electrónicos[19].

2.4. CONCEPTOS BÁSICOS RELATIVOS AL ESPUMADO

Si bien los polímeros son los materiales base más comunes en la fabricación de espumas, también los metales, los vidrios y las cerámicas pueden ser fabricados con celdas como parte de su estructura. En los siguientes apartados esbozaremos algunas de las maneras industriales de producir espumas; en primer lugar describiremos los procesos generales para espumar polímeros, metales, cerámicas y vidrios, centrándonos en el apartado 2.6 en las formas de procesado de los materiales poliméricos base de esta investigación.

Las características físico-químicas del material de partida determinan el tipo de técnica que se ha de utilizar para su espumado. Así por ejemplo, los polímeros se espuman mediante la formación de burbujas gaseosas en el líquido monomérico o en el

polímero en estado fundido, permitiéndose el posterior crecimiento y estabilización de dichas burbujas y por último solidificando el material mediante entrecruzamiento o enfriamiento[3,20].

Se distingue entre dos tipos de agentes espumantes:

a) Agentes espumantes físicos: son gases inertes como el CO_2 o el N_2 que se disuelven en el polímero en estado fundido mediante la aplicación de una alta presión, formándose la estructura celular al reducir dicha presión. También se utilizan líquidos de bajos puntos de ebullición como por ejemplo clorofluorucarbonos, metileno, cloruro de metileno, pentano e isobutano, que dan lugar a la estructura celular cuando se los somete a temperaturas por encima de sus puntos de ebullición.

b) Agentes espumantes químicos: estos compuestos son aditivos que cuando se calientan por encima de una determinada temperatura (temperatura de descomposición) se descomponen dando lugar a un gas. Otra forma de espumado químico, es a través de la interacción entre dos reactivos (espumas de poliuretano)[21].

Cada proceso puede dar lugar a espumas de celda abierta o cerrada, lo que va a depender fundamentalmente de la reología y de la tensión superficial de los fluidos en el estado fundido[3]. En algunos casos, en función de las aplicaciones finales de la espuma, las espumas de celda cerrada son sometidas a un proceso final llamado reticulación en el que se rompen las caras de las celdas para dar lugar a un material de celda abierta[3].

Los materiales celulares metálicos se producen a partir de una mezcla de perlas orgánicas (carbono por ejemplo) introducidas en el metal fundido en atmósfera inerte; cuando el metal ha solidificado se quema el carbono orgánico, dando lugar a la estructura celular. También se pueden utilizar métodos basados en polvos; el polvo se mezcla con un material inerte (carbono otra vez) se compacta, se sinteriza y posteriormente se elimina el carbono. Finalmente, las espumas metálicas se pueden producir directamente mediante el perforado de planchas que posteriormente se unen.

Las espumas basadas en vidrios se conforman con métodos paralelos a los empleados para el caso de las espumas poliméricas, principalmente mediante el uso de agentes espumantes de tipo químico[22] (H_2S).

Por último, las espumas cerámicas se producen mediante el infiltrado de una capa polimérica en una fina pasta de cerámica en agua o en otro fluido, cuando el conjunto se quema la capa de cerámica se une dando una imagen de la espuma original[22].

También se pueden producir materiales celulares uniendo esferas que fueron previamente expandidas. El poliestireno se espuma en algunos casos de esta forma y el material final se consigue uniendo térmicamente dichas esferas porosas[22].

También las fibras pueden unirse para dar matrices de muy baja densidad (fieltro), lo que da lugar a sistemas que tienen mucho en común con los materiales celulares[22].

2.5. CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTALES DE LOS MATERIALES CELULARES.

Las razones que justifican el éxito de los materiales celulares son tanto técnicas como comerciales.

Las razones técnicas están relacionadas con el hecho, ya expuesto, de que estos materiales tengan unas propiedades físicas que difícilmente pueden obtenerse con otros productos.

Las razones comerciales que justifican el uso creciente de estos productos son varias:

En primer lugar, el que las leyes actuales y las tendencias de mercado busquen una reducción del peso y del ruido tanto en el sector de la automoción como en el industrial motiva el que se busquen productos de baja densidad y con buenas propiedades acústicas[2].

En segundo lugar, la obligada reducción de costos hace que los materiales tiendan a conformarse con la menor densidad posible para cada aplicación[2]. Ahora bien, en el campo de los materiales celulares una reducción de la densidad hace que el control de la estructura celular y de las propiedades físicas se haga más complejo Ésta es la razón por la que resulta necesario tener un mejor conocimiento de las relaciones fundamentales entre la composición, estructura celular, morfología de la matriz polimérica y las propiedades físicas. El control de estas relaciones facilitaría la identificación de los

factores principales que controlan su comportamiento, en cada aplicación concreta, y por lo tanto aquellos factores en los que se debe prestar más atención durante el diseño y el procesado de la espuma.

Teniendo en cuenta lo anterior, el primer punto a desarrollar es establecer cuales son las variables de las que dependen fundamentalmente las propiedades físicas de un material celular. Estas propiedades van a depender de un buen número de factores algunos de los cuales no pueden ser variados independientemente[23]. Por otro lado, estos factores hay que dividirlos en dos grupos claramente diferenciados (figura 2.5); por una parte aquellos relacionados con la propia estructura del material y por otra aquellos relacionados con el ambiente y condiciones en el que el material va a ser aplicado.

Los factores fundamentales relacionados con la estructura interna del material son la composición química del material base, la morfología (estructura molecular y estructura supermolecular) de dicho material base, la densidad, la naturaleza del fluido encerrado en la matriz polimérica, y las características básicas de la estructura celular. Entre éstas últimas el tipo de celda (cerrada o abierta), el tamaño medio y la distribución de tamaños de celda, la anisotropía de la estructura celular, la homogeneidad de la misma, el tamaño medio de las paredes de celda, la fracción de material en las caras y aristas de las celdas[*], etc.

Los factores relacionados con el ambiente en el que el material va a ser aplicado incluyen todos aquellos que deben tenerse en cuenta durante la experimentación y que deben fijarse teniendo en cuenta las características básicas de cada aplicación concreta. Estos son, en general, la temperatura y humedad relativa, y por ejemplo en ensayos mecánicos la velocidad de deformación, la frecuencia, la magnitud de los esfuerzos aplicados, etc.

Para comparar los resultados experimentales con aquellos de otros investigadores el procedimiento de ensayo debe ser mencionado en detalle, ya que las propiedades de estos materiales dependen de las solicitaciones externas aplicadas.

[*] Las celdas de los materiales celulares son, en términos generales, poliedros en los que las caras o paredes tienen cierto espesor. Como consecuencia la intersección de varias caras o paredes tiene una cierta configuración geométrica, que posteriormente visualizaremos mediante microscopía electrónica. Hemos decidido denominar a estas intersecciones *aristas de las celdas*, a pesar de que habitualmente el concepto de arista se asimila al de una línea, ya que resulta mucho más cómodo utilizar la palabra arista que las palabras

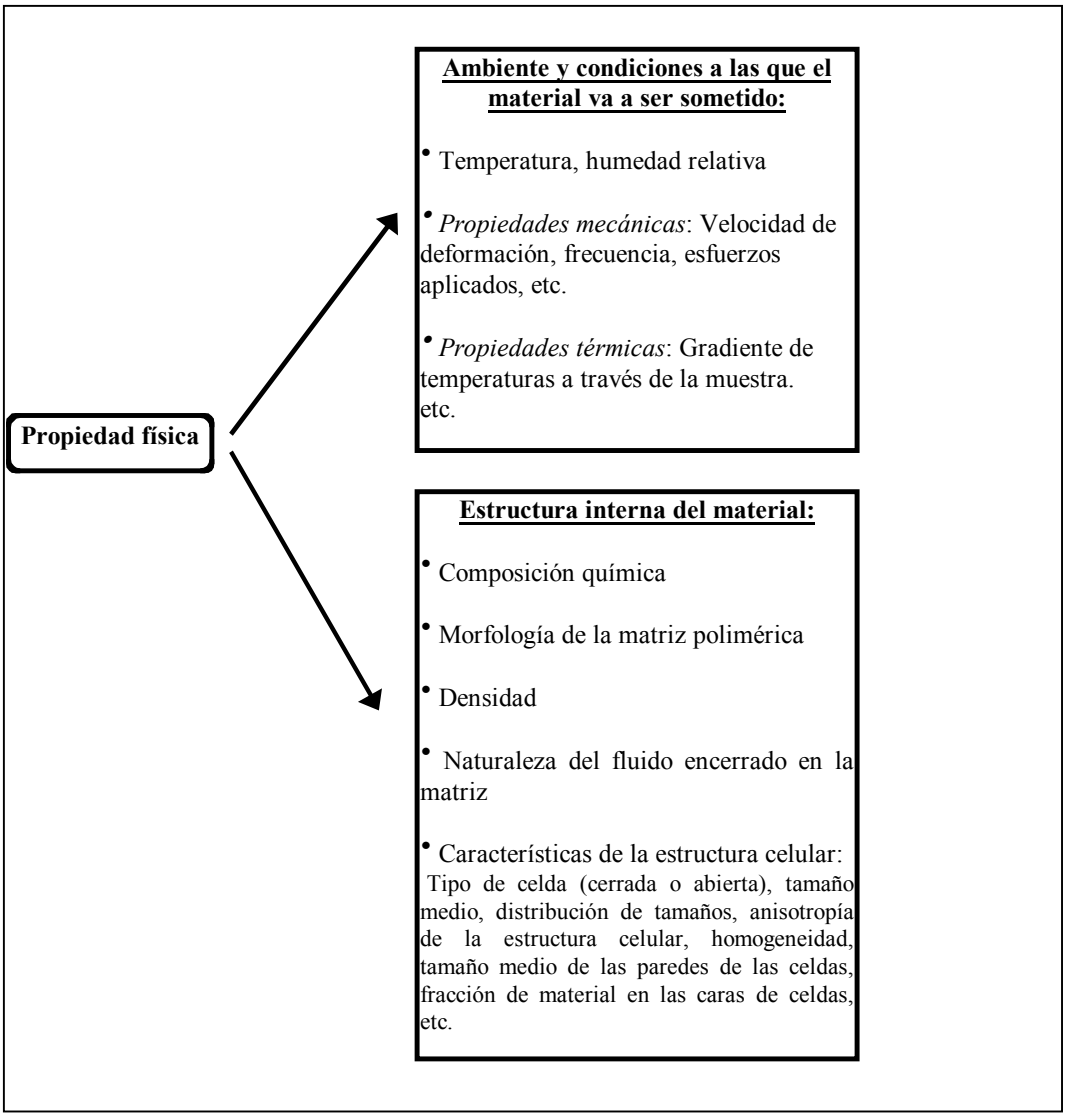


Figura 2.5. Factores más significativos de los que dependen las propiedades físicas de los materiales celulares

Cuando los factores experimentales se fijan en unas determinadas condiciones y se comparan las propiedades de diferentes materiales en el mismo tipo de experimento, una propiedad física X se puede representar, con suficiente rigor, por la relación:

$$X = X(composición, morfología, densidad, estructura) \qquad (2.1)$$

intersección de varias paredes o caras de celda. En este sentido debemos decir que las palabras que se usan en Inglés para describir el concepto anterior son "edge" o "strut".

donde con la palabra composición nos referimos a la formulación inicial del producto, la morfología se refiere a la estructura molecular y supermolecular del polímero base, y la estructura nos da cuenta de todas las características asociadas a la estructura celular.

Es obvio que, debido al enorme número de variables involucradas, el establecer las relaciones anteriores para un material es muy complicado. Naturalmente este es uno de nuestros objetivos y por ello creemos que resulta conveniente a modo de introducción mencionar algunas de estas variables con más detalle.

El concepto de material de dos fases es una aproximación que va a ser clave en el estudio de las propiedades físicas de los materiales celulares, ya que éstas van a estar condicionadas por las propiedades de cada una de las fases, así como por el contenido relativo de cada una de ellas. Por ello la densidad del material (ρ), y en particular la densidad relativa (ρ/ρ_s), definida como la densidad del material dividida por la densidad del sólido base que forma el material celular (ρ_s), es uno de los parámetros fundamentales que debe considerarse, ya que a través del mismo es posible obtener el contenido relativo de ambas fases (gas y sólido).

Si llamamos Φ_{gas} a la fracción de gas en volumen y Φ_s a la fracción de sólido en volumen, podemos obtener estas dos magnitudes a partir de las densidades del gas ρ_{gas}, del sólido ρ_s , y del material celular, ρ.

$$\Phi_{gas} = \frac{\rho_s - \rho}{\rho_s - \rho_g} \approx 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \tag{2.2}$$

$$\Phi_s = \frac{\rho - \rho_{gas}}{\rho_s - \rho_{gas}} \approx \frac{\rho}{\rho_s} \tag{2.3}$$

Donde la expresión aproximada es valida para bajas densidades, es decir para un material cuya densidad sea mucho menor que la del sólido del que está hecho.

Como consecuencia del uso de agentes espumantes que pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos a temperatura ambiente y el uso o no de irradiación o entrecruzado químico, junto con procesos continuos o discontinuos las espumas de poliolefinas son

variables en forma y propiedades[24]. Los siguientes seis parámetros pueden ser usados para dar una caracterización inicial del material.

a) Polímero base.

El tipo de polímero tiene un efecto significativo en las propiedades del material. Una espuma de polietileno de alta densidad es en algunos aspectos similar a una de PVC, mientras que una del copolímero etileno acetato de vinilo tiene características similares a una de policloruro de vinilo plastificado[24]. Una revisión de las propiedades fundamentales de los polímeros base de las espumas objeto de esta investigación se presenta en el apartado 2.8.

b) Densidad.

Para una densidad de 50 kg/m^3 la proporción de polímero en una espuma fabricada a partir de un polímero de 920 kg/m^3 de densidad es solamente del 5.4% (ecuación 2.3) y esta proporción se reduce al 2.6% para una densidad de 24 kg/m^3. Por esta razón, la densidad es uno de los factores fundamentales tanto en las propiedades como en el costo del producto final. Ahora bien, en términos generales, debido a la alta proporción de agente espumante que se necesita es difícil obtener materiales con densidades menores de 24 kg/m^3 sobretodo cuando se utilizan agentes espumantes en estado líquido o sólido[24].

c) Entrecruzamiento.

La producción de una espuma con una densidad y estructura celular regular depende, de manera crítica, del control de la reología antes y durante el proceso de expansión[24,25,26]. En el caso de materiales espumados a partir de halocarbonos (halogenuros de alquilo), el control sobre la reología se lleva a cabo mediante una cuidadosa selección de mezclas de líquidos de bajo punto de ebullición, que plastifiquen de manera efectiva el polímero durante el proceso de expansión.

El entrecruzamiento de poliolefinas se asocia a la formación de enlaces carbono carbono entre cadenas poliméricas adyacentes. Para conseguir que aparezcan dichos

enlaces se puede bien añadir peróxidos orgánicos[24,27,28] (entrecruzamiento químico) o bien bombardear el material mediante irradiación con electrones o mediante radiación gamma y disociar grupos terminales que pueden formar posteriormente enlaces intermoleculares (entrecruzamiento físico)[24,29,30,31,32,33,34].

Los típicos grados de entrecruzamiento obtenidos por cada un de los métodos son del 30-70% para el entrecruzamiento químico y del 30-40% para el entrecruzamiento físico[24]. Estos niveles son suficientes para aumentar la viscoelasticidad del polímero base en el estado fundido, a un nivel que le hace capaz de mantener los altos volúmenes de gas necesarios para la producción de espumas de baja densidad, con una estructura celular uniforme. Además, el entrecruzamiento mejora ciertas propiedades físicas como por ejemplo la temperatura de reblandecimiento, y la resistencia a la abrasión.

Por otra parte, dependiendo del tipo de método utilizado para entrecruzar la plancha, existen ciertas limitaciones en el producto final.

Los rayos gamma tienen un alto poder de penetración y son adecuados para conseguir el entrecruzado físico en planchas sólidas de 1 a 13 mm de espesor. El haz electrónico es menos penetrante, por lo que las espumas producidas en un proceso que incluye irradiación electrónica están limitadas a espesores del orden de los 4-12 mm[24].

Los peróxidos orgánicos también se usan para producir entrecruzamiento y habitualmente se usan el dicumil peroxido o el 2,5- dimetil- 2,5 di(t-butil peróxido) hexano, que tienen temperaturas de activación relativamente compatibles con la descomposición del agente espumante (azocarbonamida)[24]. Cuando el peróxido y el agente espumante son activados mediante un aumento de la temperatura, en algunos casos puede ser difícil asegurar que el entrecruzamiento preceda a la expansión, lo que constituye un problema práctico habitual en el procesado de estos materiales[25,26].

d) Agente espumante.

Gases, líquidos y sólidos se emplean comercialmente en la producción de espumas de poliolefinas. Como ejemplo de la formulación inicial industrial que se utiliza en la práctica presentamos los datos numéricos aproximados para producir una espuma de

densidad 32 kg/m^3, basada en un polietileno de baja densidad (ρ_s=920 kg/m^3) y para los tres tipos de agentes espumantes.

1. Agentes espumantes gaseosos.

En esta tecnología el gas empleado es nitrógeno que se disuelve en el polietileno sólido bajo la influencia de la presión y la temperatura. Teniendo en cuenta que la densidad del nitrógeno gas es 1.2 kg/m^3, es fácil calcular que al menos el 3.8 por ciento en peso de nitrógeno debe disolverse en el polímero para conseguir la densidad deseada de 32 kg/m^3. El nitrógeno presenta una ventaja sobre otros gases ya que su composición es próxima a la del ambiente (aire). Debido a esto, el intercambio de gas entre una estructura de celda cerrada que contiene 100% de nitrógeno gas y el aire del ambiente que contiene un 80% de nitrógeno no modifica de manera importante las características del gas en la espuma, por lo que ésta no sufre modificaciones dimensionales y sus propiedades apenas cambian con el tiempo

2. Agentes espumantes líquidos.

Los primeros que se utilizaron fueron los halocarbonos de bajo punto de ebullición que se mezclaban con el polímero para formar una masa, que tras la extrusión se expandía dando lugar a la espuma. La elección usual incluía los CFC, diclorotetrafluoroetano y/o diclorodifluorometano. En sus puntos de ebullición estos líquidos tienen densidades de 6.33 y 7.83 kg/m^3 respectivamente. Si tomamos un valor intermedio de 7.2 kg/m^3 para estimar dicha densidad, y consideramos que el 96.5% del volumen de la espuma es gas, un metro cúbico de espuma contendrá 32 kg de polímero y 7.2. kg de halocarbono, por lo que la densidad del material, inmediatamente tras su manufacturado, sería de aproximadamente 38 kg/m^3. En los últimos años y debido a los bien conocidos problemas surgidos en torno a los CFC y la eliminación de la capa de ozono, estos agentes espumantes han sido sustituidos por HCFCs, o por sustancias orgánicas de bajo punto ebullición, como por ejemplo el pentano o el isobutano[5].

Las espumas producidas con estos agentes no están entrecruzadas, y por ello colapsan cuando se las calienta por encima del punto de fusión del polímero base; como consecuencia el termoformado de estos productos es muy complicado.

Para este tipo de materiales, la difusión del gas del interior del material y la correspondiente sustitución por aire es un problema que debe tenerse en cuenta, debido a las importantes diferencias entre ambos tipos de gases. Como consecuencia, durante un cierto tiempo el material sufre cambios dimensionales que lo llevan a una densidad de 32-33 kg/m^3 con la consiguiente modificación de algunas de las propiedades; así por ejemplo la conductividad térmica de la espuma aumenta considerablemente debido a que los gases de alta masa molecular son mucho mejores aislantes térmicos que el aire[5,35,36,37] .

3. Agentes espumantes en estado sólido.

Las azocarbonamidas son los compuestos químicos sólidos que más se utilizan como agente espumante en la producción de espumas con base poliolefinas. Durante el procesado se mezcla con el polímero a una temperatura inferior a la de descomposición de dicho agente. Cuando posteriormente se alcanza esta última temperatura, el compuesto se descompone dejando un residuo de aproximadamente el 67% del peso inicial, formado por diurea, urazoles, acido cianúrico y otros componentes similares[38]. Una tercera parte de la masa original se convierte en una mezcla de gas que contiene, principalmente, un 65 % de nitrógeno y un 32 % de dióxido de carbono. En la práctica se necesitan entre 5 y 5.5 kg de agente espumante para producir un metro cúbico de espuma de 32 kg/m^3. Los residuos son del orden de 3 a 3.5 kg lo que representa un porcentaje importante (9-10%) de la cantidad de polímero sólido.

El problema del intercambio de gas entre el interior de los poros y el aire externo es mucho menos importante en estos materiales que en las espumas producidas a partir de halocarbonos. Esto se debe a que el gas en el interior de las celdas tiene una composición similar a la del aire del ambiente, (su componente principal es en ambos casos nitrógeno) y en todo caso los gases involucrados son de bajo peso molecular por lo que tienen propiedades similares.

e) Estructura celular.

Existen algunas referencias sobre espumas de celda abierta basadas en polietileno[39]. Pero por otro lado, prácticamente todas las espumas comerciales presentan una estructura de celda cerrada. En la figura 2.6 presentamos tres típicos ejemplos de la estructura celular de materiales expandidos con los diferentes tipos de agente espumante comentados previamente; nitrógeno (figura 2.6.a), halocarbonos (figura 2.6.b) o azocarbonamidas (figura 2.6.c) respectivamente. El tamaño medio de celda depende en primer lugar del proceso de espumado y varia entre 0.2 y 2 mm. En términos generales, las espumas producidas a partir de nitrógeno y halocarbonos tienen paredes de celda libres de residuos, siendo el tamaño medio de celda muy superior para la espuma de halocarbono. La espuma producida a partir de azocarbonamida tiene una estructura celular en la que los residuos en las paredes de celda, que serían restos de agente espumante, son evidentes.

f) Dimensiones.

Dependiendo del proceso de manufacturado estos materiales se pueden obtener en planchas (por ejemplo de 1.5 m x 1m), rollos (de longitud típica 100 m) y bloques de tamaños típicos (2.75 m x 0.6 m x 50 mm). Las espumas de bajo espesor normalmente se unen (mediante laminado) para producir planchas más gruesas e inversamente planchas más gruesas pueden cortarse para dar lugar a materiales más finos.

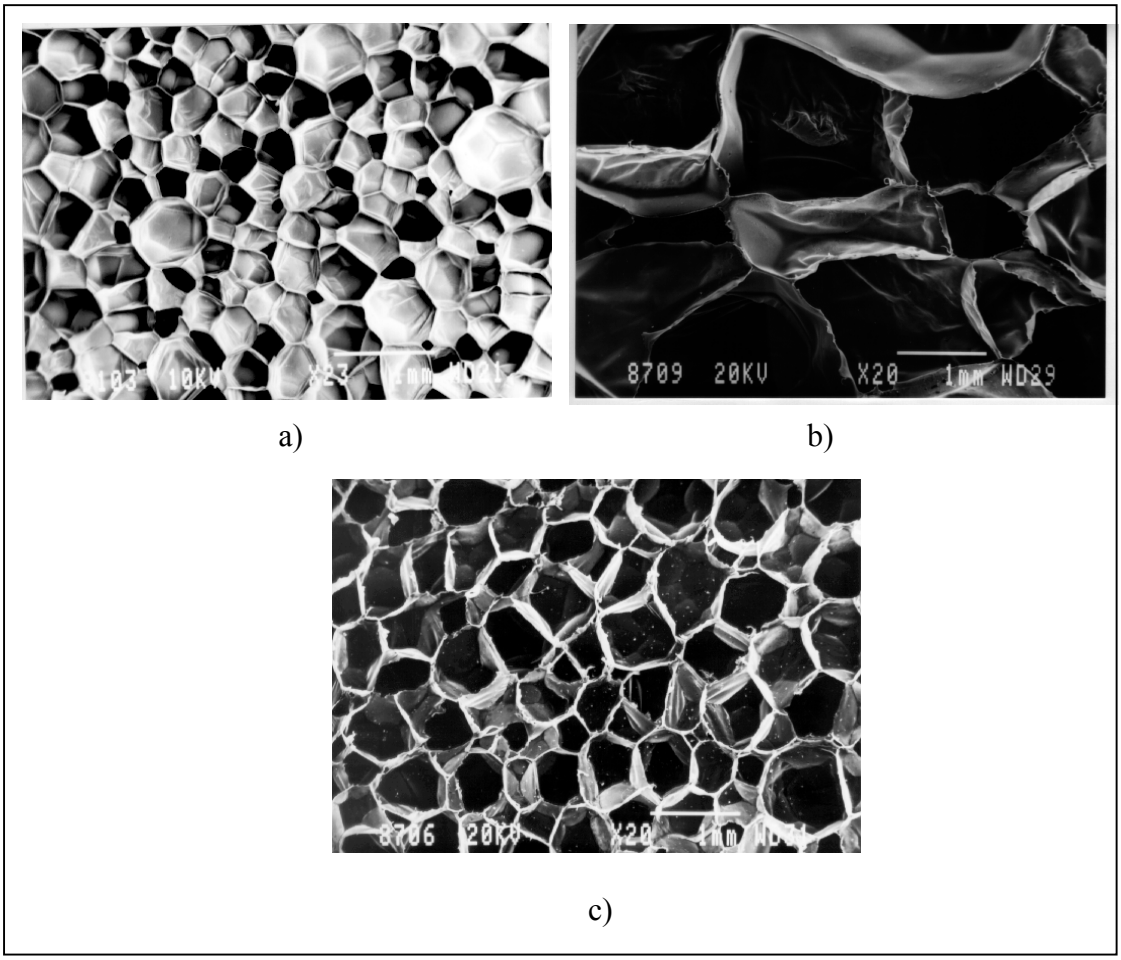


Figura 2.6. Estructura celular para materiales obtenidos a partir de diferentes procesos. a) Material espumado a partir de nitrógeno, b) Material espumado a partir de halocarbonos, c) Material espumado a partir de azocarbonamida.

2.6. EL PROCESADO DE LAS ESPUMAS DE POLIOLEFINAS.

Aunque las primeras patentes que describían la preparación de espumas de polietileno aparecieron en los años cuarenta, el primer producto comercialmente viable no apareció en el mercado hasta 1960. La compañía Dow Chemical en los Estados Unidos usando una tecnología basada en la extrusión del poliestireno expandido, obtuvo una espuma no entrecruzada, de densidad 32 kg/m^3 con un tamaño de celda de 1.0 mm[40]. Más o menos al mismo tiempo en el Reino Unido, BXL Plastics llevó al mercado la primera espuma de polietileno entrecruzado de densidad 45 kg/m^3 con un tamaño de celda de 0.4 mm, producida en un proceso en el que el nitrógeno era disuelto en el polímero[41]. Los desarrollos posteriores se produjeron a mediados de los años sesenta en Japón por

compañías como Sekisui Chemical, Furukawa Electric, Hitachi Chemical, Sanwa Chemical y Toray Industries[25]. Inmediatamente, en la década de los 70, estas técnicas se aplican en los Estados Unidos y Europa occidental. El desarrollo de las técnicas de procesado y de las formulaciones ha dado como resultado productos de aspecto estético, bajas densidades y excelentes propiedades físicas, que han encontrado un amplio rango de aplicaciones.

En la figura 2.7 se presenta un esquema simplificado de las diferentes tecnologías existentes hoy día para fabricar las espumas con base poliolefínica. Seguidamente resumimos los puntos principales de cada una de ellas.

a) Proceso de expansión a partir de nitrógeno gas.

En esta tecnología el polímero base, que contiene un agente de entrecruzamiento químico, es extruido y posteriormente entrecruzado mediante el paso de la plancha a través de una serie de hornos que permiten la activación del agente. En el caso de que las temperaturas de extrusión sean demasiado altas, como para incorporar el agente de entrecruzamiento en la formulación inicial, el entrecruzamiento puede realizarse mediante irradiación.

Una vez que la plancha ha sido extruida se corta en porciones que se introducen en una cámara, donde es sometida a altas presiones de nitrógeno gas, y a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero base. Bajo estas condiciones el nitrógeno se disuelve en el polímero; posteriormente se reduce la presión antes de enfriar la plancha por debajo del punto de fusión del polímero base. Las planchas, que ahora contienen nitrógeno gas, se llevan a una segunda cámara donde de nuevo se las sitúa a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero; la relajación de la presión da lugar a la expansión. La densidad se controla por la presión del nitrógeno que actúa en la primera parte del proceso y en segundo término por la formulación inicial. Con este proceso se llegan a producir materiales comerciales con densidades de 18 kg/m^3. Este proceso es el que utiliza la empresa Zotefoams plc, Reino Unido

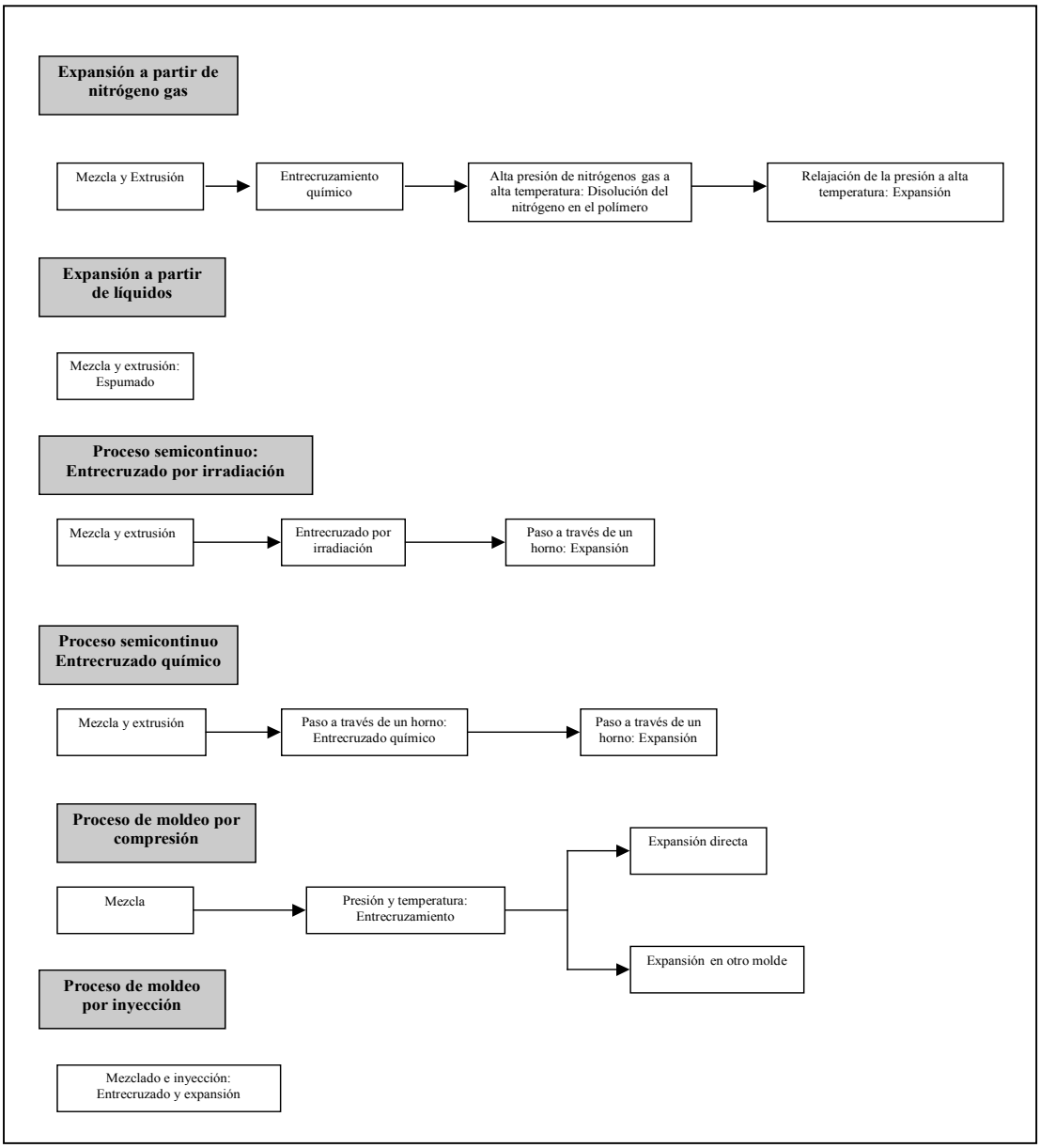


Figura 2.7. Esquema de los diferentes procesos de espumado

b)Proceso de extrusión a partir de líquidos.

La simplicidad del esquema para este proceso esconde la complejidad del sistema basado en líquidos de bajo punto de ebullición. A los problemas asociados al uso y almacenado de la mezcla de los líquidos que van a actuar como agentes espumantes, es necesario sumar la necesidad de obtener una mezcla homogénea, entre el polímero y dichos líquidos, que de lugar a una estructura celular homogénea y de densidad estable.

En este proceso el polímero no se entrecruza y cuando el fluido emerge de la extrusora, la temperatura debe ser tal que el líquido pase a gas formando como consecuencia la estructura celular. En este proceso se necesita un fino control de la temperatura para controlar los cambios en la reología causados por la expansión adiabática del agente espumante.

El material es producido de forma continua y la densidad más baja para este proceso es de unos 30 kg/m^3.

c) Proceso semicontinuo, entrecruzamiento por irradiación.

Este proceso está ampliamente extendido en Japón, Estados Unidos y Europa Occidental. El consumo anual de polietileno de baja densidad en la producción de planchas expandidas es de 40-50.000 toneladas al año, siendo la producción en el Japón un 50% del consumo total. Aproximadamente el 40% de las espumas entrecruzadas se producen usando la técnica de entrecruzado por irradiación desarrollada por la empresa japonesa Sekisui Electrical Company[42]. Debido a que la mayor parte de los materiales que hemos estudiado en este trabajo se espumaron utilizando esta técnica, dejamos los detalles para el capítulo tercero, mostrando aquí solamente la idea general del procedimiento industrial de la misma forma que hemos hecho para el resto de procesos.

Este proceso es semicontinuo y en él como agente espumante se utiliza una sustancia sólida que se mezclan con el polímero para dar lugar una plancha sólida mediante extrusión. En una etapa posterior esta plancha es entrecruzada por irradiación electrónica. El espesor la misma está limitado a valores menores de 2 mm aproximadamente y la energía del haz electrónico es del orden de 1 MeV**.** Después de esperar unas 24 horas la plancha ya entrecruzada se hace pasar a través de un horno, a una temperatura superior a la de activación del agente espumante, en el que se produce la expansión tridimensional. La descomposición exotérmica del agente espumante tiene lugar a unos 200ºC, y para evitar que la plancha se pegue a las paredes del horno es necesario hacerla pasar a través del mismo, bien en dirección vertical o bien mediante un sistema de aire caliente en el que se hace flotar al material. La mínima densidad para este proceso es del orden de 30 kg/m^3 y se pueden llegar a espumar, de forma semicontinua, planchas de incluso 1000 m de longitud.

d) Proceso semicontinuo, entrecruzado químico.

Este proceso fue desarrollado originalmente y de manera independiente por las empresas Japonesas Furukawa Electric Company e Hitachi Chemical Company. Ambos métodos son muy similares salvo en la parte del proceso en el que se realiza la expansión. Utilizan un mezclado inicial que sirve para incorporar el agente espumante y el de entrecruzamiento. Los problemas en esta etapa surgen de la necesidad de obtener un buen mezclado, necesario para la obtención de una estructura celular homogénea, y en segundo lugar, el compromiso de evitar la descomposición prematura del agente espumante o de los peróxidos utilizados para el entrecruzamiento.

Tras el mezclado, en la etapa siguiente, se generan las planchas mediante extrusión; estas planchas no deben estar ni expandidas ni entrecruzadas, lo que hace que durante el proceso de extrusión se deba tener un control más estricto de temperaturas que el utilizado en los métodos de entrecruzado por irradiación.

La expansión se lleva a cabo en un horno caliente, pasando la plancha a través de dicho horno en dirección horizontal.

Una revisión más detallada de las características de este proceso puede encontrarse en el trabajo de Puri[25].

e) Proceso de moldeo por compresión.

Una parte de los materiales que hemos estudiado en este trabajo se espumaron utilizando esta técnica, por ello, una vez más, dejamos los detalles de este proceso para el capítulo dedicado a la descripción de los mismos, esbozando aquí solamente la idea general del proceso.

La secuencia de operación es la siguiente: el polímero base se mezcla con el agente espumante y el de entrecruzamiento, colocándose esta mezcla en un molde que es calentado y sometido a presión para generar el entrecruzamiento y permitir la descomposición del agente espumante. El material puede ser extraído caliente de la prensa para producir la espuma directamente (esto puede dar lugar a bloques de considerable espesor y con densidades superiores a los 70 kg/m^3) o puede ser enfriado y

expandido en un segundo molde. Este proceso en dos pasos da lugar a bloques con densidades por debajo de los 70 kg/m^3.

f) Proceso de moldeo por inyección.

La producción de espumas microcelulares basadas en polietileno de baja densidad o EVA, en el rango de densidades entre 100 y 600 kg/m^3 (altas densidades), se puede llevar a cabo, además de por los métodos previos, mediante moldeo por inyección. Está técnica se basa en el entrecruzado y expansión simultánea del polímero en un molde caliente.

Es conocido que el uso de la técnica de moldeo por inyección convencional en plásticos permite la producción de formas complicadas, lo que minimiza operaciones de fabricación secundarias y reduce los problemas asociados a los restos de material no utilizados, inherentes a otras técnicas de moldeo (moldeo por compresión).

La eficiencia del mezclado depende de manera importante del diseño del husillo y del perfil de temperatura a lo largo de las zonas que abarcan. El flujo de material, la transmisión de calor, y la homogeneidad en la temperatura del molde constituye los mayores problemas en el diseño de un molde adecuado.

Los detalles de operación de esta técnica pueden encontrase en el trabajo de Puri[26].

2.7. ESTRUCTURA CELULAR.

La estructura de las celdas ha sido objeto de estudio durante los últimos 300 años. Así, Hooke[43] analizó su forma, Kelvin[44] la manera de empaquetarse, e incluso Darwin[45] especulo acerca de su origen y función. Este problema es importante para nosotros puesto que las propiedades de los materiales celulares van a depender de la forma y estructura de sus celdas. En este apartado abordaremos una introducción al estudio de dichas estructuras, haciendo hincapié en el tamaño, forma, topología y clases geométricas en que pueden clasificarse.

En primer lugar, se podría pensar que las propiedades dependerán del tamaño de celda y, como veremos a lo largo de este trabajo esto es así, pero sin olvidar otros

parámetros importantes, entre ellos la forma de las celdas. Cuando las celdas son isótropas las propiedades del material también lo son, pero cuando las celdas están alargadas en una determinada dirección, las propiedades dependen fuertemente de la dirección de medida[46,47]. También debe tenerse en cuenta si la estructura es bidimensional (2D) o tridimensional (3D). En tres dimensiones se debe distinguir además entre materiales de celda cerrada y de celda abierta, y por último, detalles más sutiles como son la distribución estadística de tamaños de celda, la homogeneidad de la estructura, la distribución de masa en las celdas o la conectividad de las caras de celda, etc., pueden también ser importantes. En resumen una investigación atractiva pero extremadamente compleja a priori.

A lo largo de este apartado consideraremos tanto las estructuras 3D como las 2D, puesto que éstas últimas, por su mayor sencillez, han constituido y constituyen un modelo teórico básico a partir del cual se han hecho la mayor parte de las deducciones respecto a los materiales celulares, deducciones que posteriormente se han generalizado al caso tridimensional.

El número de aristas que se unen en un vértice se denomina conectividad de las aristas, Z_e, (normalmente es 3 para un material bidimensional y 4 para una espuma tridimensional); el número de caras que se juntan en una arista se denomina conectividad de las caras, Z_f, (su valor suele ser 2 para un material 2D y 3 para el caso 3D).

En la figura 2.8 se muestran los diferentes tipos de celda que pueden utilizarse para llenar un plano en dos dimensiones. La mayor parte de las celdas son anisótropas y aunque su forma es fija, pueden combinarse de diferentes formas para dar lugar a estructuras con diferente conectividad y diferentes propiedades (figura 2.9). Los "honeycombs" diseñados por el hombre tienen este tipo de estructuras. En la mayor parte de ellos tres aristas (Z_e=3) se unen en un vértice dando lugar a una red de celdas con seis lados (fig 2.1.a); en otros casos cuatro aristas se unen en cada vértice (Z_e=4) dando lugar a celdas de cuatro lados. Las espumas bidimensionales naturales son menos regulares, por lo que contienen celdas que tienen conectividades de 4,5,6,7 e incluso 8, lo que como veremos va a dar lugar a una dispersión de tamaño de las celdas.

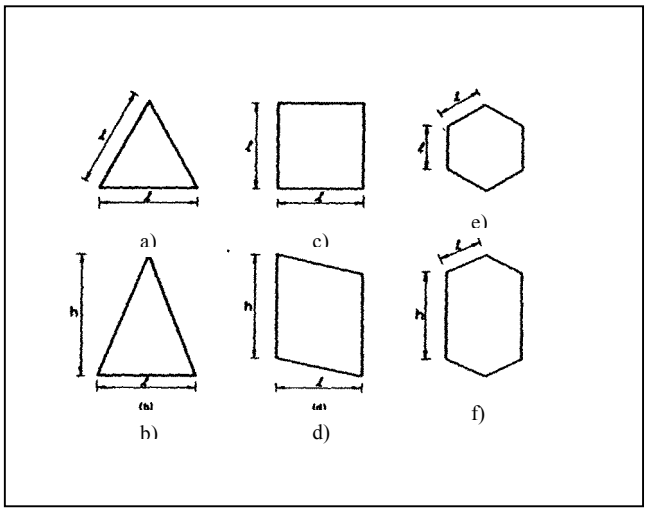


Figura 2.8. Polígonos que pueden encontrarse en materiales celulares bidimensionales. a) Triángulo equilátero, b) Triángulo isósceles, c) Cuadrado, d) Paralelogramo, e) Hexágono regular, f) Hexágono irregular.

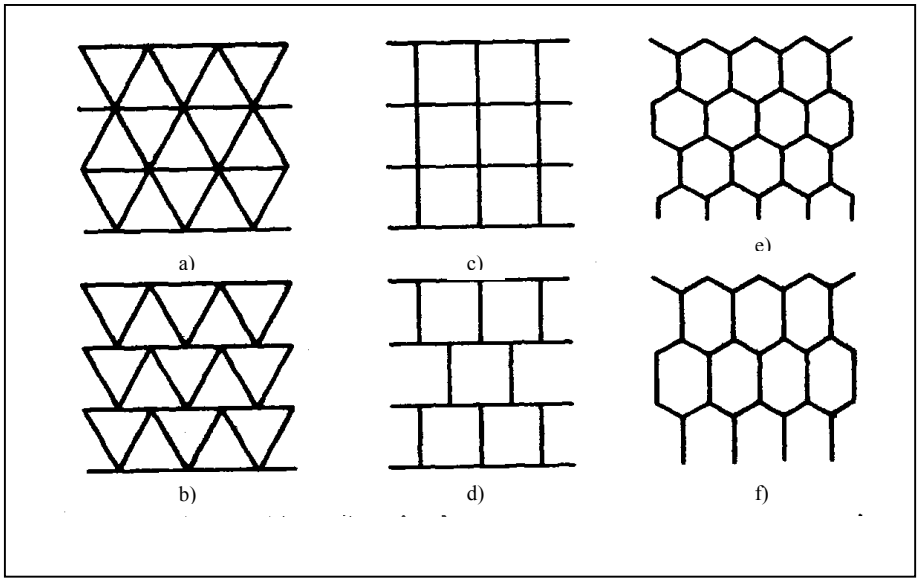


Figura 2.9. Estructuras celulares en dos dimensiones: a y b) Dos estructuras formadas por triángulos equiláteros con Z_e=6 y Z_e=4 respectivamente, c y d) Dos estructuras formadas por cuadrados con Z_e=4 y Z_e=3 respectivamente, e) Estructura formada por hexágonos regulares f) Estructura formada por hexágonos irregulares.

En tres dimensiones existe una gran variedad de formas de celda. En la figura 2.10 se muestran las más importantes, cuyas características principales aparecen en la tabla 2.I.

Algunos ejemplos de las estructuras celulares resultantes se muestran en la figura 2.11; en muchos casos dichas estructuras se han supuesto como idealizaciones de las celdas de los materiales reales. La mayor parte de los materiales, por supuesto, no están constituidos por celdas tan regulares como las anteriores, sino que están formados por celdas de diferentes tamaños y formas con distintos número de caras y aristas. A pesar de esto el hecho de que dichos materiales deban llenar el espacio hace que deban cumplir, necesariamente, ciertas leyes topológicas.

Sobre dichas leyes existe extensa literatura, que va desde las contribuciones históricas de Hooke, Kelvin y Euler a las más actuales de (Rivier, Weaire, Fortes, y Rosa)[48,49,50,51,52,53,54,55]. En este apartado presentaremos algunos de los resultados más importantes relacionados con el estudio de nuestros materiales.

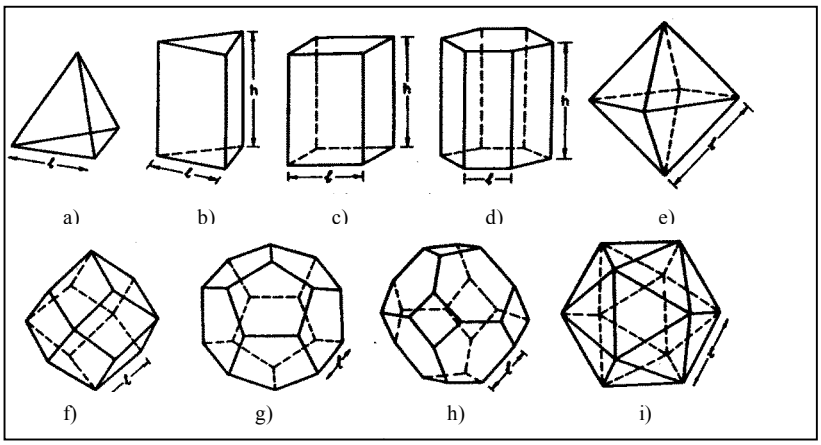


Figura 2.10. Celdas en tres dimensiones: a) Tetraedro, b) Prisma triangular, c) Prisma rectangular, d) prisma hexagonal, e) octaedro, f) Dodecaedro rómbico, g) Dodecaedro pentagonal, h) tetrakaicaedro, i) Isocaedro.

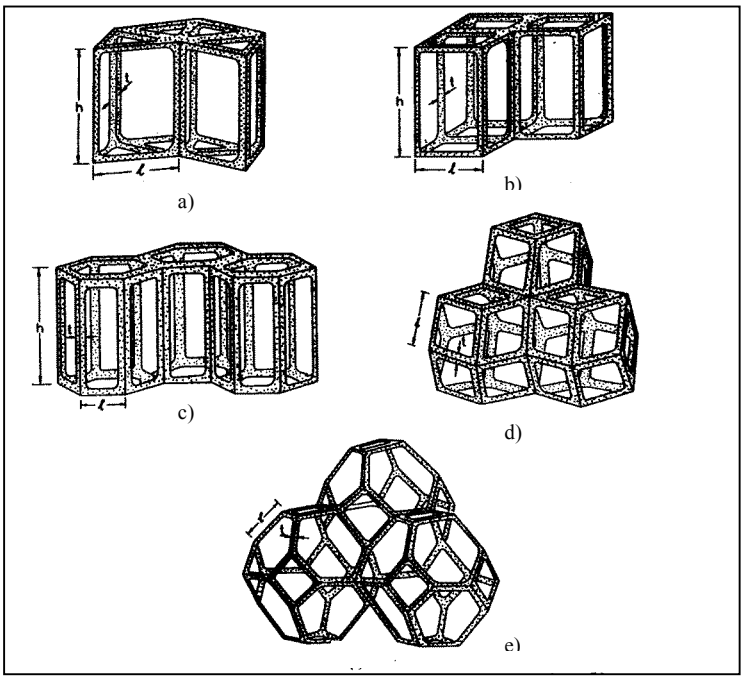


Figura 2.11. Posibles estructuras celulares en tres dimensiones a) prismas triangulares, b) Prismas rectangulares, c) Prismas hexagonales, d) Dodecaedro rómbico, e) Tetrakaicaedro.

a) Ley de Euler.

Desde el punto de vista geométrico es útil pensar en una estructura formada por vértices, unidos por aristas, que son los límites de las caras de las celdas, que a su vez encierran dichas celdas. En dos dimensiones debemos pensar en vértices unidos por aristas que encierran las caras que en este caso coinciden con las celdas.

El número de vértices V, aristas E, caras F y celdas C están relacionados a través de la ley de Euler[44], que establece las siguientes relaciones validas cuando se consideran un gran número de celdas.

$$F - E + V = 1 \ (2D) \tag{2.2}$$

$$-C + F - E + V = 1 \ (3D) \tag{2.3}$$

Tipo de celda	Número de caras (a)	Número de aristas (b)	Número de vértices (c)	Comentario (d)
Tetraedro	4	6	4	Regular
Prisma triangular	5	9	6	Permite llenar el espacio
Prisma Cuadrado	6	12	8	Permite llenar el espacio, regular
Prisma hexagonal	8	18	12	Permite llenar el espacio
Octaedro	8	12	6	Regular
Dodecaedro rómbico	12	24	14	Permite llenar el espacio
Dodecaedro pentagonal	12	30	20	Regular
Tetrakaicaedro	14	36	24	Permite llenar el espacio
Isocaedro	20	30	12	Regular

Tabla 2.I. Principales características de algunas de las celdas tridimensionales. (a) En una red infinita, cada cara está compartida por dos celdas, el número de caras por celda es la mitad del valor de la tabla, (b) En una red infinita cada arista está compartida por Z_f caras (normalmente 3), el número de aristas por celda es $1/Z_f$ del valor de la tabla. (c) En una red infinita cada vértice esta compartido por Z_e aristas (normalmente 4), el número de vértices por celda es $1/Z_e$ del valor de la tabla. (d) Los poliedros regulares tienen caras y aristas que son todas iguales. La mayor parte no permite llenar el espacio.

Una consecuencia de la ley anterior es que un "honeycomb" tres veces conectado (Z_e=3) tiene un valor medio de seis aristas por cara. Esto significa que si existe una cara de cinco lados, en algún otro lugar del material existirá una cara de siete lados; o que si en algún lugar aparece una cara de cuatro lados en otro aparecerá una de ocho lados o dos de siete.

El resultado anterior se puede demostrar a partir de la ley de Euler. Es evidente que si Z_e=3, se verifica E/V=3/2 (expresión que incluye un factor ½ para considerar que cada arista es compartida por dos vértices).

Además si F_n es el número de caras con n lados, tendremos.

$$\sum \frac{nF_n}{2} = E \qquad (2.4)$$

donde en este caso el 2 aparece porque cada arista separa dos caras. Utilizando ahora, en la ecuación anterior la ley de Euler, se puede demostrar que:

$$\left(6-\frac{\sum nF_n}{F}\right)=\frac{6}{F} \qquad (2.5)$$

expresión que prueba que cuando el número de celdas es grande, el término $\sum nFn/F$ tiende a un valor 6. Ahora bien como dicho término es el valor medio del número de caras por celda, $\overline{n}$, se ha probado que dicho número medio toma el valor 6.

La deducción anterior es válida para dos dimensiones y para el caso en el que Z_e=3. Se puede encontrar, mediante un tratamiento similar, que para una conectividad de las aristas Z_e el valor medio del número de caras por celda $\overline{n}$ es:

$$\overline{n}=\frac{2Z_e}{Z_e-2} \qquad (2.6)$$

Un resultado similar se puede extrapolar en el caso tridimensional. Si denominamos f al número de caras por celda, se puede probar que:

$$\overline{n}=\frac{Z_eZ_f}{Z_e-2}\left(1-\frac{2}{f}\right) \qquad (2.7)$$

Una consecuencia interesante de la expresión anterior es la siguiente: muchas espumas 3D tienen una buena parte de las caras de las celdas formadas por 5 aristas, lo que implica que si las celdas son en promedio dodecaedros, f=12, entonces $\overline{n}$=5 (donde se ha supuesto Z_e=4 y Z_f=3). En cambio si f=14 (tetrakaicaedro) entonces $\overline{n}$=5.14, y si f=20 (isocaedro) entonces $\overline{n}$=5.4. Las pequeñas diferencias en los valores de $\overline{n}$ hacen que el hecho de tener caras pentagonales no signifique que las celdas sean en promedio dodecaedros pentagonales, aunque un valor exacto de $\overline{n}$ nos da información acerca del tipo promedio de celda.

b) Origen de la dispersión en los tamaños de celda.

Normalmente los materiales celulares bidimensionales y las espumas tienen celdas de diferentes dimensiones. Dependiendo del método de fabricación del material celular la distribución de tamaños puede ser muy ancha o muy estrecha.

Es necesario tener en cuenta que en el proceso de espumado aparece un gas supersaturado que se separa del líquido matriz. Las burbujas de gas surgen a lo largo del líquido (en los llamados puntos de nucleación) y crecen dando lugar a la estructura celular. Cuando las burbujas surgen aleatoriamente, al mismo tiempo t, y si todas crecen con la misma velocidad se obtiene un estructura celular llamada ”honeycomb” de Voroni (2D) (figura 2.12) o espuma de Voroni (3D). En este caso las celdas están centradas en su punto de nucleación y contienen todos aquellos puntos que están más cercanos a dicho punto de nucleación que a cualquier otro. Las celdas tienen formas aleatorias y llenan el espacio. Por otro lado se ha demostrado que un "honeycomb" que siga este modelo de formación es muy diferente al formado por hexágonos regulares (fig 2.1a), aunque sigue manteniendo un valor de $\overline{n}$=6, como requiere la ley de Euler. Una espuma tridimensional de Voroni tiene celdas con 15.54 caras en valor promedio[56].

El modelo de Voroni se ha modificado para introducir aleatoriedad, tanto en el tiempo de nucleación como en el espacio. Así, una mejora del mismo, que da lugar a estructuras más similares a las reales, es suponer que los puntos de nucleación están distribuidos aleatoriamente en el espacio, pero con la limitación de estar separados una cierta distancia mayor que un valor prefijado. Un ejemplo de la estructura resultante de este tipo de modelo puede verse en la figura 2.13, que como puede verse tiene un mayor parecido a algunas estructuras naturales que el modelo de la figura 2.12, aunque todavía existen ciertas diferencias. La razón para estas diferencias se debe a que en la formación de la estructura celular no solo se debe considerar como factor clave el crecimiento de cada celda, sino que además se deben considerar otros factores entre los cuales el más importante es la tensión superficial.

Cuando esta tensión es la fuerza dominante y además es isótropa, la estructura final es aquella que minimiza el área superficial a volumen constante, lo que lleva a que las aristas de las celdas en un “honeycomb” y a que las caras de las celdas de una espuma se unan formando ángulos de 120º.

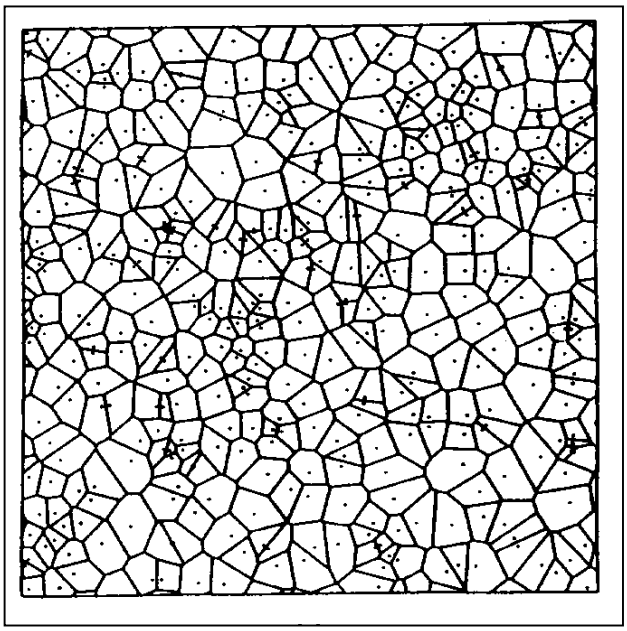


Figura 2.12. "Honeycomb" de Voroni

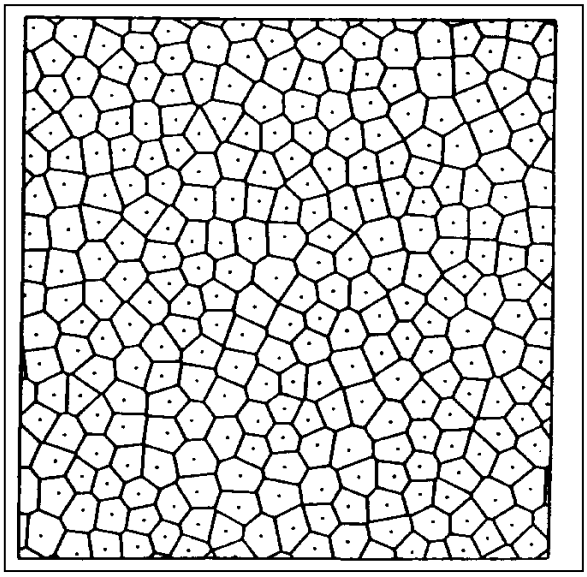


Figura 2.13. "Honeycomb" de Voroni modificado.

Las caras van a tener una curvatura, que estará relacionada con la diferencia de presión Δp entre las dos celdas que se juntan en dicha cara. Estas diferencias de presión están relacionadas con el radio de curvatura de la cara.

$$\Delta p = \frac{T}{r} \tag{2.8}$$

o en espumas con los radios principales r_1 y r_2

$$\Delta p = T\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{2.9}$$

donde T es la tensión superficial.

Cuando las celdas tienen idéntico tamaño y forma ($\Delta p=0$) tenemos una estructura formada por hexágonos regulares en 2D y por tetrakaicaedros en 3D.

A partir de los conceptos previos se puede entender, de una manera cualitativa, porque ciertas celdas crecen de tamaño a costa de otras, dando lugar a una estructura inhomogenea. La razón para este crecimiento está en la posible difusión del gas de unas celdas a otras, siendo la velocidad de difusión proporcional a la diferencia de presión multiplicada por el área de la cara a través de la que se da el proceso. De estas hipótesis se puede deducir el incremento de área de una celda bidimensional o el incremento de volumen de una celda (3D)[48]:

$$\frac{dA}{dt} = C_1(n-6) \tag{2.10}$$

$$\frac{dV}{dt} = C_2(f-\bar{f}) \tag{2.11}$$

donde A es área de una celda, V el volumen, C_1 y C_2 son constantes, f y n son el número de caras de la celda de la que medimos el cambio de volumen y $\bar{f}$ es el valor medio del número de caras por celda. Así las celdas con muchas caras tienden a crecer, mientras que las de pocas caras decrecen. La consecuencia es la tendencia hacia una estructura más y más inhomogenea. Un ejemplo de este tipo de estructura puede verse en la figura 2.14.

Existen algunos factores más que condicionan la forma final de la celda. Así por ejemplo, en un líquido la viscosidad puede también ser importante. Muchas espumas se hacen mediante el espumado del polímero en estado fundido; cuando esto se lleva a cabo en un molde, de tal forma que la expansión se da en una dirección, las celdas normalmente se estiran en dicha dirección debido a las fuerzas viscosas.

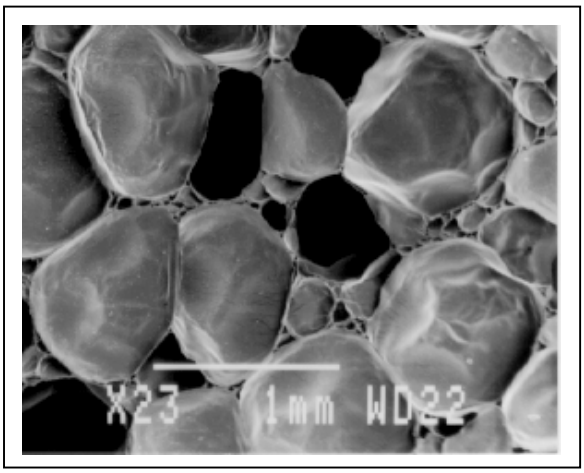


Figura 2.14. Estructura celular inhomogénea

c) Ley de Aboav-Weaire y regla de Lewis.

Ya hemos dicho que una cara de seis aristas en un "honeycomb" tiene asociada una cara de cinco aristas, pero además se verifica que dicha celda asociada suele ser uno de los vecinos. En general se verifica que una celda con más aristas que el valor medio tiene vecinos con menos aristas que dicho valor medio (2D). Esto se observo experimentalmente en "honeycombs"[57,58], y posteriormente se describió en forma de ley[59]. La expresión que da cuenta de la propiedad anterior es la siguiente:

$$\overline{m} = 5 + \frac{6}{n} \tag{2.12}$$

donde n es el número de aristas de una celda, y $\overline{m}$ el número medio de aristas de sus vecinos.

Para el caso tridimensional se tiene:

$$\overline{g} = 13 + \frac{14}{f} \tag{2.13}$$

donde f es el número de caras de una celda y $\overline{g}$ el número de caras de sus vecinos. Esta ecuación es una buena aproximación cuando $\overline{f}$=14.

Otros resultados importantes están relacionados con el área y volumen de las celdas. Para el caso bidimensional se ha encontrado[60] que el área de una celda varía linealmente con su número de aristas.

$$\frac{A(n)}{A(\overline{n})} = \frac{n - n_0}{\overline{n} - n_0} \tag{2.14}$$

donde *A(n)* es el área de una celda con *n* lados, $A(\overline{n})$ es el área de las celdas con un número de celdas igual al valor medio, $\overline{n}$, y n_0 es una constante cercana a 2. Esta relación puede aplicarse a cualquier material bidimensional y fue demostrada por Rivier en 1982[56].

Lo anterior puede generalizarse a tres dimensiones.

$$\frac{V(f)}{V(\bar{f})} = \frac{f - f_0}{\bar{f} - f_0} \tag{2.15}$$

donde *V(f)* es el volumen de una celda de 12 caras, V($\bar{f}$) es el volumen de una celda con un número de caras igual al valor medio, $\bar{f}$, y f_0 una constante aproximadamente igual a 3.

Los resultados anteriores, en conjunto, muestran ciertos aspectos sobre la topología de las celdas y los efectos de que condicionan que ciertas celdas tengan mayor tamaño. Dichas relaciones cuantifican el hecho de que una celda mayor que la media está rodeada de celdas más pequeñas que la media. La diferencia de presión entre celdas está relacionada con su diferencia de tamaños, y es precisamente esta presión la causa de que ciertas celdas crezcan a expensas de las vecinas, forzando la difusión del gas a través sus paredes.

d) Densidad relativa.

Se puede calcular este parámetro, medible macroscópicamente, partiendo de las características microscópicas de la estructura. Así para un "honeycomb" si l es la longitud de las aristas y t es el espesor de dichas aristas, y se verifica que t es mucho menor que l (baja densidad relativa), Se puede demostrar que[61]:

$$\frac{\rho}{\rho_s} = C_1 \frac{t}{l} \tag{2.16}$$

Mientras que para una espuma de celda abierta con aristas de longitud l y espesor t se tiene:

$$\frac{\rho}{\rho_s} = C_2\left(\frac{t}{l}\right)^2 \tag{2.17}$$

y para una espuma de celda cerrada con caras de arista l y espesor uniforme de las paredes de las celdas t la expresión para la densidad relativa es:

$$\frac{\rho}{\rho_s} = C_3\frac{t}{l} \tag{2.18}$$

donde C_1, C_2 y C_3 son constantes que dependen de los detalles de la estructura celular. Para la mayor parte de los casos las expresiones anteriores son suficientes cuando la densidad relativa es baja, y de hecho, son las expresiones que habitualmente se utilizan tanto en modelos teóricos, como en la estimación de los espesores de las caras de una celda[61]. Cuando dicha densidad relativa es alta, estas ecuaciones sobrestiman dicha magnitud debido a que los vértices de las espumas de celda abierta y los vértices y aristas de las de celda cerrada se han contado dos veces. El siguiente orden de aproximación conduce a los siguientes resultados.

Para un honeycomb

$$\frac{\rho}{\rho_s} = C_1\frac{t}{l}\left(1 - D_1\frac{t}{l}\right) \tag{2.19}$$

Para una espuma de celda abierta

$$\frac{\rho}{\rho_s} = C_2\left(\frac{t}{l}\right)^2\left(1 - D_2\left(\frac{t}{l}\right)\right) \tag{2.20}$$

Y para un material de celda cerrada

$$\frac{\rho}{\rho_s} = C_3\frac{t}{l}\left(1 - D_3\frac{t}{l}\left(1 - D_4\frac{t}{l}\right)\right) \tag{2.21}$$

Las correcciones D_1, D_2, D_3 y D_4 pueden evaluarse para cada tipo de celda. En la tabla 2.II se presentan las expresiones exactas para algunas de las configuraciones que llenan el espacio en dos y tres dimensiones.

Tipo de celda	Densidad Relativa
"Honeycomb" hexágonos regulares **Z_e=3, n=6**	$\frac{\rho}{\rho_s} = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{t}{l}\left(1 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\frac{t}{l}\right)$
"Honeycomb" , cuadrados regulares **Z_e=4, n=4 o Z_e=3, n=6**	$\frac{\rho}{\rho_s} = 2\frac{t}{l}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{t}{l}\right)$
Tres dimensiones, celda abierta, Prismas cúbicos; AN=h/l **Z_e=6, Z_f=4, $\bar{n}$=4, $\bar{f}$=6**	$\frac{\rho}{\rho_s} = \left(\frac{t}{l}\right)^2\left(1 + \frac{2}{AN}\right)$
Tres dimensiones celda abierta, Primas hexagonales; AN=h/l **Z_e=5, Z_f=3.6, $\bar{n}$=4.5, $\bar{f}$=8**	$\frac{\rho}{\rho_s} = \frac{4}{3\sqrt{3}}\left(\frac{t}{l}\right)^2\left(1 + \frac{3}{2AN}\right)$
Tres dimensiones celda abierta, Dodecaedros rómbicos **Z_e=5.33, Z_f=3, $\bar{n}$=4, $\bar{f}$=12**	$\frac{\rho}{\rho_s} = 2.87\frac{t^2}{l^2}$
Tres dimensiones, celda abierta, Tetrakaikaedro **Z_e=4, Z_f=3, $\bar{n}$=5.14, $\bar{f}$=14**	$\frac{\rho}{\rho_s} = 1.06\frac{t^2}{l^2}$
Tres dimensiones, celda cerrada, Prismas cúbicos; AN=h/l **Z_e=6, Z_f=4, $\bar{n}$=4, $\bar{f}$=6**	$\frac{\rho}{\rho_s} = 2\frac{t}{l}\left(1 + \frac{1}{2AN}\right)$
Tres dimensiones celda cerrada, primas hexagonales; AN=h/l **Z_e=5, Z_f=3.6, $\bar{n}$=4.5, $\bar{f}$=8**	$\frac{\rho}{\rho_s} = \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{t}{l}\left(1 + \frac{\sqrt{3}}{2AN}\right)$
Tres dimensiones celda cerrada, Dodecaedros rómbicos **Z_e=5.33, Z_f=3, $\bar{n}$=4, $\bar{f}$=12**	$\frac{\rho}{\rho_s} = 1.90\frac{t}{l}$
Tres dimensiones, celda cerrada, Tetrakaicaedro **Z_e=4, Z_f=3, $\bar{n}$=5.14, $\bar{f}$=14**	$\frac{\rho}{\rho_s} = 1.18\frac{t}{l}$

Tabla 2.II. Ecuaciones para la densidad relativa de diferentes estructuras celulares. t =espesor de las paredes y aristas de los poros, l = longitud de la base en prismas o longitud de las aristas en otras celdas, h = altura en prismas (h>l, AN>1). Expresiones deducidas en el límite t<<l.

Las correcciones anteriores habitualmente están enmascaradas por los errores experimentales o bien por correcciones de otras fuentes que deben tenerse en cuenta. Una de ellas es la fracción de volumen de sólido contenido en las aristas f_s . En muchas espumas de celda cerrada el sólido no está uniformemente repartido en las caras de las celdas; de hecho, en muchos casos, la mayor parte del sólido se encuentra en las aristas de

las celdas, por lo que a pesar de tener una estructura de celda cerrada, en ciertas propiedades el material se comporta como si tuviese celda abierta.

e) Parámetros experimentales que caracterizan la estructura celular.

La información acerca de la estructura del material se suele obtener mediante microscopía óptica y / o electrónica. Algunos de las magnitudes básicas que se pueden medir son las siguientes.

"Honeycombs"

La conectividad de las aristas (Z_e) se obtienen fácilmente de las micrografías. A partir de este dato se puede calcular el número de aristas por celda a partir de la ley de Euler, lo que permite definir en promedio la forma de las celdas. Si la celdas están estiradas en una dirección, o tienen un mayor espesor en una determinada orientación, o tienen un eje que es mayor que los otros dos, entonces las propiedades del material van a ser anisótropas. Para dar cuenta de esto se suelen medir el tamaño de celda en las direcciones donde éste es mayor y menor (capítulo 4). También es importante determinar la distribución de tamaños de celda, estadística que estima la homogeneidad de la estructura celular.

Espumas

La primera distinción que se debe hacer es si el material tiene celdas abiertas o cerradas. La conectividad de las aristas (Z_c que usualmente es 4) y la conectividad de las caras (Z_f usualmente 3), junto con el valor medio de aristas por cara permiten determinar, utilizando la ley de Euler, el número de caras por celda. Los espesores de las aristas y de las paredes de celda, así como la fracción de sólido en las aristas pueden estimarse a partir de la medida de los áreas relativos de las aristas y caras en una sección plana. Para obtener información acerca de la anisotropía de la muestra se recurre a caracterizar las dimensiones de celda en las direcciones principales y los cocientes entre ellas. La dispersión de tamaños de celda es también un parámetro importante, que debe medirse para tener así una valoración de la homogeneidad de la estructura celular. Las

definiciones concretas que se utilizan para esta caracterización se encuentran en esta memoria en los capítulos cuarto y quinto.

2.8. POLÍMEROS BASE.

2.8.1. POLIETILENO (PE).

Existe una abundantes información sobre esta poliolefina[62,63,64,65]. En este apartado nos limitaremos a mostrar algunas características, y con ellas un lenguaje que utilizaremos en los siguientes apartados.

La estructura básica del polietileno (PE) es la cadena $-[CH_2 — CH_2]_n-$. Este material es, en la actualidad con un amplio margen, el plástico con un mayor volumen de consumo. Fue descubierto en 1939 en las Imperial Chemical Industries, y hoy en día existen una importante variedad de grados comerciales, aunque todos ellos comparten interesantes propiedades como son su bajo precio, el ser químicamente inertes, el tener buenas propiedades eléctricas y el ser fáciles de procesar.

El polietileno es un material cristalino como consecuencia de su regularidad estructural. La estructura de todos los polietilenos comerciales responde al modelo de lamelas o laminillas cristalinas separadas por una interfase y una zona amorfa. Como consecuencia de efectos estructurales (ramificación), peso molecular, historia térmica impuesta al sistema, y posible orientación, la cristalinidad total del material varia. Es también conocido, que cuando el grado de cristalinidad decrece el punto de fusión T_m también decrece desde un máximo de 135ºC hasta un mínimo de unos 110ºC. Su baja temperatura de transición vítrea (≈-110ºC) hace que estos materiales mantengan sus propiedades mecánicas (incluyendo la flexibilidad y resistencia al impacto) a temperaturas relativamente bajas.

Los aditivos más importantes utilizados en los materiales comerciales son los antioxidantes y absorbedores ultravioleta, cuya finalidad es evitar la degradación oxidativa y la fotodegradación. Entre los primeros cabe citar aminas secundarias y fenoles. Como absorbedores U.V se utilizan azoderivados, benzo-fenonas, esteres salicílicos, azotriazoles, etc. Por otra parte la pigmentación puede realizarse con pigmentos orgánicos e inorgánicos.

Existen multitud de grados de polietileno, cuyas diferencias se deben a las variaciones del grado de ramificación de cadenas cortas y largas, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la densidad y consecuentemente la cristalinidad. Tres de los tipos principales, que además aparecen en los productos utilizados en nuestra investigación responden a las siguientes características.

Polietileno de baja densidad (LDPE)

El primer método de producción del polietileno incluye altas presiones y da lugar a un polímero altamente ramificado. Por cada 1000 átomos de carbono aparecen entre 8 y 35 ramificaciones, algunas de las cuales exceden 10 átomos de carbono de longitud. Una característica, consecuencia de lo anterior, es que este material presenta una relativamente baja cristalinidad (40-50%) y densidad. Es por esto un plástico flexible con una densidad comprendida entre los 910 y 930 kg/m^3.

Polietileno de alta densidad (HDPE)

Otro método de polimerización que se desarrolló posteriormente (1953) y que requiere menores presiones que el anterior y una catálisis especial da lugar a un polímero mucho menos ramificado. Por cada 1000 átomos de carbono aparecen menos de 5 ramificaciones cortas. Consecuentemente este polímero, más rígido que el LDPE, tiene una mayor cristalinidad (70-90%), estando su densidad comprendida entre valores de 940 y 965 kg/m^3.

Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Nueva línea de polietileno que se obtiene por copolimerización a bajas presiones del etileno con diferentes cantidades de α-olefinas (buteno, hexeno, octeno). El polímero tiene ramificaciones cortas uniformes junto con una cadena principal casi lineal. Esto da lugar a un producto casi lineal sin largas ramificaciones, y que además tiene baja densidad (890-930 kg/m^3). Desde el punto de vista de sus propiedades se caracteriza porque cuando se compara con el polietileno convencional de la misma densidad e índice de fluidez, en

aplicaciones como películas, o productos flexibles, presenta mejor resistencias al impacto y al rasgado.

A modo de ejemplo incluimos la tabla 2.III donde se resumen valores orientativos de las diferentes propiedades de los tres tipos fundamentales de polietilenos.

Dadas las características y propiedades físicas de este polímero, así como la variedad de métodos por los que puede ser procesado (moldeo por extrusión, inyección, compresión, calandrado, soplado, espumado, etc.), se comprende el enorme número de aplicaciones de este material en los más diversos campos de la técnica y de la vida diaria.

	LDPE	**LLDPE**	**HDPE**
Indice de fluidez (g/10 min)	0.2-70	0.2-50	0.01-80
Densidad (kg/m^3)	910-930	890-930	940-970
Ramificaciones cortas /1000C	15-25	15-25	0-5
Ramificaciones largas/cadena polímero (longitud 200-300C)	3-7	0	0
Módulo de elasticidad (MPa)	250	200	900
Resistencia a la tracción (Mpa)	10	21	28
Energía de impacto sin entalla (KJ/m^2)	70	70	190
Energía de impacto con entalla (KJ/m^2)	60	60	5

Tabla 2.III. Características básicas de los distintos tipos de polietilenos.

2.8.2. POLIPROPILENO (PP).

La estructura básica del polipropileno es la cadena

$$-[CH_2—\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H]_n-$$

Este material es un de los cuatro plásticos con mayor volumen de consumo y es, en muchos aspectos, similar al polietileno de media o alta densidad, aunque su mayor temperatura de fusión 175ºC, le confiere una mayor resistencia térmica, que permite por ejemplo su esterilización por calentamiento. Según la técnica de polimerización empleada se pueden obtener de tres tipos de PP: el PP isotáctico, el PP sindotáctico y el PP atáctico.

Las propiedades del PP están controladas por los mismo factores que en el caso del PE, es decir el peso y la distribución de pesos moleculares, la proporción de material cristalino, el grado de orientación y además, en el caso del PP, por el tipo y grado de tacticidad. Puesto que el único que posee interés comercial es el PP isotáctico (iPP), en lo que sigue nos referiremos a él con exclusividad.

Aunque el iPP es muy similar al PE de alta densidad, difiere de este último en algunos aspectos entre los que cabe destacar[62]. a)tiene menor densidad (930kg/m^3), b) tiene mayor temperatura de reblandecimiento y por lo tanto una temperatura más alta de utilización. Así por ejemplo, artículos de PP pueden ser sometidos, sin daño apreciable, a temperaturas superiores a 135ºC durante periodos del orden de mil horas en condiciones de humedad o secas, c) el PP parece estar libre de problemas relacionados con el agrietamiento debido a las tensiones creadas por las condiciones ambientales, d) tiene un punto de fragilidad (temperatura de transición vítrea más alto), e) es más susceptible a la oxidación.

Desde el punto de vista químico otra importante diferencia con el PE en su reactividad[62], que es diferente debido a la presencia de átomos de carbono terciarios que en forma alternante se encuentran en el esqueleto de la cadena. Por ejemplo, a altas temperaturas, mientras que el PE se entrecruza por oxidación, el PP se degrada para formar productos de bajo peso molecular. Efectos similares se observan cuando ambos polímeros se irradian con partículas de alta energía o cuando se calienta con peróxidos (condiciones en las que el PE se entrecruza).

Las propiedades mecánicas del PP son las de un material relativamente rígido y tenaz. Su resistencia a la fluencia es particularmente buena comparada con la del PE. Sin embargo, los homopolímeros tienden a ser frágiles a bajas temperaturas, lo que se debe a la relativamente alta temperatura de transición vítrea ($T_g \approx -20$ºC). Un número de modificaciones se pueden llevar a cabo para modificar la tenacidad del material, en

particular su copolimerización con etileno, o su mezclado con pequeñas cantidades del copolímero de etileno propileno.

Los tipos comerciales de PP pueden mezclarse con ciertos aditivos. Los más importantes son: pigmentos, negro de humo, talco, carbonato cálcico, fibra de vidrio, cauchos, antioxidantes, agentes nucleantes, etc.

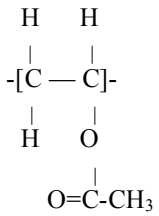
El PP en general puede procesarse con métodos similares a aquellos que se utilizan con los polietilenos, particularmente con los de alta densidad. Las principales diferencias a considerar en estas operaciones son el menos calor específico y la mayor sensibilidad a la velocidad de cizalla. La contracción en el moldeado es mayor que la del polietileno pero menor que la del poliestireno. La mayoría de las operaciones de procesado requieren temperaturas en el intervalo de 210 a 250ºC. Debido a la tendencia del polímero a oxidarse los tiempos de calentamiento deben restringirse al mínimo.

Las propiedades de este material pueden ser modificadas, mediante diferentes métodos, de tal forma que cumplan con los requerimientos de un buen número de aplicaciones. Estos métodos incluyen la copolimerizacíon, el mezclado con otros polímeros, la adición de cargas y refuerzos, etc[62].

El PP es un material de aplicación general, que se ha revelado en los últimos años como alternativa a otros materiales en numerosas aplicaciones. En la actualidad se puede encontrar con multitud de grados como material compuesto, copolímero o modificado mediante aditivos. En muchos casos sus aplicaciones coinciden con las del HDPE, aunque presenta algunas ventajas sobre este. Entre las aplicaciones más típicas tenemos: utensilios domésticos y sanitarios, embalajes, etc. y por otra parte un campo en el que este material es muy interesante es la industria del automóvil, en donde se están utilizando diferentes tipos de PP cargado para parachoques, guardabarros, salpicaderos, filtros de aire, etc.

2.8.3. COPOLÍMEOS DE ETILENO Y ACETATO DE VINILO (EVA).

La unidad repetida de acetato de vinilo (VA) tiene la siguiente estructura:



La incorporación dicha unidad en las cadenas de polietileno tiene algunos efectos interesantes. La reducción de la regularidad de la cadena hace que disminuya considerablemente la cristalinidad, el punto de fusión del material y en consecuencia su rigidez[62, 64]. A medida que aumenta el contenido de VA disminuye la cristalinidad hasta que para un 40% de este monómero el sistema deja de ser cristalino. La mayor parte de los polímeros comerciales contienen entre un 7 y un 50% del comonómero y son flexibles, con módulos elásticos 3 o 4 veces más pequeños que los del PE; presentan además una mayor resistencia al impacto y un excelente comportamiento a bajas temperaturas. El carácter polar de las unidades de acetato de vinilo también cambia las propiedades superficiales y como barrera, dando lugar, por ejemplo, a películas con una mayor permeabilidad al vapor de agua, resistencia al petróleo y a aceites, etc.

Existen en la actualidad un amplio rango de materiales EVA con diferentes contenidos de VA. Estos materiales se utilizan en aplicaciones en las que se necesita la flexibilidad, resilencia, claridad y tenacidad así como buenas propiedades a bajas temperaturas. Los principales mercados son el embasado de productos alimenticios y médicos, la formación de películas y la de productos moldeados o extruidos flexibles[62,64].

2.8.4. COPLÍMEROS DE ETILENO Y PROPILENO (EPR).

Mientras que tanto el polietileno como el polipropileno son materiales semicristalinos, los copolímeros aleatorios de etileno y propileno son amorfos, y debido a que tienen una baja temperatura de transición vítrea, intermedia entre la de los dos constituyentes (PE, $T_g \approx$-110ºC) (PP, $T_g \approx$-20ºC), se comportan como cauchos a temperatura ambiente[64]. El porcentaje de unidades repetidas de etileno y propileno es uno de los factores que determinan las propiedades del copolímero.

Estos materiales, que habitualmente se denominan EPR, son insaturados, resistentes al ozono y a la acción del ambiente y presentan además una buena resistencia térmica. También tienen buenas propiedades eléctricas y sus limitaciones se asocian a una baja resistencia a aceites y combustibles, pobre adhesión a muchos substratos o refuerzos y a una baja compatibilidad con otros cauchos. La incorporación de un tercer monómero que contiene insaturaciones (dieno), que permite la vulcanización convencional, da lugar a los cauchos EPDM. Estos últimos materiales, mantienen tanto la buena resistencia contra el ozono y el ambiente como la buena resistencia térmica de los cauchos EPR.

Las principales aplicaciones de los cauchos de etileno y propileno se encuentran en los exteriores de automóviles y construcciones, tanto en forma sólida como celular, en sellos contra agua, aislantes en cables, mangueras, etc. Además, se utiliza en mezclas para mejorar la resistencia al ambiente de otros cauchos o para mejorar la resistencia al impacto del polipropileno a baja temperatura.

2.8.5. COPOLÍMEROS DE POLISOPRENO Y POLIESTIRENO (VS).

La estructura molecular del copolímero VS, basado en unidades repetidas de polisopreno y poliestireno, se representa esquemáticamente en la figura 2.15.

Este material es un caucho termoplástico cuyas principales características son:

- Tiene una buena afinidad con las poliolefinas.
- Se puede utilizar para espumado.
- Tiene su temperatura de transición vítrea próxima a la temperatura ambiente, por lo que tiene una alta capacidad para absorber vibraciones a dicha temperatura.

Este tipo de materiales mezclados con PP, PE, PS, etc. tanto en forma sólida como celular tienen aplicaciones en distintos campos, entre los que destacan aplicaciones como: fabricación de accesorios deportivos, materiales de construcción, electrodomésticos, automoción.

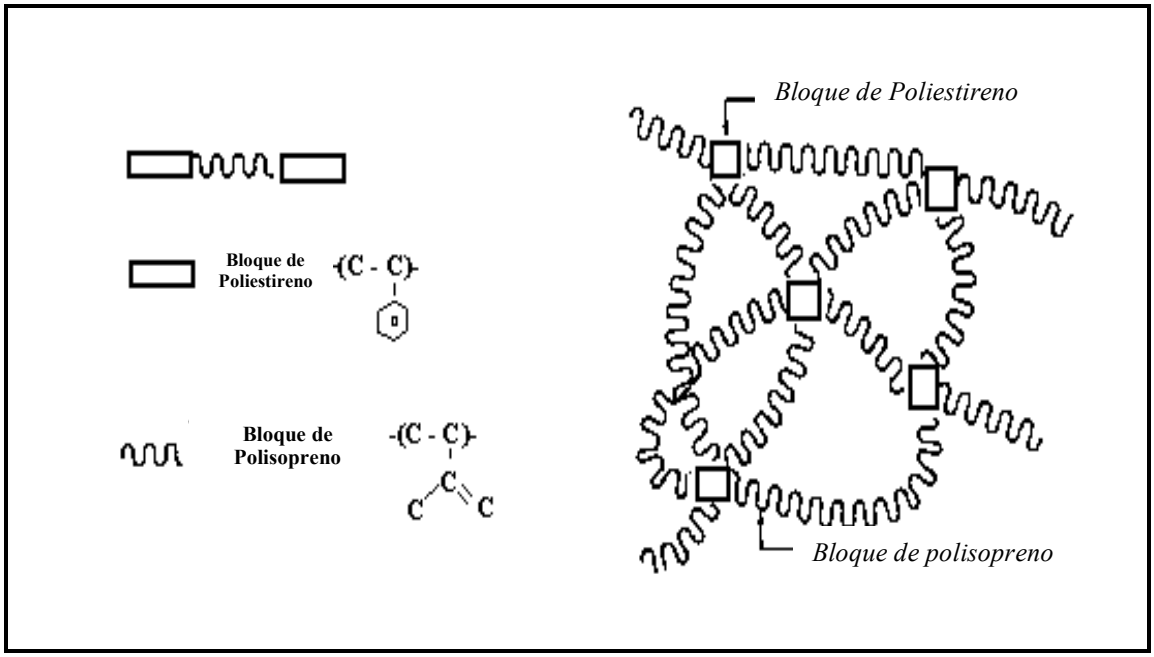


Figura 2.15. Estructura molecular del copolímero VS

[1] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 1, 1988.

[2] Cunningham, A., Hilyard, N.C., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A, (Ed.), Chapman and Hall, London, p.1, 1994.

[3] Lacosta Berna, J.M, *Revista de Plásticos Modernos*, **435**, 289, 1992.

[4] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 5, 1988.

[5] Glicksman, L. R., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C. and Cunningham, A.C. , (ed), Chapman and Hall, London, p.104, 1994.

[6] Zangh, J. and Ahsby, M. F., in *"Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials"*. Sieradzki, J., Green, D. J and Gibson, L. J., eds., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., Vol 207., Boston, 1991.

[7] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 202, 1988.

[8] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 212, 1988.

[9] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 241, 1988.

[10] Sperling, L.H., in *"Sound and Vibration Damping with Polymers"*, Corsaro, R.D. and Sperling, L.H., (ed), American Chemical Society, 1990.

[11] Jarzynski, J., in *"Sound and Vibration Damping with Polymers"*, Corsaro, R.D. and Sperling, L.H., (ed), American Chemical Society, 1990.

[12] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 7, 1988.

[13] Hilyard, N.C., Lee W.L, Cunningham, A. "*Energy Dissipation in Polyurethane Cushion Foams and its Role in Dynamic Ride Confort*", Buist J. M. ed.*, Proceedings of the International Conference on Cellular Polymers*, Rapra Technology LTD , London, U.K., 1991.

[14] Cops, A., Laurikis, W, *Archives of Acoustics*, **18**, 209, 1993.

[15] Soto, P. F., Herraez, M., Gonzalez, A., Saja de J.A, *Polymer Testing*, **13**, 77, 1994.

[16] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 8, 1988.

[17] Phillips, J. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 527, 1995.

[18] Vishu, S., *"Handbook of Plastics Testing Technology"*, John Wiley and Sons Inc., New York, p. 290, 1984.

[19] Hedrick, J., Labadie, J., Russel, T., Hofer, D., Wakharker V., *Polymer*, **34**, 4717, 1993.

[20] Suh, K. W., Skochdopole, R. E., in *"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"*, ed. Bikales M. K., Vol 3, Wiley, p. 82, 1980.

[21] Artavia, L.D., Macosko, C. W., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C. and Cunningham A.C. , (ed), Chapman and Hall, London, 1994

[22] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 5, 1988.

[23] Cunningham, A., Hilyard, N.C., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A.,(Ed.), Chapman and Hall, London, p.2, 1994.

[24] Eaves, D. E., *Cellular Polymers*, **7**, 297, 1988.

[25] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 57, 1988.

[26] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 219, 1988.

[27] Chodak, Y., *Makromol. Chem*., **192,** 2791, 1991.

[28] Kemmotsu, T., Okada, M., *Radiat. Ohys. Chem*., **42**, 97, 1993.

[29] Sujit, K., Chaki, T., Khastgir, D. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **238**, 105, 1996.

[30] Mateev, M. and Karageorgiev, S., *Radiat. Phys. Chem*., **48**, 443, 1996.

[31] Mateev, M. and Karageorgiev, S. and Atanasova, B., *Radiat. Phys. Chem*., **48**, 437, 1996.

[32] Bhateja, K. S., *J. Macomol. Sci.-Phys*., **22**, 159, 1983.

[33] Bhateja, K. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 861, 1983.

[34] Bhateja, K. S., *J. Macomol. Sci.-Phys*., **21**, 523, 1983.

[35] Hoogendoorn, C. J., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C. and Cunningham, A.C. , (ed), Chapman and Hall, London, 1994.

[36] Biesmans, G., De Vos, R., Rosbotham, I. D., *Cellular Polymers*, **13**, 292, 1994.

[37] Biesmans, G., De Vos, R., Rosbotham, I. D., *Journal of Cellular Plastics*, 30, 539, 1994.

[38] Lasman, H.R., "*Blowing Agents", Encyclopedia of Polymer Science and Technology*[a], John Wiley and Sons Inc., New York, 1965.

[39] Shisheaz, M.R. and Hornsby, P.R., *Cellular Polymers*, **12**, 275, 1993.

[40] Rubens, L.C. et al., US Patent 3067147

[41] Cooper, A., Brittish Patent, 899389.

[42] Naonori, S., Masaya, T., *Japan Plastics Age*, **40**, 37, 1972.

[43] Hooke, R.E., *"Micrographia"*, The Royal Society, London, p.112, 1664.

[44] Kelvin, L. *Phil. Mag.*, **24**, 503, 1887.

[45] Darwin, C., *"Origen of Species"*, 6th edn, p. 99, 1852.

[46] Cowin, S. C. *Journal of Materials Science*, **26**, 5155, 1991.

[47] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 182, 1988.

[48] Rivier, N., *Phil. Mag.*, **47**, 545, 1983.

[49] Rivier N., *Phil. Mag.*, **52**, 795, 1985.

[50] Weaire, D. in *"Topological Disorder in Condensed Matter"*, de. Nimomiya, T. and Yonezawa, F., Springer-Verlag, Berlin, 1983.

[51] Weaire, D. and Rivier, N., *Contemp. Phys.*, **25**, 59, 1984.

[52] Ferro, A. C. and Fortes, M.A., *Z. Kristallographie*, **173**, 41, 1985.

[53] Rosa, M. E. and Fortes, M.A., *Acta Cryst.*, **A42**, 282, 1986.

[54] Fortes, M.A., *J. Mater. Sci.*, **21**, 2509, 1986.

[55] Fortes, M.A., *Acta Metall.*, **34**, 1617, 1986.

[56] Rivier, N., *J. Physique*, **43**, 39, 1982.

[57] Aboav, D. A., *Metallography*, **3**, 383, 1970.

[58] Aboav, D. A., *Metallography*, **13**, 43, 1980.

[59] Weaire, D., *Metallography*, **13**, 43, 1974.

[60] Lewis, F.T., *Amer. J. Bot.,* **30**, 766, 1943.

[61] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 30, 1988.

[62] Gomez Fatou, J.M.*," Polímeros de Adición*" en *Anuario de plásticos*, 1985.

[63] Amo Fernández del Amo B., *Revista de Plásticos Modernos*, **467**, 439, 1995.

[64] Charrier, J.M., *"Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers, and Composites",*Oxford University Press, p. 63, 1990.

[65] Mathot, V. M. F., in *"New Advances in Polyolefins"*, Chung, T. C. (ed), Proceedings of an ACS syposium on New Advances in Polyolefins Polymers, Plenum Press, New York, 1993.

CAPÍTULO 3

MATERIALES

3.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo incluimos los detalles fundamentales del procesado de los materiales objeto de esta investigación, así como las características más significativas del producto final (composición química y densidad). También se relaciona la nomenclatura utilizada para su identificación. Un detalle importante a destacar es que todos los materiales objeto de esta investigación son de origen industrial, por lo que su formulación inicial así como algunos detalles del procesado son confidenciales y no nos han sido facilitados.

3.2. PROCESADO.

Como ya avanzamos en el capítulo 2, los materiales que hemos estudiado fueron espumados mediante los procesos que denominábamos "proceso semicontinuo, entrecruzado por irradiación" y algunos de ellos mediante el "proceso de moldeo por compresión". De acuerdo con esta clasificación vamos a distinguir tres tipos de materiales que denominaremos con sus nombres comerciales: "ALVEOLIT o materiales T", "ALVEOLEN o materiales N", "ALVEOLUX o materiales X". Los dos primeros (N y T) se espumaron en un proceso semicontinuo, en el que el entrecruzado se realizó por irradiación, mientras que los materiales de tipo X, se espumaron en un proceso de moldeo por compresión.

En esta investigación nos hemos centrado principalmente en los materiales ALVEOLEN y ALVEOLIT, en primer lugar porque son los compuestos de mayor interés comercial para la empresa que los produce, y en segundo lugar porque debido a su estructura, que como veremos se caracteriza por su anisotropía, son muy interesantes desde un punto de vista científico. También incluimos, aunque en menor medida, resultados acerca de materiales de tipo ALVEOLUX. En principio son espumas con menor interés comercial, pero para nosotros han sido interesantes en algunos puntos concretos de nuestro trabajo ya que debido a su estructura más sencilla (prácticamente isótropa), presentan un comportamiento físico más accesible desde el punto de vista de la interpretación de sus propiedades.

3.2.1. PROCESADO DE LAS ESPUMAS ALVEOLIT y ALVEOLEN.

Un diagrama del proceso de fabriación de estos dos tipos de materiales se muestra en la figura 3.1. Como puede apreciarse en este esquema, existen tres etapas claramente diferenciadas: el mezclado y posterior extrusión de las materias primas para dar lugar a una plancha sólida, el entrecruzamiento molecular de esta plancha mediante irradiación y finalmente la creación de la estructura celular. Las dos primeras partes del procesado son comunes para las espumas Alveolit y Alveolen, diferenciándose ambos procesos en la parte en la que se expande el producto.

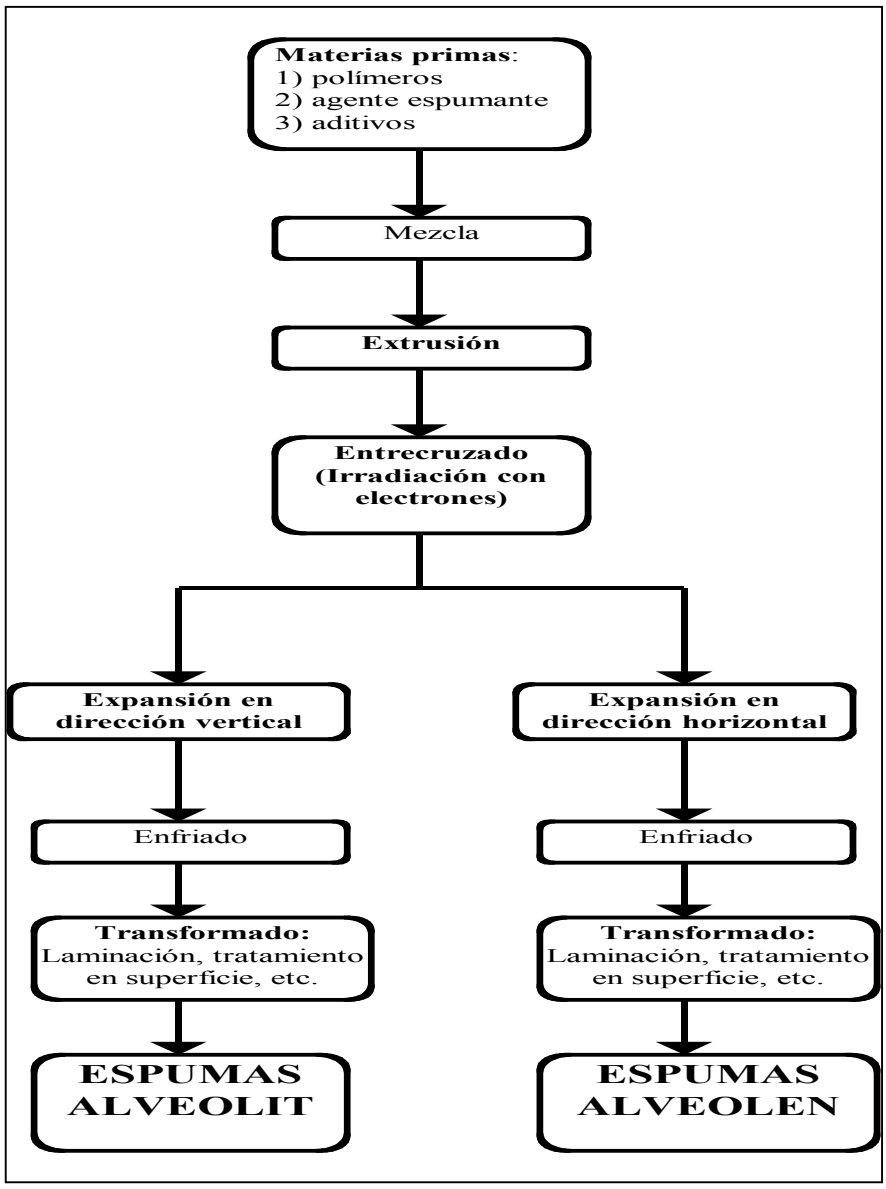


Figura 3.1. Esquema de los procesos de espumado de las muestras ALVEOLIT y ALVEOLEN.

a) Mezclado y extrusión de las materias primas (muestras Alveolit y Alveolen).

En esta etapa de mezclado las materias primas utilizadas son básicamente: el polímero o mezcla de polímeros, componentes fundamental de la espuma resultante, el agente espumante (azocarbonamida), los pigmentos y algunos aditivos.

El porcentaje de agente espumante incluido en la mezcla inicial depende del grado de expansión que se desea obtener en la espuma (este valor varía en nuestras muestras entre 16 partes por cada 100 de polímero para las espumas de menor densidad, hasta las 2 partes por cada 100 de polímero para las espumas de mayor densidad)[1]. Por otro lado, y debido a que en este tipo de procesos el entrecruzamiento y la expansión se realizan por separado la distribución de tamaños de partícula para el agente espumante, aspecto que resulta fundamental en los procesos semicontinuos en los que el entrecruzamiento se realiza mediante la utilización de peróxidos, no es un parámetro sobre el que existan restricciones especiales[2].

Los pigmentos utilizados son compuestos inorgánicos de cadmio, cromo, plomo, mercurio, etc. En ningún caso la cantidad total utilizada excede las 100 partes por millón (0.01%)[3] y su influencia en las propiedades físicas es despreciable.

Por último los aditivos que se incluyen en la formulación inicial, son productos químicos cuya formulación depende de la aplicación final del material; así se pueden encontrar compuestos ignífugos, estabilizadores frente a la radiación ultravioleta, etc[3].

El proceso de extrusión da lugar a planchas sólidas de diferente anchura y espesor, según sea el grado de expansión y espesor final de la espuma deseada. Así, para conseguir espumas de diferente espesor, pero con la misma densidad, se utilizan planchas sólidas con el mismo contenido relativo de agente espumante pero con diferentes espesores y anchuras iniciales. La relación de espesores entre la plancha inicial (antes de la expansión) y la final (tras la expansión) es la misma para ambas muestras.

Las temperaturas en rodillos oscilan entre los 130 y 145ºC. Estas temperaturas confieren a la mezcla la fluidez necesaria para su procesado, y además facilitan la adecuada dispersión de la azocarbonamida sin una predescomposición de la misma[2].

b) Entrecruzamiento mediante irradiación electrónica (Alveolit y Alveolen).

El entrecruzamiento (crosslinking) consiste en generar una red tridimensional, mediante la unión de las macromoléculas; en nuestro caso, a través de la formación de enlaces covalentes. Existe abundante bibliografía sobre este proceso, que esencialmente los autores dividen en dos fases [4,5,6,7,8,9,10,11]. En la primera se generan radicales libres en las cadenas poliméricas mediante la extracción forzada de átomos de hidrógeno, en la segunda fase parte los radicales formados se unen para dar lugar a la red tridimensional.

Algunos de los polímeros que pueden entrecruzarse por irradiación utilizando una dosis apropiada son: el polietileno, los copolímeros de etileno propileno, los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, el polibutadieno, el polifluoruro de vinilo, etc. Otros polímeros como por ejemplo el PVC, el polipropileno, las poliamidas, los poliesteres y los poliuretanos termoplásticos pueden también entrecruzarse por irradiación realizando una mezcla previa de dichos materiales con un pequeño porcentaje de un monómero polifuncional, o mediante el mezclado con un polímero que pueda ser entrecruzado fácilmente mediante irradiación.

c) Características del proceso de irradiación.

Los electrones se generan en un filamento caliente y se aceleran utilizando un campo eléctrico, en el que el parámetro fundamental es el voltaje al que se somete al haz electrónico. Dichos electrones se envían sobre la plancha sólida y en la interacción las partículas cargadas pierden su energía dando lugar a radicales libres.

Este proceso depende de dos parámetros fundamentales: la dosis recibida por la plancha y la penetración del haz electrónico, este último parámetro es proporcional al voltaje utilizado para acelerar los electrones y es inversamente proporcional a la densidad del material irradiado. Los efectos anteriores se muestran en la figura 3.2, en la cual la dosis recibida por el material se representa en función de la penetración (normalizada respecto a la densidad del material) para diferentes voltajes y para un material irradiado por una sola cara.

De las curvas anteriores se deduce que la dosis, y por lo tanto el grado de entrecruzamiento, no es uniforme a lo largo del espesor de la plancha. Para evitar este problema, que podría dar lugar a una estructura celular no uniforme, las planchas se irradian por ambas caras lo que da lugar a una dosis aproximadamente constante y

consecuentemente a un grado de entrecruzamiento aproximadamente constante a lo largo del espesor de las planchas[3].

La cantidad de energía que cada material absorbe depende de su sección eficaz y por ello es característica de cada material y del tipo de radiación utilzado. Por esta razón, la aceleración de los electrones y la cantidad de los mismos se debe seleccionar en función del tipo de material, del espesor y por supuesto del grado de entrecruzamiento deseado.

El grado de entrecruzamiento obtenido en este tipo de procesos industriales es del orden del 30-40%, dependiendo del material[3].

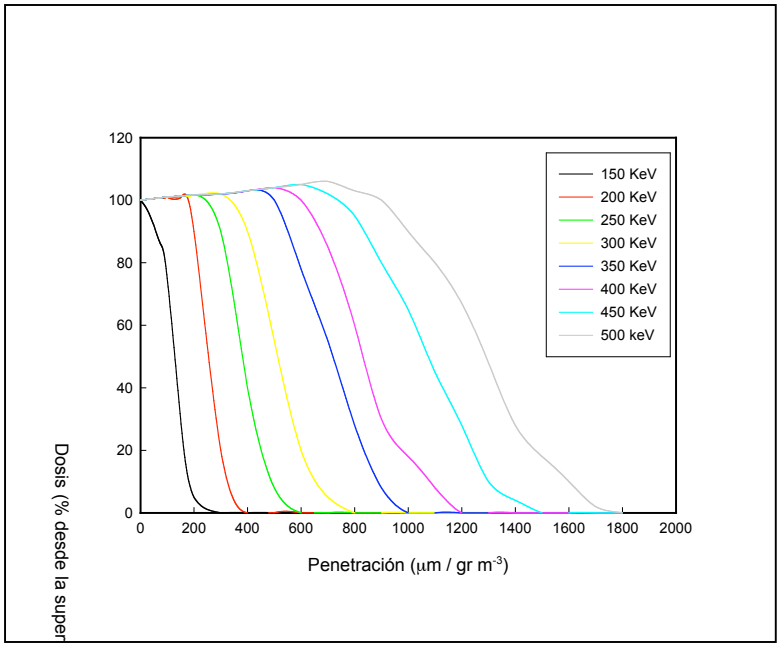


Figura 3.2. Dosis como función de la penatración (expresada ésta última en micras por unidad de densidad) para diferentes valores del voltaje utilizado para acelerar los electrones.

d) Expansión.

Una vez que la plancha ha sido entrecruzada se procede a su expansión. Para ello se la hace pasar por un horno a una temperatura por encima de la de activación del agente

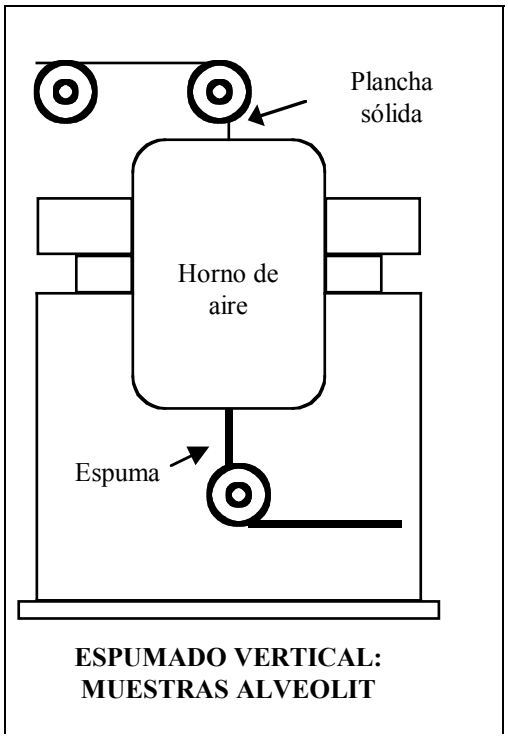
espumante (aproximadamente 175ºC). Los gases generados son principalmente nitrógeno y dióxido de carbono[3]. Dependiendo de la geometría con la que se lleva a cabo este proceso vamos a tener dos tipos de materiales.

1) ALVEOLIT, materiales T

El proceso se lleva a cabo mediante el paso de la plancha sólida por un horno de aire en la dirección vertical (figura 3.3), . Durante este proceso la plancha es estirada en la dirección de espumado, y ello va a dar lugar a un material con sus celdas alargadas en dicha dirección[12,13]. Tras el espumado, la plancha se enfría haciéndola pasar por una serie de rodillos refrigerados. La ventaja de este proceso es que se pueden obtener materiales de muy bajo espesor.

Mediante este técnica se pueden obtener materiales con densidades comprendidas entre los 25 y 250 kg/m^3 y espesores entre los 0.5 mm y los 8 mm.

El proceso industrial tiene asociadas unas tolerancias en densidad y espesor apreciables. La tolerancia media en densidades (medida de acuerdo con la norma ISO 845) es del orden del ±13%, mientras que la tolerancia media en espesores (medida siguiendo las indicaciones de la norma ISO 1926) es del 9%[3]. Estos valores son un indicativo de que las propiedades de dos planchas, realizadas en las mismas condiciones, y por lo tanto denominadas con siglas idénticas, pueden resultar bastantes diferentes. Por esto, en nuestra investigación, cada plancha debe ser analizada por separado. Este resultado, es común a prácticamente todas las técnicas de espumado.



ESPUMADO VERTICAL:
MUESTRAS ALVEOLIT

2) ALVEOLEN, materiales N.

En este caso el proceso de espumado se realiza mediante el paso de la plancha sólida entrecruzada, a través de un horno en la dirección horizontal (figura 3.4). La plancha se mueve en una cinta transportadora, y para que no toque ninguna superficie sólida se la hace flotar mediante un flujo de aire caliente. En este proceso la plancha es también estirada, lo que también tiende a generar celdas alargadas en la dirección de espumado[11,12]. Tras el espumado la plancha se enfría, haciéndola pasar por una serie de rodillos fríos. La ventaja de esta segunda técnica es que se pueden espumar materiales de elevado espesor (hasta 12 mm).

El rango de espumas Alveolen se extiende entre los 28 y 300 kg/m^3 para la densidad, y entre los 4 y 12 mm para los espesores.

Las tolerancias medias para la densidad y el espesor son de un 15% y un 9%[3] respectivamente, por lo que los mismos comentarios realizados en el apartado anterior, respecto al estudio a las propiedades de dos materiales realizados bajo las mismas condiciones, son aplicables a este tipo de proceso.

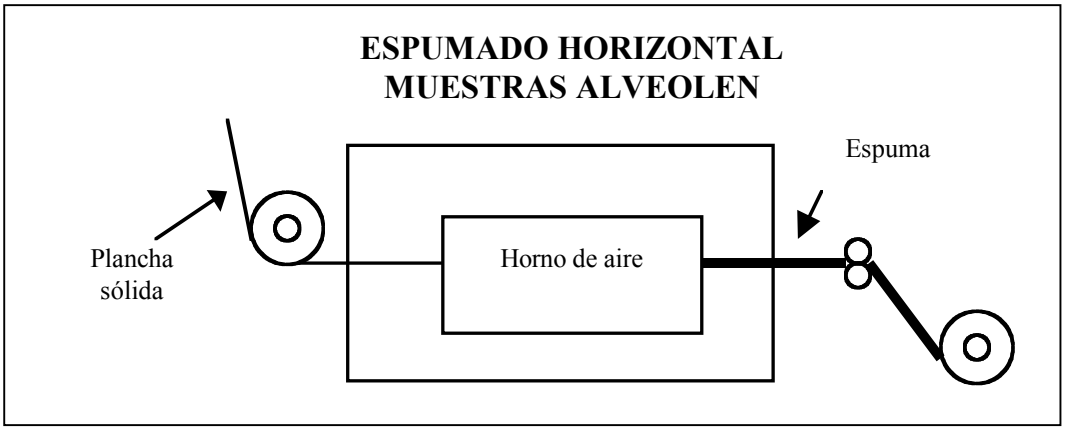


Figura 3.4.Geometría del espumado horizontal

e) Direcciones.

En las discusiones que se estableceran posteriormente es conveniente fijar, para cada tipo de material, tres direcciones que, en principio, no pueden considerarse

equivalentes. Éstas son, la dirección de espumado o dirección de la máquina (MD), la dirección transversal (TD) y la dirección del espesor (ED) (ver figura 3.5).

f) Transformación y almacenaje.

Dependiendo de las necesidades de producción y del tipo de material se obtienen planchas continuas con tamaños variables, que oscilan entre 1 y 2 m de anchura y entre 50 y 1000 m de longitud.

Inicialmente estas planchas se almacenan formando rollos, que posteriormente pueden ser tratados en superficie, para eliminar su rugosidad. Esto permite que estos materiales puedan ser utilizados en aplicaciones con adhesivos. En algunos casos y cuando se necesitan mayores espesores que los mencionados previamente se puede, mediante laminación, unir térmicamente varias planchas.

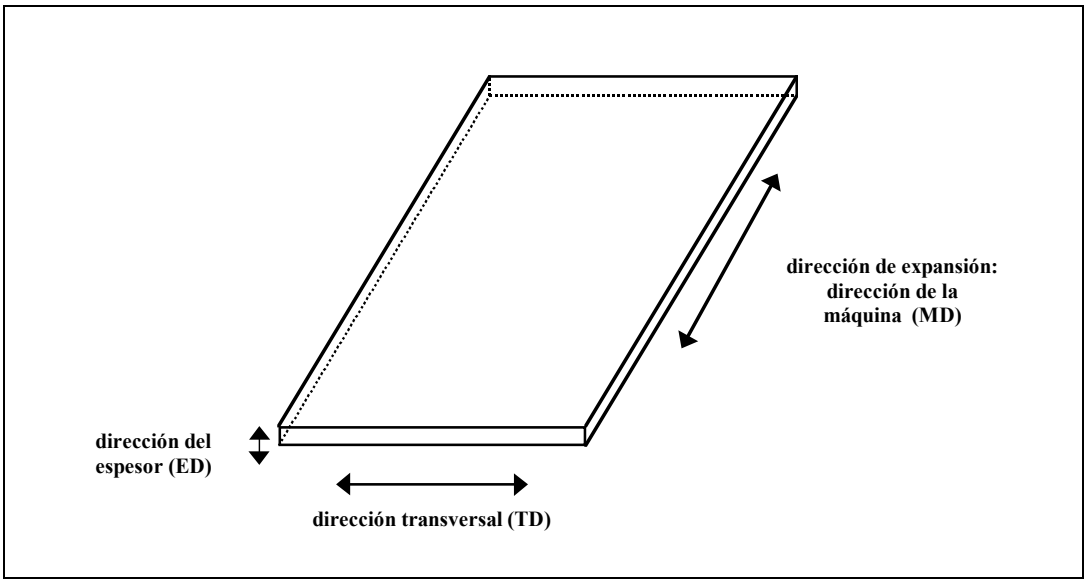


Figura 3.5. Direcciones principales en las planchas Alveolit y Alveolen.

3.2.2. PROCESADO DE LAS ESPUMAS ALVEOLUX.

Un diagrama del proceso se muestra en la figura 3.6. Como se observa éste consta de dos partes fundamentales bien diferenciadas. En primer lugar se realiza el mezclado de las materias primas en un molde cerrado a alta presión, y seguidamente se procede a la

expansión del material, que dependiendo de la densidad del producto final se realiza en uno o en dos pasos.

a) Mezclado de las materias primas.

Las materias primas utilizadas en estos materiales están constituidas por el polímero o mezcla de polímeros base, el agente de entrecruzamiento, el agente espumante, los pigmentos y algunos aditivos.

El polímero base utilizado es el polietileno de baja densidad (LDPE) que habitualmente se mezcla con el copolímero EVA. Las funciones de este último son[14]:

• Acelerar el proceso de entrecruzamiento.

• Aumentar la elasticidad en el fundido durante la expansión.

• Disminuir la rigidez del producto final.

El agente de entrecruzamiento utilizado debe presentar las siguientes características básicas[14].

• Debe tener un tiempo de vida medio corto para asegurar que el entrecruzamiento se produzca rápidamente.

• La temperatura de activación debe ser suficientemente alta para no producir el entrecruzamiento durante el mezclado inicial, pero no excesiva para reducir la temperatura de procesado.

Los materiales que se usan son el dicumyl peroxido**,** y el 2,5- dimetil- 2,5-di(t-butil peroxido) hexano, y la cantidad de agente utilizado depende lógicamente de la funcionalidad del polímero que se pretende entrecruzar y del nivel de entrecruzamiento deseado. Para los materiales ALVEOLUX dichos niveles de entrecruzamiento son del orden del 60-70%[3].

También, en este proceso, se utilizan materiales inorgánicos como el cadmio, cromo, plomo y mercurio y en ningún caso la cantidad total utilizada excede las 100 partes por millón (0.01%)[3]. Además, y dependiendo del uso final del producto en la formulación inicial, pueden estar presentes otros aditivos adicionales como por ejemplo retardantes de llama.

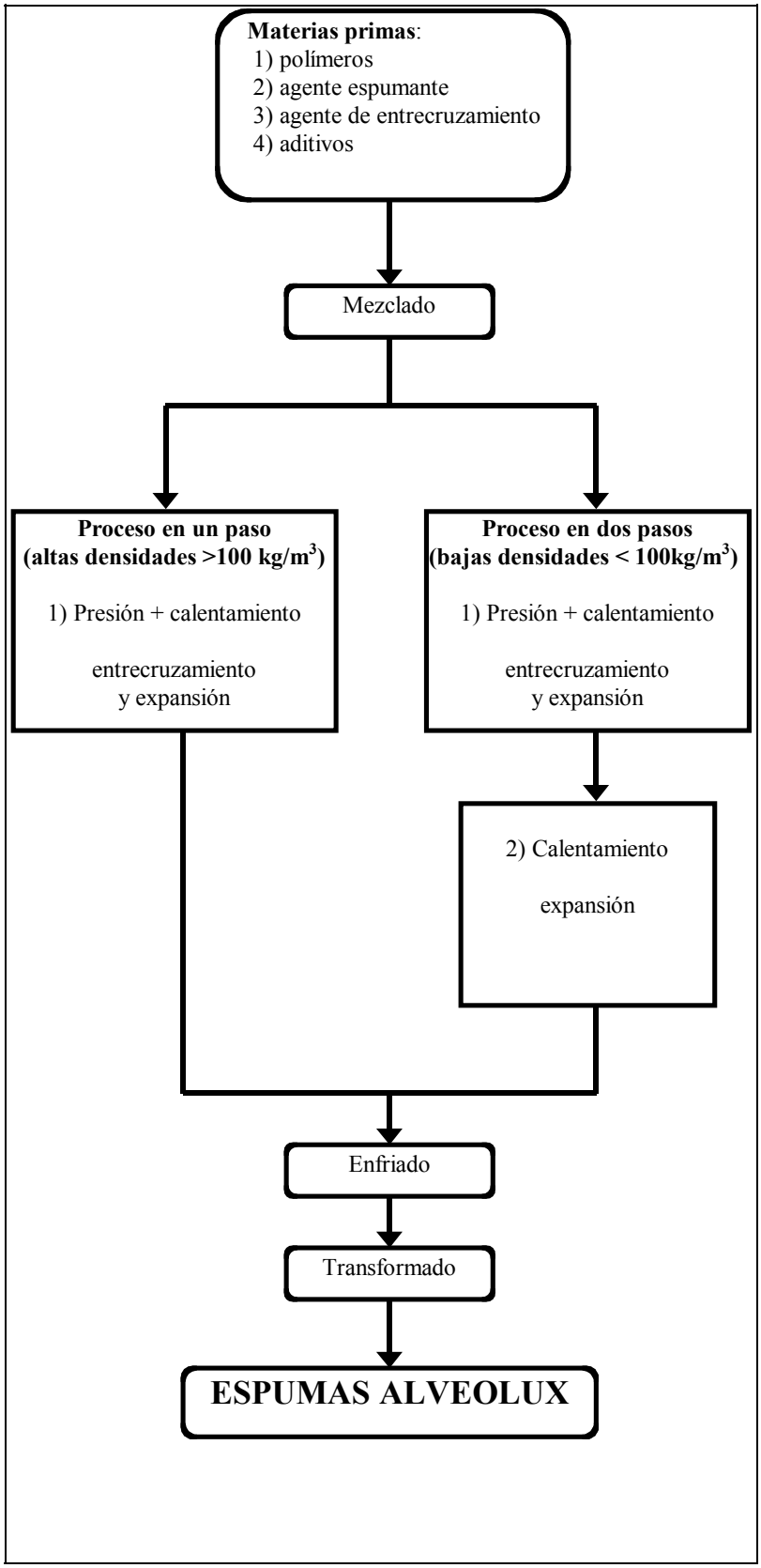


Figura 3.6. Esquema del proceso de manufacturado de las muestras ALVEOLUX.

b) Espumado

En el primer paso del proceso la mezcla inicial se coloca en un molde cerrado y a una elevada presión (>5000 kPa). Las zonas superior e inferior del molde se calientan a la misma temperatura, lo que da lugar al entrecruzado de la plancha, simultáneamente comienza también la descomposición del agente espumante que da lugar a la estructura celular. Tras un cierto tiempo se abre el molde con lo que finaliza la primera parte del proceso.

Para las muestras de densidades mayores de 100 kg/m^3 el proceso finaliza en este punto mediante el enfriado de las planchas.

Para las muestras de baja densidad, menores de 100 kg/m^3, se necesita un segundo paso. Este consiste en colocar la muestra en un segundo molde, a alta temperatura, para que el material se expanda completamente. Tras la expansión las planchas se enfrían dando por finalizado el proceso de espumado.

La necesidad de realizar el proceso de expansión en dos pasos, para las muestras de baja densidad, surge de los problemas asociados al moldeo de estos materiales en un solo paso. Algunos de ellos son[14]:

• Debido a la gran cantidad de agente espumante utilizado se pueden generar presiones muy elevadas en el molde, por lo que se necesitan fuerzas demasiado altas para cerrarlo.

• La expansión instantánea del material cuando se abre el molde, necesita de velocidades de apertura muy altas (10 cm/s).

Mediante el espumado en dos pasos se consigue

• Reducir la expansión del material en la primera parte del proceso, lo que hace que se necesiten menores fuerzas para cerrar el molde.

• La expansión de las muestras resultantes se puede hacer por separado y por ello se reduce el tiempo de ciclo.

Las ventajas del proceso ALVEOLUX son que se pueden producir planchas de elevado espesor, con elevados grados de entrecruzamiento y con una estructura celular prácticamente isótropa, en cambio este proceso no es continuo.

El rango de densidades que pueden obtenerse mediante este proceso va desde los 30 kg/m^3 hasta los 330 kg/m^3 con espesores entre los 25 y los 85 mm. La tolerancia en densidades y espesores son del orden del 13% y 10% respectivamente[3].

c) Direcciones.

Estos materiales presentan dos direcciones equivalentes y una tercera que asociamos a la dirección del espesor. En la figura 3.7 se muestra la nomenclatura que hemos utilizado para designar cada dirección.

d) Transformación y almacenaje

Las planchas obtenidas tienen dimensiones superficiales entre 1x1 m^2 y 1x2 m^2 y diferente espesor dependiendo del tipo de material. Tras su procesado se pueden cortar para obtener materiales de menor espesor. Se almacenan en forma de planchas.

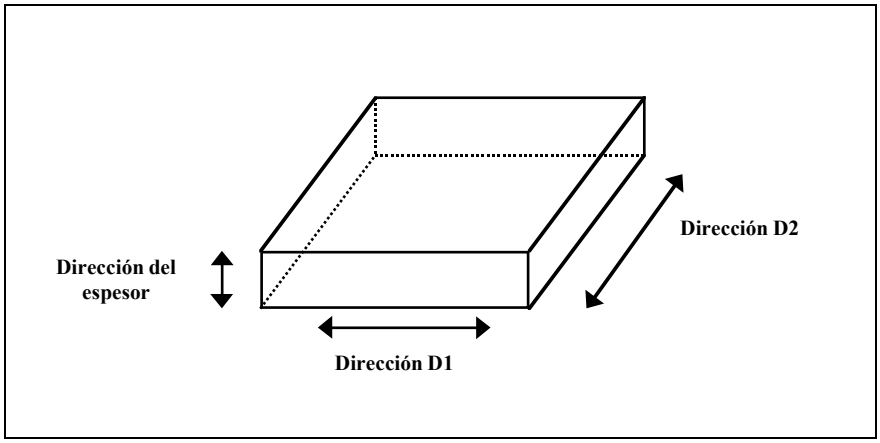


Figura 3.7. Direcciones en las espumas Alveolux.

3.3. NOMENCLATURA.

La nomenclatura utilizada en esta investigación para describir las muestras ha sido la misma utilizada por la empresa que las produce, ya que ésta es bastante significativa al describir con una serie de letras y dígitos las características fundamentales de cada una de ellas (figura 3.8).

a) Letras.

La primera letra indica el tipo de proceso de espumado, así si la primera letra es una T, estaremos ante una muestra Alveolit, si la primera letra es una N, estaremos ante una muestra Alveolen, y por último si la primera letra es una X, la muestra será una Alveolux.

Las dos letras siguientes indican el tipo de composición química, lo que está relacionado con el polímero base del que se fabricó la espuma. Así se tienen las siguientes posibilidades

A- Material estándar

E- Material de baja rigidez

EE- Material de muy baja rigidez

L o LB- Material con muy buenas características para conformado por vacío

NT o TT- Material con alta resistencia térmica

P- Material de muy elevada resistencia térmica

SR- Material con buenas características elásticas

Cada una de las descripciones generales anteriores se corresponde con una formulación diferente del polímero base de la espuma Las composiciones químicas dadas por la empresa se presentan en las tablas 3.I, 3.II, 3.III, 3.IV pero como datos generales más significativos se debe tener en cuenta que:

• Las muestras estándar están basadas en polietileno lineal de baja densidad (LDPE).

• Las muestras denominadas de baja y muy baja rigidez, están basadas en mezclas de LDPE con un copolímero de acetato de vinilo (EVA).

• Las muestras con buenas propiedades para conformado mediante vacío están producidas a partir de mezclas de LDPE y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

• Las muestras con alta resistencia térmica se basan en mezclas de LDPE con polietileno de alta densidad (HDPE), o en mezclas de polietileno con polipropileno (PP).

• Las muestras con buenas prestaciones elásticas están basadas en mezclas de LDPE con copolímeros de etileno y propileno.

El resto de letras que aparecen en la nomenclatura, y que solo aparecen para algunos grados especiales, dan información acerca de posibles aditivos añadidos en la formulación inicial. Así en el nombre del material pueden aparecer diferentes caracteres cuyo significado es:

FR o NFR: Material en cuya formulación se ha incluido un retardante de llama.

C: El material ha sido aditivado de manera que presente propiedades conductoras de la electricidad.

b) Dígitos.

Después de la letras previamente citadas, aparecen una serie de dígitos, que se pueden dividir en dos grupos. Las dos primeras cifras (de izquierda a derecha) nos informan acerca del grado de expansión del material (gex). A partir de este grado de expansión se puede determinar la densidad nominal en kg/m^3 de la espuma dividiendo 1000 entre dicho número. Las ultimas cifras del número que acompaña al nombre de la muestra definen el espesor nominal de la misma en mm.

Para concretar la explicación anterior veamos dos ejemplos:

Si nos encontramos ante la muestra NA2006, podremos decir que es una muestra de tipo Alveolen (la primera letra es una N), de tipo estándar (la segunda letra es una A), por lo tanto basada en LDPE, con un grado de expansión de 20 y por lo tanto con una densidad nominal de 50 kg/m^3 (1000/20) y con un espesor nominal de 6 mm.

Si la muestra que deseamos estudiar es un TTNFR1503, sabremos a priori, que dicha muestra pertenece al grupo de las Alveolit (la primera letra es una T), que es una muestra de alta resistencia térmica (las dos letras siguientes son TT), y que además

presenta aditivos inifugos. La densidad nominal de dicho material será de aproximadamente 67 kg/m^3, (1000/15) y el espesor nominal será de 3 mm.

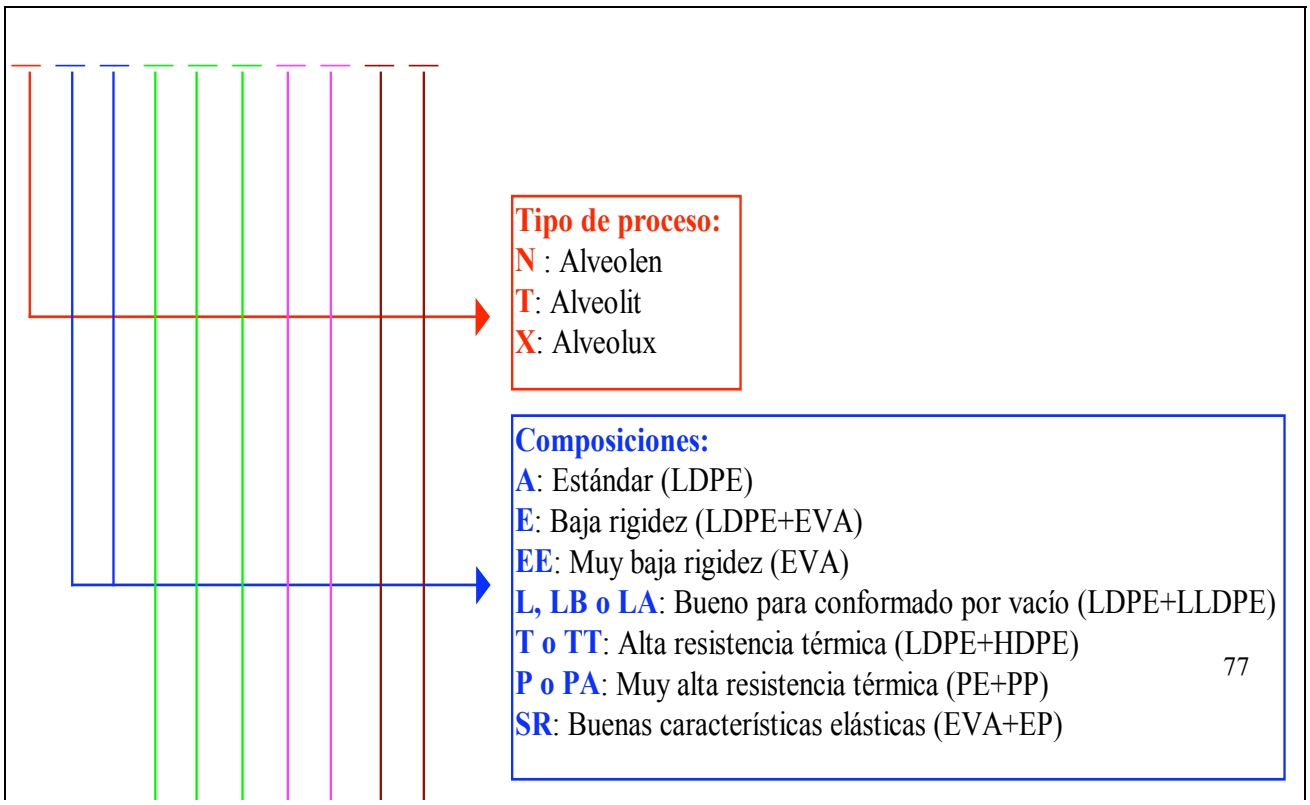
Un resumen de este convenio aparece esquematizado en la figura 3.8.

c) Otras observaciones.

A lo largo de esta memoria llamaremos tipo de material a un conjunto de espumas de diferentes densidades, con una composición química definida y fabricados según uno de los procesos anteriores. Así, por ejemplo las muestras NA, TA y XA son materiales de distinto tipo.

d) Materiales estudiados.

En la tablas 3.I, 3.II, 3.III, 3.IV y 3.V se han resumido las características principales de todas las muestras estudiadas. En dichas tablas se incluye el nombre comercial de cada espuma, su composición química (la que nos ha suministrado la empresa Alveo), y la densidad real del material, medida tal y como se explicará en el capítulo dedicado a las técnicas experimentales (capítulo 4). Además en la tabla 3.VI se incuyen los valores de la densidad e indice de fluidez de los polímeros base utilizados como base de las espumas.



Tipo de Muestra	Nombre de la Muestra	Polímero Base	Densidad (kg/m^3)
MUESTRAS NA	**NA0606(*)**	100% LDPE (1) Algunas muestras(*) presentan un bajo contenido (≈10%) de EVA (1), (VA, 14%)	150
	NA0604(*)		172
	NA0605(*)		183
	NA0806(*)		131
	NA1107		91
	NA1106(*)		85
	NA1408		69
	NA1504		65
	NA2012(*)		49
	NA2006		48
	NA3308(G)		32
	NA2906(*)		31
	NA3308(v)		29
	NA3610.5		29
	NA3606.5		29
MUESTRAS NE	**NE0405**	70% LDPE (1) 30% EVA (1), (VA 14%)	228
	NE1106		97
	NE1408		71
	NE2008		47
	NE1710.5		57
	NE3312		29
MUESTRAS NEE	**NEE0805.5**	900% EVA (1) (VA, 14%) 10% LDPE (1)	117
	NEE1109		86
	NEE1408		69
	NEE2009		52
	NEE2012		49
	NEE2910		30
	NEE3306		32

Tabla 3 I. Muestras Alveloen, tipos NA, NE y NEE.

Tipo de Muestra	Nombre de la Muestra	Polímero Base	Densidad (kg/m^3)
MUESTRAS NSR	**NSR1410**	50% EVA (1) (VA, 14%) 50 % EPR (propileno, 28%)	72
	NSR2008		51
	NSR2012		49
	NSR2512		36
MUESTRAS NT	**NT0405**	60% LDPE (1) 40% HDPE (1)	270
	NT0805		108
	NT0905		105
	NT1006		91
	NT2008		50
	NTC2005		48
	NT2510		37
MUESTRAS NL	**NLA0705.5**	50% LDPE (1) 50% LLDPE	134
	NLB1106		89
	NLB1408		67
	NLB2910		33
MUESTRAS NPA	**NPA1503**	50% HDPE (1), 50% PP	62

Tabla 3. II. Muestras Alveloen, tipos NSR, NT, NLA, NLB y NPA

Tipo de Muestra	Nombre de la Muestra	Polímero Base	Densidad (kg/m^3)
MUESTRAS TA	**TA0504**	100% LDPE (2)	193
	TA0502.1		181
	TA1002		90
	TA1505		62
	TA1504.5		67
	TA1704		58
	TA2006		50
	TA2005		49
	TA3004		30
	TA3005		32
	TA3503		29
	TA4004.2		25
	TA4005		24
MUESTRAS TE	**TE1503**	100 % EVA (2) (VA, 7%)	64
	TE2003		51
	TE3004		20
MUESTRAS TEE	**TEE2003**	100 % EVA (1) (VA, 14%)	51
	TEE3003		33
MUESTRAS TT	**TTN1002**	50% LDPE (2) 50% HDPE (2)	111
	TTNFR1503		65
	TTN3006		33

Tabla 3. III. Muestras Alveolit, tipos TA, TE, TEE y TT

Tipo de Muestra | Nombre de la | Polímero Base | Densidad

	Muestra		(kg/m^3)
MUESTRAS TL	**TL0702**	50% LDPE (2) 50% LLDPE	146
	TL1002.5		90
	TL1202		78
	TL1502		65
	TLFR2003		51
	TL2005		49
	TL3008		31
	TL3004.4		32
MUESTRAS TP	**TPSPV 1502.5**	50 % LDPE (2), 50%PP	65
MUESTRAS HYBRAR	**Hybrar/ LDPE 30/70**	30% VS, 70 %LDPE (2) (VS, Estireno 20%)	77
	Hybrar /LDPE 70/30	70% VS, 30% LDPE (2) (VS, Estireno 20%)	80
MUESTRAS EXPERIMENTALES	**VL3007**	50% LDPE (2), 50% VLLDPE	32
	VL3505		31
	VL3507		35

Tabla 3. IV. Muestras Alveloit, tipos TL, TP, Hybrar, VL

Tipo de Muestra	Nombre de la Muestra	Polímero Base	Densidad (kg/m^3)
MUESTRAS ALVEOLUX	**XA0605**	100% EVA (2) (VA, 7%)	167
	XA0735		140
	XA1040		113
	XA0805		105

Tabla 3.V. Muestras Alvelox, tipo XA

Polímero base	**Indice de fluidez (g/10 min)**	**Densidad,ρ_s (kg/m^3)**

LDPE (1)	4	923
LDPE (2)	4.5	922
EVA (1)	2.5	925
EVA (2)	2	928
HDPE (1)	6.5	952
HDPE (2)	4	950
LLDPE	4.5	920

Tabla 3.VI. Indice de fluidez y densidad de los principales polímeros base utilizados para producir las diferentes espumas Alveloen, Alveloit y Alveolux.

3.4. SELECCIÓN DE LAS ESPUMAS A ESTUDIAR.

El número de materiales considerados es muy elevado (cerca de 90), y no parecía imprescindible estudiar las propiedades físicas de todos ellos. Por esta razón nos centramos en el estudio de algunos, los más significativos según nuestra opinión y la de los técnicos de la empresa ALVEO, para luego extender los resultados principales al resto

• La estrategia que hemos seguido en esta investigación ha sido utilizar las muestras TA y NA como muestras de referencia, por las siguientes razones:

1) Dentro de las muestras disponibles existe un buen número con distintas densidades con lo que podremos, en principio, obtener la dependencia de cada propiedad con esta característica fundamental del material

2) De la comparación entre muestras T y N podremos obtener información acerca de la influencia del tipo de proceso en las propiedades finales de las muestras.

3) Estos materiales están basados principalmente en LDPE, producto más utilizado dentro del campo de las espumas poliolefínicas. Con esta elección podremos, por una parte, comparar nuestros resultados con aquellos que aparecen en la bibliografía y además esto nos permitirá en el futuro comparar las propiedades de estos productos (NA y TA) con otros de similares características (basados en LDPE) pero manufacturados por otros procesos.

4) Una vez conocida la influencia de la densidad y el tipo de proceso en las propiedades del material, se podrá analizar el efecto de la composición química y de la morfología polimérica sin más que estudiar muestras de otras composiciones químicas.

Por otro lado algunos puntos que deben tenerse en cuenta son:

• Debido al carácter industrial del proceso, reiteramos las composiciones químicas de las muestras, se deben considerar como aproximadas, lo que hace que deban tenerse ciertas precauciones en la interpretación de los resultados experimentales.

• Aparte de las muestras descritas en la figura 3.8, se han estudiado otros dos tipos de espumas que no responden al esquema que hemos descrito (tabla 3. IV). Los materiales Hybrar/LDPE son materiales basados en mezclas de LDPE y un coplímero de poliestireno y polisopreno (apartado 2.8.5) y que tienen buenas propiedades para absorber vibraciones, mientras que las muestras VL están basadas en una mezcla de LDPE y polietileno lineal de muy baja densidad (VLDPE).

---

[1] Khunniteekol, C., Sims, G. L.A.,White, E. F. T., in *"Cellular and Microcellular Materials"*, Kumar, V. and Seeler, K.A. (ed), Proceedings of the Symposium on Cellular and Microcellular Materials, The American Society of Mechanical Engineers, Chicago, 1994.

[2] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 57, 1988.

[3] Alveo Technical Documentation, Bahnhofstrasse 7, Luzern, Suiza.

[4] Chodak, Y., *Makromol. Chem*., **192,** 2791, 1991.

[5] Kemmotsu, T., Okada, M., *Radiat. Ohys. Chem*., **42**, 97, 1993.

[6] Sujit, K., Chaki, T., Khastgir, D. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **238**, 105, 1996.

[7] Mateev, M. and Karageorgiev, S., *Radiat. Phys. Chem*., **48**, 443, 1996.

[8] Mateev ,M. and Karageorgiev, S. and Atanasova B., *Radiat. Phys. Chem*., **48**, 437, 1996.

[9] Bhateja, K. S., *J. Macomol. Sci.-Phys*., **22**, 159, 1983.

[10] Bhateja, K. S., *J. Appl. Polym. Sci*., **28**, 861, 1983.

[11] Bhateja, K. S., *J. Macomol. Sci.-Phys*., **21**, 523, 1983.

[12] Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Souto, J., Saja de, J.A., *Polymer Testing.,***16**, 287, 1997.

[13] Rodríguez-Pérez, M. A., Rodríguez-Llorente, S., Saja de, J.A., *Polym. Eng. Sci.,***37**, 959, 1997.

[14] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 219, 1988.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describen los métodos experimentales que hemos utilizado para caracterizar los materiales objeto de esta investigación. Si bien la mayor parte de las técnicas empleadas son habituales en el análisis de materiales poliméricos, ha sido necesario adapatarlas teniendo en cuenta la especial estructura de los materiales bajo estudio. Por esta razón, en este capítulo presentamos los métodos empleados haciendo énfasis en los detalles que se han tenido en cuenta al estudiar espumas poliméricas. Además y para matizar el interés de estas técnicas, también avanzamos algunos de los resultados obtenidos.

4.2. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA.

Las propiedades de las espumas polímericas dependen de un gran número de factores que ya fueron expuestos en el capítulo 2. De todos ellos, los relacionados con las características intrínsecas del material pueden dividirse en dos grupos, dependiendo de si están relacionados con las características de la estructura celular o con las características del polímero base. Cada uno de estos grupos debe tratarse por separado utilizando, por una parte técnicas experimentales sensibles a las características de la estructura celular (microscopía electrónica de barrido), y por otra técnicas experimentales sensibles a las características del polímero base (calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X a ángulos altos, espectroscopia microraman y espectroscopia infrarroja)

4.2.1. ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CELULAR, MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

La caracterización de la estructura celular de plásticos celulares es hoy en día un área de estudio bien documentada. Sin embargo aunque los métodos de medida se usan rutinariamente, los principios de los mismos, así como las diferencias y correlaciones entre los resultados obtenidos con unos y otros no están en general bien establecidas. Existen varios métodos que aún usándose habitualmente, en la mayor parte de los casos no dan los mismos resultados[1].

Otro problema concreto que surge con este tipo de medidas es su validación estadística, es decir por una parte definir una serie de magnitudes que nos permitan caracterizar la estructura celular de una manera global, y por otra escoger una población representativa de la estructura celular completa.

Como hemos dicho los métodos existentes no dan el mismo resultado cuando se comparan los unos con los otros, por ello es conveniente elegir un sólo método de medida y caracterizar todos los materiales con dicho método, esto nos asegura obtener resultados comparables entre si. En nuestro caso hemos utilizado el método que más aparece en la bibliografía denominado el método de las intersecciones[1,2,3].

En el capítulo 2 se han descrito algunas de las características fundamentales de la estructura celular que pueden, a priori, influir en las propiedades de las espumas polímericas. Éstas son: el tipo de celda (cerrada o abierta), el tamaño medio de celda, la distribución de tamaños de celda, la anisotropía de la estructura celular, la homogeneidad de la estructura celular, el tamaño medio de las paredes de las celdas, la cantidad de masa en las aristas de las celdas, etc. Todas estas características han sido estudiadas en esta investigación a partir de micrografías realizadas mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-820.

Tipo de celda.

El tipo de estructura, célda abierta o cerrada o intermedia entre ambas se determina sin más que observar las micrografías citadas. La mayor parte de las muestras presentaron la totalidad de sus celdas cerradas.

Distribución de tamaños de celda, tamaño medio, homogeneidad y anisotropía.

Para la determinación del tamaño medio de celda y de la distribución de tamaños de celda se cortaron las muestras lo que aseguró una superficie plana, en la que se pudo realizar la medida. Una vez cortada se depositó una fina lamina de oro sobre la superficie a analizar, y se realizaron las correspondientes fotografías de dicha superficie. A partir de éstas y para el cálculo del tamaño medio de celda se utilizaron dos métodos.

Método 1. Distribución de tamaños y tamaño medio.

Cada fotografía se analizó midiendo sobre 10 líneas de referencia equiespaciadas. Para cada muestra se analizaron entre 300 y 400 celdas lo que constituye una población representativa de la estructura celular completa[3]. La distribución de tamaños se obtuvo midiendo la distancia entre paredes de celda consecutivas a lo largo de cada línea de referencia. Los datos obtenidos, número de celdas (n_i) con tamaños comprendidos entre a_i y b_i, se trataron estadísticamente para obtener las siguientes magnitudes: Tamaño medio de celda (R), desviación standard normalizada (DSN) y coeficiente de asimetría (CA).

$$R = \sum_i m_i f_i \tag{4.1}$$

$$DSN = \frac{\left(\sum_i (m_i - R)^2 f_i \right)^{1/2}}{R} \tag{4.2}$$

$$CA = \frac{\sum_i (m_i - R)^3 f_i}{n(DSN)^3 R^3} \tag{4.3}$$

donde n es el número total de celdas analizadas, $m_i = (a_i+b_i)/2$ y $f_i=n_i/n$.

La desviación estándar normalizada de la distribución da una idea de la anchura de la misma y por lo tanto nos está dando cuenta de la homogeneidad de la estructura celular; un valor alto de DSN indica que la distribución y por lo tanto la estructura celular considerada es poco homogénea, mientras que un valor bajo de dicho parámetro da cuenta de una distribución estrecha y por lo tanto homogénea, es decir con todos las celdas de tamaños próximos al valor medio.

El coeficiente de asimetría (CA) da cuenta de lo que se separa la distribución de ser Gaussiana, ya que según la definición de dicho coeficiente un valor nulo se corresponde con una distribución Gaussiana.

Por otro lado es importante citar que se ha demostrado previamente que el método de análisis anterior es equivalente al análisis de imagen usado por otros autores[3].

En primera instancia no se hicieron modificaciones estadísticas del tamaño medio de celda por el hecho de que el análisis se realizara a partir de una superficie bidimensional. Si bien existen procedimientos conocidos para hacer dicha modificación[4]

no se aplican habitualmente en la bibliografía, debido, por una parte a que los resultados sin dicha modificación son más que suficientes para comparar los datos entre diferentes materiales, y por otra a que los cálculos necesarios dependen de la forma geométrica de las celdas, que en la mayor parte de los casos es muy complicada. Solamente se realizó dicha modificación en aquellos apartados en los que se consideró necesario.

Es bien conocido que una buena parte de las espumas poliméricas son materiales anisótropos lo que se debe, principalmente, a la forma de las celdas[5,6]. En general las celdas tienen un mayor tamaño en la dirección paralela a la dirección de espumado. Teniendo en cuenta lo anterior, y de cara a tener una caracterización completa de la estructura celular, fue necesario medir la distribución de tamaño de celdas en cada una de las tres direcciones principales del material. La nomenclatura utilizada para caracterizar las diferentes direcciones y los parámetros de la estructura celular, para cada una de ellas, se muestran en la figura 4.1.

Dependiendo del tipo de material considerado se han distinguido dos casos: las espumas manufacturadas en un proceso semicontinuo (ALVEOLEN y ALVEOLIT) tienen tres direcciones principales en principio distinguibles (MD dirección de la máquina, TD dirección transversal, ED dirección del espesor) mientras que las realizadas en un proceso discontinuo (ALVEOLUX) van a tener dos direcciones equivalentes (D1 y D2) y la dirección del espesor ED. La nomenclatura usada para los parámetros que describen la estructura celular consiste en colocar el símbolo del parámetro en cuestión y entre paréntesis la dirección a la que se corresponde dicho valor; por ejemplo R(MD) da cuenta del valor medio del tamaño de celda en la dirección MD.

Por otro lado, y para caracterizar la estructura celular de una manera global con el menor número de parámetros posibles, se definieron dos cantidades globales para cada material[7].

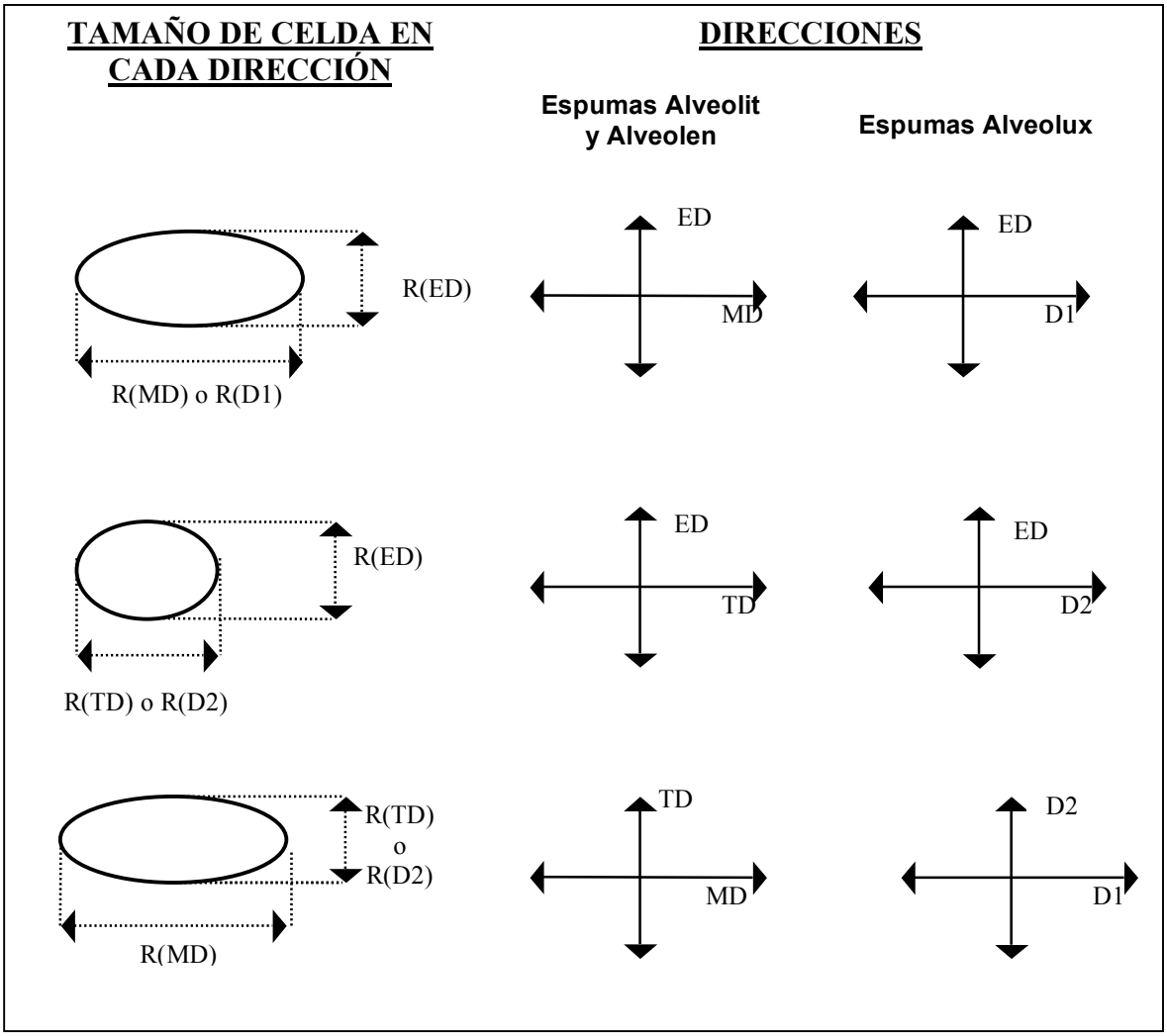


Figura 4.1. Nomenclatura utilizada para caracterizar el tamaño de celda en las diferentes direcciones. La forma de las celdas dada en la figura es una visión muy simplificada de la forma real de las celdas que son poliedros.

Tamaño medio de celda

El tamaño medio de celda para una espuma anisotropa se calculó como la media aritmética de los tamaños medidos en cada dirección.

$$R = \frac{R(MD) + R(TD) + R(ED)}{3} \quad (ALVEOLIT\ o\ ALVEOLEN) \tag{4.4}$$

$$R = \frac{R(D1) + R(D2) + R(ED)}{3} \quad (ALVEOLUX) \tag{4.5}$$

Coeficiente de anisotropía

El coeficiente de anisotropía *AN* se definió de acuerdo con la siguiente expresión[5,7].

$$AN = \frac{R_{mayor}}{R_{menor}} \tag{4.6}$$

es decir se trata relación de tamaños de celda en dos direcciones extremales.

Método 2. Tamaño medio de celda por contado del número de celdas.

Otra forma más rápida, y por ello también más utilizada en la bibliografía, de estimar el tamaño medio de las celdas consiste en obtener un tamaño medio por unidad de longitud[4]. Al igual que en el método anterior se parte de una fotografía que se analiza mediante 10 líneas de referencia equidistantes. En este segundo metodo se cuenta el número de celdas que intersecan cada línea, calculándose el tamaño medio mediante el cociente entre la longitud de las líneas y el número total de celdas contadas.

Mediante este método no obtenemos información ni sobre la anchura de la distribución ni sobre su asimetría.

Comparación entre ambos métodos.

Un resultado que debe ser tenido en cuenta son las posibles diferencias entre los valores medios del tamaño de celda obtenidos por uno y otro método. En la figura 4.2 se representan los resultados para el tamaño medio de la celda obtenido por ambos métodos. Para las espumas NA y TA en las direcciones MD y ED es claro que el tamaño medio determinado a partir del método 2 es ligeramente mayor que el tamaño medio determinado a partir de las distribuciones, aunque también es claro que las diferencias entre ambos son muy pequeñas (del orden del 4%).

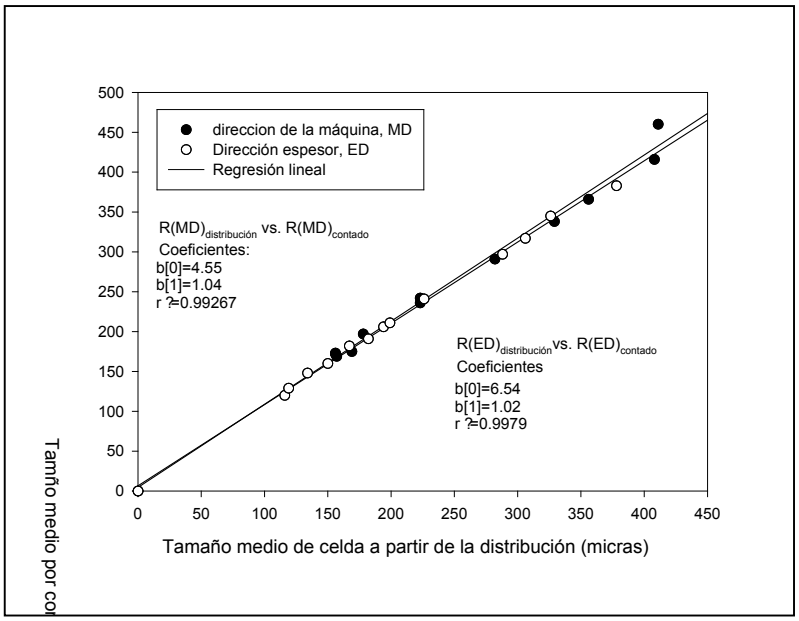


Figura 4.2. Comparación entre el tamaño de celda obtenido a partir de los métodos 1 y 2. Espumas NA y TA.

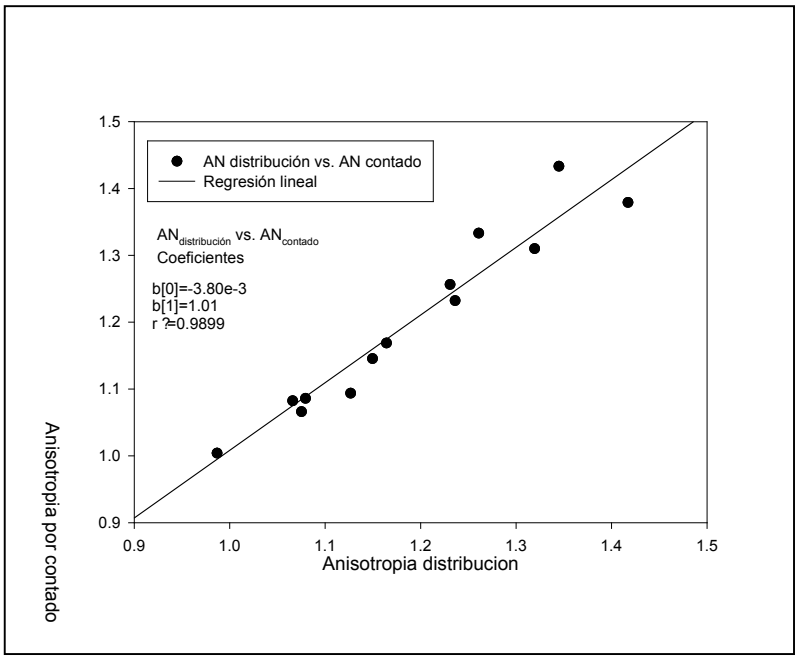


Figura 4.3. Comparación entre los coeficientes de anisotropía obtenidos por los métodos 1 y 2. Espumas NA y TA.

Por otro lado los coeficientes de asimetría (AN) calculados por uno y otro método, como puede verse en la figura 4.3, prácticamente coinciden.

En cualquier caso ambos métodos son validos para caracterizar la estructura celular si bien el primero da mayor cantidad de información.

Tamaño medio de las paredes de las celdas.

En algunos casos fue necesario estimar otra de las característica significativa de la estructura celular de las muestras, el tamaño medio de las paredes de la celda. Para estimar dicho tamaño, las muestras fueron fracturadas en frío para así asegurar una visión nítida dichas paredes, posteriormente y sobre la superficie a analizar se depositó una fina capa de oro, lo que nos permite visualizarla mediante el microscopio electrónico.

El procedimiento de medida seguido fue elegir aleatoriamente 50 paredes de celda, y en ellas estimar un tamaño medio que fue elegido como tamaño medio representativo.

Por otro lado y debido a la dificultad inherente al anterior procedimiento, también se recurrió a expresiones teóricas que permiten dar estimaciones del tamaño medio de pared. Así, por ejemplo, para el caso de una espuma formada por celdas cúbicas de lado R, y espesor de las caras t, el volumen de plástico en una celda es $3R^2t$. Como cada celda tiene volumen d^3 la densidad de la espuma ρ será 3t/R veces la densidad del polímero base ρ_s. Por lo tanto el valor medio del espesor de las paredes de celda puede estimarse usando la siguiente ecuación[6].

$$t = \frac{R\rho}{3\rho_s} \qquad (4.7)$$

Para espumas con una diferente forma de las celdas se puede utilizar el mismo tipo de relación con un cambio en la constante. En la tabla 2.2 del capítulo 2 se muestran las relaciones entre t y d para algunos casos más reales.

Una consecuencia de las expresiones anteriores, y que será tenida en cuenta en la interpretación de algunos resultados experimentales, es que para dos espumas fabricadas a partir del mismo material (mismo ρ_s), la espumas con celdas de mayor tamaño (mayor R) tienen también paredes de celda más gruesas.

Fracción de material en las aristas de las celdas.

Esta magnitud se puede estimar a partir de las micrografías anteriores, evaluando el porcentaje de área que ocupan las aristas de dichas celdas frente al área total ocupado por el sólido. La forma concreta en la que hemos realizado la estimación de la fracción de material en las aristas de las celdas, hemos considerado que es mejor presentarla en el apartado dedicado al estudio de la estructura celular (apartado 5.3).

4.2.2. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA MATRIZ POLIMÉRICA.

4.2.2.1.Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico ampliamente utilizada en el campo de los plásticos, que permite obtener información rápida y precisa sobre transformaciones de fase y propiedades térmicas que están ligadas a la estructura molecular, procesado y morfología de los polímeros base de nuestros materiales[8,9,10].

Todos los experimentos se realizaron en un DSC 30 (Mettler). La temperatura se calibró a través de los puntos de fusión de tres metales, indio, zinc y plomo, mientras que la energía se calibró usando una muestra de referencia de indio.

Se utilizó un programa de temperaturas dividido en tres segmentos.

Segmento 1: Calentamiento entre -40ºC y 200ºC con una velocidad de calentamiento de 10ºC/min La muestras se mantuvieron a 200º C durante 5 minutos, tiempo que se comprobó era suficiente para asegurar el borrado de la historia térmica[7].

Segmento 2: Tras el borrado de la historia térmica se realizó un experimento de cristalización entre 200º C y -40ºC a una velocidad de enfriamiento de 10ºC/min.

Segmento 3: Por último, y tras el experimento de cristalización, se realizó un segundo calentamiento entre -40ºC y 200º C a 10ºC/min.

De cada uno de los programas de calentamiento se obtuvieron propiedades características de la matriz polimérica base de cada espuma. El punto de fusión (T_m) se tomó en el mínimo de la curva de entalpía frente a temperatura, y la cristalinidad se calculó dividiendo la entalpía de fusión de la muestra entre la entalpia de fusión de una muestra del mismo material 100% cristalina. Los valores utilizados para las entalpías de fusión de muestras 100% cristalinas de polietileno y polipropileno fueron 288 J/g y 190 J/g respectivamente[11].

El primer calentamiento (segmento 1) nos da información acerca de la morfología de la matriz polimérica de la muestra tal como estaba cuando fue estudiada mediante otras técnicas experimentales, es decir sin ningún tratamiento térmico ni mecánico aparte de los propios generados durante el procesado y almacenado del material. Ahora bien, ambas eventuales perturbaciones son eliminadas tras el borrado de la historia térmica. Por ello la información que obtenemos a partir de la cristalización y del segundo calentamiento se debe, únicamente, a las características propias de la matriz polimérica de la espuma bajo estudio.

Inicialmente se comprobó que no existía variación apreciable en los termogramas cuando estos se realizaban para muestras extraídas de diferentes zonas de las planchas (incluidas zonas a lo largo del espesor de las mismas). A pesar de esto y para asegurar en lo posible la comparación entre diferentes espumas las muestras se extrajeron de la zona central del espesor en cada plancha..

Por otro lado es bien conocido que uno de los factores instrumentales que afecta a las curvas DSC es la masa de material con la que se realiza el experimento[8]. Debido a esto y para eliminar en lo posible el efecto de este factor instrumental, siempre que fue posible, se mantuvo una masa fija de aproximadamente 3.5 mg. Sin embargo para los materiales de menor densidad los experimentos se realizaron con menor masa debido a la gran cantidad de volumen que se debía introducir en el crisol. Este inconveniente debe tenerse en cuenta a la hora de comparar los resultados experimentales entre muestras de muy baja densidad y muestras de alta densidad, ya que pequeñas diferencias podrían estar

dentro del error experimental, que se ve afectado por la diferente cantidad de masa utilizada.

4.2.2.2. Difracción de Rayos X a Ángulos Altos (WAXD).

Se realizaron experimentos convencionales de difracción de rayos X a ángulos altos en un difractómetro de polvo Philips 1050/71. La radiación utilizada corresponde a la línea K_α del cobre (λ_1=1.54060, λ_2=1.54439). Los experimentos se realizaron en el modo continuo entre los ángulos de Bragg $2\theta = 5^o$ y $2\theta = 40^o$.

Las muestras se cortaron en forma de paralelepípedo de longitud 3.5 cm, y con las otras dimensiones iguales entre si e iguales al espesor de la plancha. De cada plancha se extrajeron dos muestras una con su arista de 3.5 cm paralela a la dirección de extusión y la otra con su arista de 3.5 cm paralela a la dirección transversal. Un esquema de como se cortaron las muestras y de como se hizo incidir el haz de rayos X se muestra en la figura 4.4.

De los difractogramas obtenidos, se obtuvo la siguiente información.

- Posición e intensidad de los picos asociados a la fase cristalina del material.

- De la comparación entre los difractogramas realizados en las diferentes direcciones se pudo obtener información acerca de la orientación preferencial de la estructura cristalina de la matriz polimérica, que a priori podía existir. Recordemos que en el procesado de algunos de los materiales se incluye un proceso de extrusión que modifica las propiedades en función de la geometría de las muestras.

La orientación de la fase cristalina se estudió a través de los cocientes de intensidades entre picos característicos de cada tipo de polímero[12,13,14,15]. Así por ejemplo para el caso del polietileno se estudió el cociente I(200)/I(020) cuando el difractograma se obtenía desde diferentes direcciones.

Un inconveniente que surge al analizar los materiales de más baja densidad es que para los tiempos normales de experimentación (10 min) la intensidad detectada es muy baja. Esto se corrigió aumentando el tiempo de exposición hasta los 40 min.

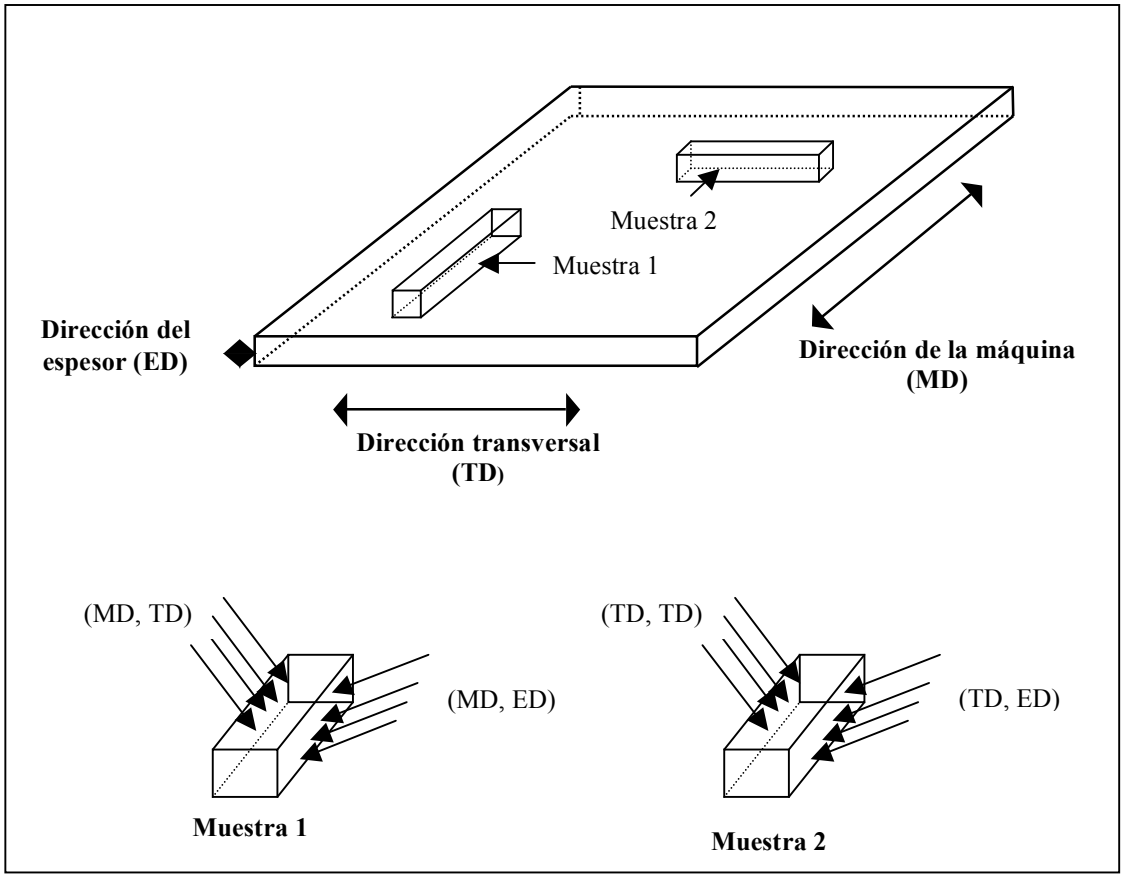


Figura 4.4. Geometría de los experimentos de difracción de rayos X.

4.2.2.3. Determinación del Contenido de Cenizas.

El hecho de que las muestras estudiadas sean de tipo industrial hace que siempre existan ciertas dudas acerca de la formulación inicial empleada. Por ello y para determinar si existía una cantidad apreciable de aditivos inorgánicos en nuestras espumas, se realizó el ensayo normalizado de determinación del contenido de cenizas de materiales plásticos, según la norma UNE 53-090[16].

La calcinación se realizó a 600ºC en un horno de mufla. En estas condiciones todos los componentes orgánicos de la muestra se transforman en sustancias volátiles, quedando únicamente un resto de material inorgánico.

4.2.2.4. Espectroscopia Vibracional.

Cuando se intenta identificar o caracterizar materiales poliméricos a escala microscópica habitualmente se recurre a alguna de las formas de la espectroscopia vibracional[17]. Mediante estas técnicas y como consecuencia de las vibraciones interatómicas se pueden detectar transiciones entre niveles energéticos. Las frecuencias

vibracionales son características de cada grupo funcional y dichas frecuencias son además sensibles a parámetros como la conformación, la morfología de las cadenas moleculares, la interacción molecular, etc[17]. Estas razones hacen que habitualmente se las utilice para la identificación de polímeros y aditivos, efectos de acoplamiento entre diferentes grupos, tacticidad del polímero, cristalinidad y la eventual orientación.

A temperatura ambiente muchas moléculas están en el estado fundamental de vibración y para excitarlas a estados de mayor energía se las debe suministrar energía. Las dos técnicas experimentales que se utilizan en la detección de los estados vibracionales son la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia Raman.

a) Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier mediante detección fotoacústica (PA-FTIR).

La mayor parte de las técnicas espectroscópicas en polímeros imponen, en general, la necesidad de una preparación previa de las muestras; así por ejemplo para las medidas por transmisión se necesita una muestra delgada, y si la muestra es opaca en muchos casos ni siquiera es posible analizarla por transmisión. Ésta es la situación con la que nos encontramos en el análisis de nuestros materiales, lo que nos llevó a realizar los experimentos utilizando la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mediante detección fotoacústica (PA-FTIR)[18,19]. La ventaja más importante de esta técnica es que no necesita preparación de la muestra, hecho que además evita las distorsiones ligadas a dicha preparación.

Los espectros se registraron con un equipo FTIR Mattsson Cygnus 100 equipado con una celda fotoacústica MTEC 200. Las características de recogida de datos fueron: resolución 4 cm^{-1}, número de barridos 1120, velocidad del espejo del interferómetro 0.12 cm/s; material de referencia carbón en polvo.

b) Espectroscopia microraman.

Los espectros Raman fueron recogidos en un espectrómetro DILOR XY equipado con un microscopio Olympus, en modo de detección multicanal. La excitación se obtuvo a través de diferentes líneas de un láser de Ar^+ cuyo haz se hizo pasar a través del objetivo del microscopio. La radiación difundida se recogió, también, a través del objetivo del microscopio, en una geometría de "backscattering".

El diámetro del haz en el plano focal se corresponde con el diámetro del anillo principal de difracción ($1.22\lambda/NA$), donde λ es la longitud de onda del haz láser y NA es la apertura del objetivo. Los experimentos se realizaron utilizando las condiciones experimentales: λ=414.5 nm, objetivo de 100 aumentos y apertura numérica 0.95, con una resolución espacial nominal de 0.7 μm. Las espumas se cortaron y se colocaron en un sistema móvil, que permite enfocar el haz en diferentes puntos a lo largo de la muestra. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y como zonas representativas del material se eligieron diferentes puntos a lo largo de las paredes y aristas de las celdas.

La potencia del láser sobre la espuma se mantuvo lo suficientemente baja para evitar un calentamiento excesivo de la espuma.

4.2.2.5. Grado de Entrecruzamiento.

Como ya se comentó en el segundo capítulo la mayor parte de las muestras analizadas fueron previamente entrecruzadas, bien por irradiación electrónica o bien por vía química, mediante la utilización de peróxidos en la formulación inicial.

Una forma de medir el grado de entrecruzamiento de las muestras consiste en cuantificar la proporción insoluble relativa de una cantidad fija de material, tras un tratamiento en 10 cm^3 de xileno a 120ºC durante 24 horas. El peso inicial de las muestras utilizadas fue de 0.05 ± 0.003 g. El contenido final insoluble (gel) se filtró, posteriormente se seco durante tres horas a 100ºC y finalmente se pesó.

El grado de entrecruzamiento se obtuvo mediante la expresión[20,21].

$$Grado\ de\ entrecruzamiento\,(\%) = \frac{Peso\ de\ gel}{Peso\ inicial} 100 \qquad (4.8)$$

4.3. CARACTERIZACIÓN MACROSCÓPICA.

En el presente trabajo se han estudiado un conjunto de propiedades macroscópicas, de especial interés debido a su relación con las aplicaciones de estos materiales (capítulo 2). A continuación presentamos como se realizaron los experimentos de dicha caracterización macroscópica.

4.3.1. DENSIDAD

La densidad es una de las características fundamentales de un material celular y por esto su medida resulta fundamental de cara a su completa caracterización. Se han utilizado dos métodos diferentes para medir esta magnitud.

Método 1:

Las muestras previamente se acondicionaron a 24ºC a una humedad relativa del 50%. La densidad se midió siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D1622[22], en la que una muestra de geometría y dimensiones conocidas es pesada, calculándose su densidad mediante el cociente entre masa y volumen.

Método 2:

Las muestras fueron acondicionadas de la misma forma que en el método 1 y la densidad se midió usando el sistema de medida de densidades diseñado por Mettler para la balanza AT261. Este método se basa en el principio de Arquímedes, a partir del cual la densidad de un sólido se puede determinar con la ayuda de un líquido auxiliar de densidad conocida ρ_0 (agua en nuestro caso).

En primer lugar el sólido es pesado en aire (A) y en segundo lugar en el líquido (B). La densidad ρ puede calcularse aproximadamente mediante la expresión.

$$\rho \approx \frac{A}{A-B}\rho_0 \qquad (4.9)$$

Con el fin de mejorar la precisión del resultado anterior es necesario tener en cuenta:

a) Mientras que la densidad de un sólido apenas depende de la temperatura, la densidad de un líquido depende fuertemente de dicha magnitud, y por ello se debe tener en cuenta la temperatura del líquido y el correspondiente valor de su densidad para dicha temperatura $\rho_0(T)$.

b) Por otra parte es necesario considerar que la primera pesada (A) se realiza en aire, por lo que la muestra experimenta un empuje debido a la presencia de dicho gas. Por lo tanto para mejorar la precisión del resultado es necesario hacer la corrección de pesada, lo que se traduce en añadir la densidad del aire a temperatura ambiente (ρ_{aire}=1.2 kg/m^3) al resultado obtenido mediante la ecuación 4.9.

4.3.2. PROPIEDADES TÉRMICAS.

4.3.2.1. Conductividad térmica.

Para las medidas de conductividad térmica se utilizó el equipo "Rapid K Heat Flow Meter" de la casa Holometrix. Un esquema simplificado del conductivímetro puede observarse en la figura 4.5.

El flujo de calor a través de la muestra (q), es el resultado de la existencia de un gradiente de temperatura a través de la misma (ΔT). La conductividad térmica del material (λ) se define mediante la ecuación de Fourier:

$$q = \lambda A \frac{\Delta T}{d} \qquad (4.10)$$

donde A es el área de la muestra en la dirección perpendicular a la dirección del flujo de calor, d es el espesor de la muestra y ΔT es la diferencia de temperaturas entre las dos caras.

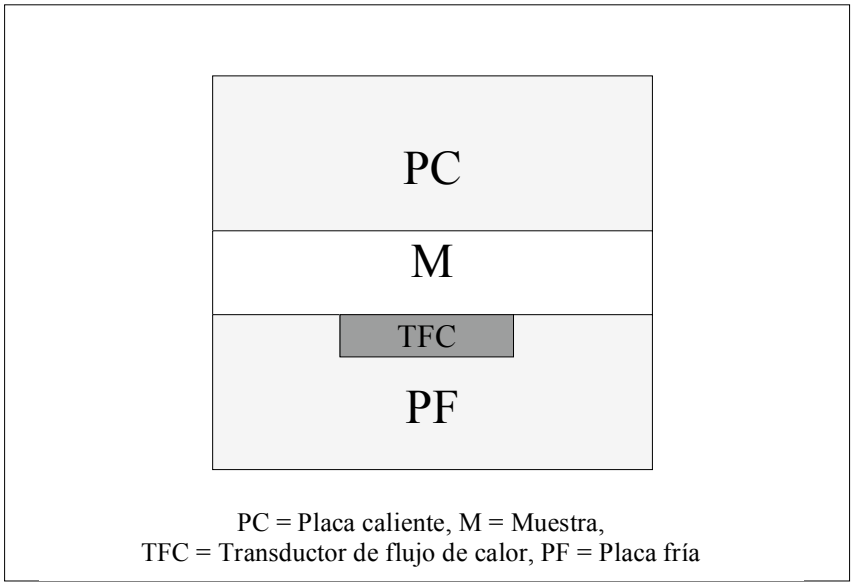


Figura 4.5. Esquema simplificado del equipo utilizado para la medida de la conductividad térmica

El equipo consta de un transductor de flujo de calor (TFC) y de dos placas, una caliente (PC) y una fría (PF), entre las cuales se coloca la muestra. El transductor es una termopila cuadrada de 10 cm de lado colocada en el centro de la placa fría con una sensibilidad de 40 μV/ºC. El área total de dicha placa es 30 cm por lo que el resto de la muestra, la parte que no está en contacto con el transductor, actúa como un escudo que mantiene el flujo de calor uniforme en la zona central[23].

La placa superior se fija a una temperatura T_s y la placa inferior a una temperatura T_i, tomándose la conductividad térmica obtenida bajo estas condiciones como conductividad térmica a la temperatura media entre T_s y T_i. Esta linealidad implícita es admisible cuando el incremento de temperaturas entre los focos caliente y frío no es muy grande. En nuestras experiencias dicha diferencia se fijó, para todas las medidas, en 30 ºC valor que previamente se comprobó se encontraba dentro del rango lineal previamente citado.

El método de medida no es absoluto por lo que el equipo debe calibrarse usando una muestra patrón para cada temperatura de medida. Una vez que se ha hecho dicho

calibrado, el flujo de calor por unidad de área puede obtenerse a través de la lectura dada por el transductor de flujo y la conductividad térmica calculada usando la ecuación 4.10.

Las medidas se realizaron bajo condiciones de flujo estacionario a través de la muestra, en acuerdo con las normas ASTM C518 e ISODIS 8301. Se utilizaron muestras cuadradas de 30 cm de lado y se tomó como criterio para asegurar que las medidas se realizaran bajo condiciones de flujo estacionario que la diferencia entre dos medidas consecutivas, separadas un tiempo de 10 minutos, fuese menor de un 1%. Los experimentos se realizaron en el rango de temperaturas entre 10ºC y 75ºC y cada experimento se repitió cinco veces para obtener un valor medio de la conductividad térmica de cada tipo de material. La precisión de estas medidas se estimó en aproximadamente un 5%.

En algunos casos y por no disponer de muestras suficientemente grandes, se determinó la conductividad de muestras de tamaño inferior a los 30 cm, para ello basta con utilizar muestras de 10 cm de lado que se colocan en la zona central del dispositivo de medida y una mascara de otra muestra de características similares e igual espesor que prolonga las dimensiones hasta los 30 cm. Se comprobó que los resultados obtenidos con la muestra de 30 cm de lado y con la de 10 cm de lado eran idénticos.

Los espesores de las muestras estudiadas estuvieron entre los 2 y los 20 mm.

4.3.3.2. Expansión térmica (TMA). Análisis termomecánico.

Es bien conocido que en materiales poliméricos las transiciones de fase y las relajaciones estructurales van acompañadas por cambios en el coeficiente de expansión térmica (α). Estos efectos pueden determinarse mediante el análisis termomecánico (TMA), técnica que mide el cambio en una de las dimensiones de una muestra en función de la temperatura[24].

El coeficiente lineal de expansión térmica puede determinarse mediante la definición usual:

$$\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dT} \qquad (4.11)$$

donde l_0 es la longitud de la muestra en la dirección de medida a una temperatura de referencia (25ºC en este trabajo) y l es la longitud de la muestra a una temperatura T.

Los experimentos se realizaron en un equipo DMA7 de la casa Perkin- Elmer en el modo TMA. Una descripción detallada de este equipo y de sus posibles aplicaciones puede encontrarse en los trabajos de Rodríguez Llórente[25] y Rodríguez Pérez[26]. Se utilizó un sistema de medida de platos paralelos con un diámetro de los platos de 15 mm. En la mayor parte de los casos las muestras se cortaron en forma cilíndrica con un diámetro de 10 mm y las medidas se realizaron en la dirección del espesor. El esfuerzo aplicado a las muestras fue de 130 Pa, un valor suficientemente grande para asegurar que los platos permanezca en contacto con la muestra durante toda la medida y suficientemente pequeño para poder despreciar la posible deformación producida por dicho esfuerzo[7].

Se realizaron dos tipos de experimentos:

a) Para caracterizar el comportamiento térmico general de las muestras se realizaron medidas entre -40ºC y 130ºC con una velocidad de calentamiento de 5ºC/min. De estos experimentos y de la ecuación 4.11 se obtuvo el coeficiente lineal de expansión térmica como función de la temperatura.

b) Para obtener el coeficiente de expansión térmica fuera del rango donde aparecieron relajaciones asociadas a la matriz polimérica se realizaron el siguiente tipo de experimentos.

La muestra se enfrió hasta 5ºC y se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos. A continuación se llevo a cabo un calentamiento controlado entre 5ºC y 25ºC a una velocidad de 1ºC/min. Por último la muestra se mantuvo otros 15 minutos a la temperatura final del experimento. Cada experiencia tuvo una duración de 50 minutos. Si llamamos l(t) y T(t) a la longitud de la muestra y a la temperatura en función del tiempo de experimentación (en minutos), el coeficiente lineal de expansión térmica se calculó utilizando la siguiente expresión.

$$\alpha = \frac{1}{l(50)} \frac{l(50) - l(15)}{T(50) - T(15)} \qquad (4.12)$$

Las medidas se realizaron tres veces para cada tipo de material. La desviación típica de estas tres medidas fue del orden de un 4%.

4.3.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Alguna de las aplicaciones de las espumas poliméricas, que ya fueron citadas en el capítulo 2, están relacionadas con sus propiedades mecánicas. Así, por ejemplo, estos materiales se utilizan para absorber la energía en impactos (embalajes, protección contra choques, etc.) o en estructuras de bajo peso; por ejemplo como "core" de paneles para el aislamiento de vibraciones (sistemas para el amortiguamiento de vibraciones, suelos, etc.).

Por otra parte, y en otro tipo de aplicaciones donde su función principal no es mecánica, por ejemplo cuando la espuma es utilizada como aislante térmico, como elemento fundamental de un sistema flotante, o como filtro, la resistencia y el comportamiento a fractura es también fundamental.

Parece evidente que la eficiencia de dichas aplicaciones y de otras posibles, depende fundamentalmente del conocimiento de las propiedades mecánicas de estos materiales. Ésta es la razón por la que nos pareció interesante iniciar una línea de trabajo que analizará estas propiedades. Para ello fue necesario seleccionar una serie de propiedades mecánicas significativas y analizar su comportamiento a diversos estímulos. Así, se diseñaron y realizaron varios tipos de experimentos mecánicos que incluyen ensayos a bajas velocidades de deformación, ensayos de fluencia y recuperación, ensayos de impacto y ensayos dinámico mecánicos. En los apartados siguientes describimos como se realizaron los experimentos y que magnitudes fundamentales se obtuvieron de cada uno de ellos.

El hecho de que la mayor parte de los estudios mecánicos sobre espumas poliméricas se realicen en compresión no es casual, la razón fundamental es que en la mayor parte de las aplicaciones (embalajes, core de paneles, etc.) el modo de deformación principal es la compresión[27].

Por otro lado existen ciertas limitaciones en las dimensiones de las muestras que pueden usarse en experimentos de compresión. Por ejemplo, para evitar el alabeo ("buckling") de la muestra se necesita que ésta tenga una superficie mínima[28]. Dicho área mínimo viene dado por:

$$A_{min} = (1.33L_0)^2 \qquad (4.13)$$

donde L_0 es el espesor de la muestra. La relación anterior se tuvo en cuenta para determinar el área mínimo de muestra para un espesor dado.

4.3.3.1. Caracterización general. Descripción del método de ensayo utilizado para caracterizar la absorción de energía.

Para obtener el comportamiento general de las muestras se midieron las curvas esfuerzo (σ) deformación (ε) en compresión con una máquina Instron (modelo 5500R6025) a tres velocidades de deformación $d\varepsilon/dt$=(10^{-1} s^{-1}, 5 10^{-2} s^{-1} y 10^{-2} s^{-1}) y a temperatura ambiente. La deformación máxima alcanzada en cada experimento fue aproximadamente del 75 %.

Tras el primer programa de carga, (descrito en el párrafo anterior), se midió la curva esfuerzo-deformación a una velocidad de deformación -($d\varepsilon/dt$), lo que nos permitió obtener información acerca del comportamiento en recuperación de las muestras. El programa de carga y recuperación se aplicó cinco veces consecutivas a cada muestra, con lo que se obtuvo información acerca del comportamiento del material durante cinco ciclos de esfuerzo-deformación. Un ejemplo típico de la respuesta de estos materiales al programa de carga anterior se muestra en la figura 4.6.

Se utilizaron muestras cilíndricas de 10 centímetros de diámetro y la respuesta de cada tipo de espuma se ensayó tres veces, para así obtener un valor medio en la respuesta.

De cara a estudiar el efecto de la temperatura se hicieron, además, para algunas muestras seleccionadas experimentos a 50ºC.

Propiedades físicas.

De los experimentos anteriores, y para cada espuma, se pueden obtener una serie de parámetros característicos para cada velocidad de deformación y cada ciclo. Algunos de las más importantes son:

1) *Pendiente de la parte inicial de las curvas esfuerzo-deformación para el ciclo i-ésimo* E^i (figura 4.7). Para el primer ciclo este parámetro, E^1, coincide con el módulo de elasticidad del material.

2*) Energía absorbida por unidad de volumen como función de la deformación (ε (%)) o como función del esfuerzo (σ (Pa)) para el ciclo i-ésimo* $W^i(\varepsilon)$, $W^i(\sigma)$ (figura 4.7).

$$W^i(\varepsilon) = \frac{1}{100}\int_{\varepsilon_0^i}^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (4.14)$$

$$W^i(\sigma) = \frac{1}{100}\int_0^{\sigma} \sigma \frac{d\varepsilon}{d\sigma} d\sigma \qquad (4.15)$$

donde ε_0^i es la deformación mínima en el ciclo i-ésimo

3) *Deformación residual para el ciclo i-ésimo (*nr^i*)* (figura 4.7).

$$nr^i = \frac{\varepsilon_0^i}{\varepsilon_m^{(i-1)}} 100 \qquad (4.16)$$

ε_m^{i-1}= deformación máxima en el ciclo i-1. Para el primer ciclo se tomó el valor nr^1=0.

4) *Esfuerzo de colapso para el ciclo i-ésimo*. σ_c^i

La forma de obtener el esfuerzo de colapso se explicará en el capítulo dedicado a las propiedades mecánicas de estos materiales (apartado 7.1), ya que para definirlo se necesitan ciertos conceptos acerca del comportamiento de los mismos que aún no han sido expuestos.

5) *Deformación de densificación para el ciclo i-esimo*. ε_D^i

El significado y manera de evaluar esta magnitud también se explicará en el apartado 7.1.

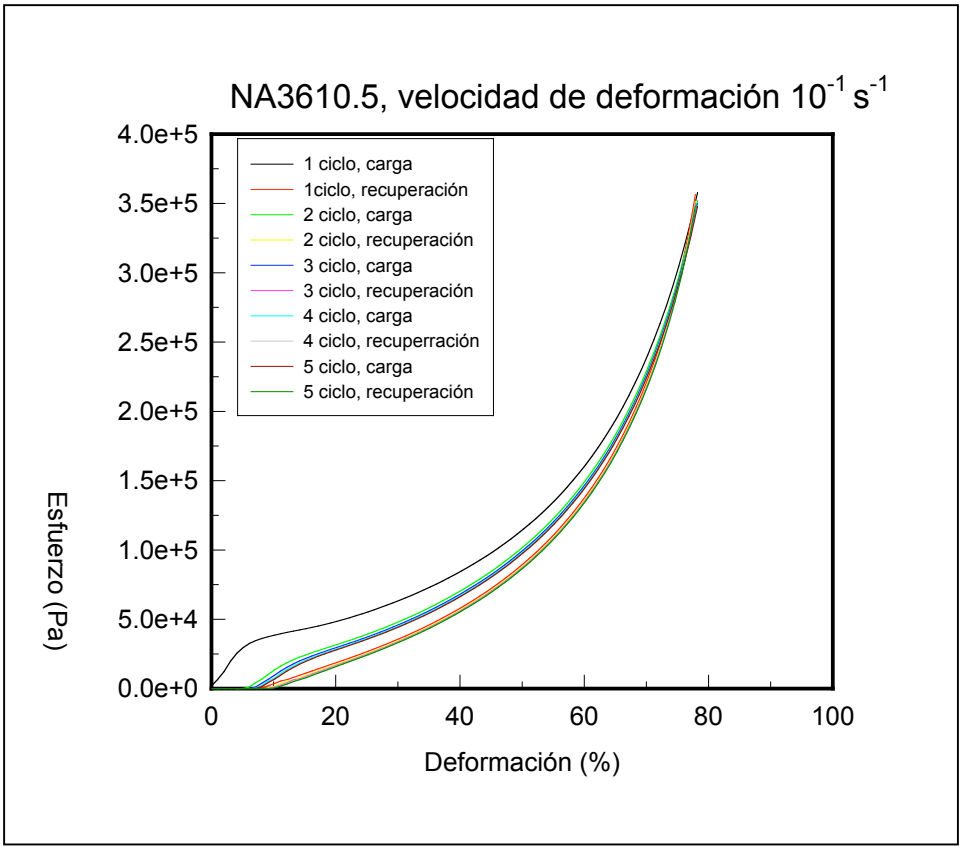
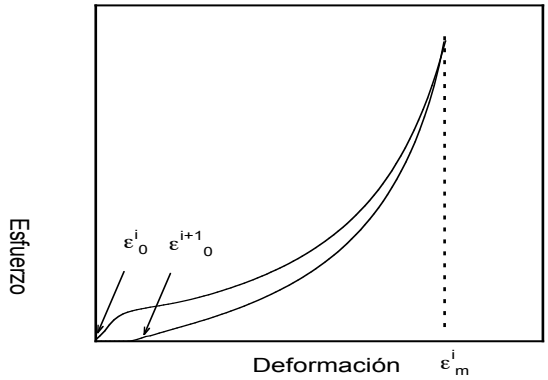


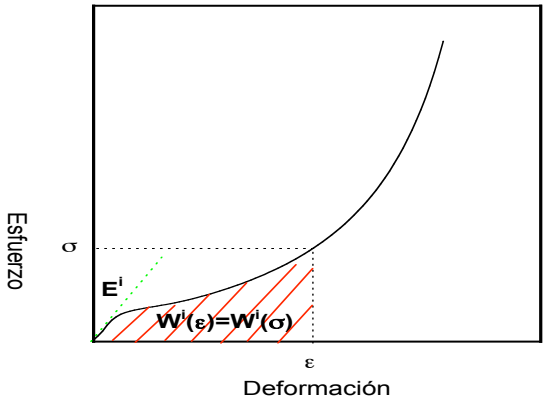
Figura 4.6. Ejemplo de los experimentos realizados para caracterizar el comportamiento mecánico



Nomenclatura para los diferentes ciclos

ε^i_0=Deformación mínima en el ciclo i-ésimo

ε^i_m=Deformación máxima en el ciclo i-ésimo



E^i= Pendiente de la curva esfuerzo deformación en el ciclo i-ésimo

$W^i(\sigma)=W^i(\varepsilon)$= Energía absorbida como función de σ o como función de ε para el ciclo i-ésimo

Figura 4.7. Nomenclatura utilizada para caracterizar los diferentes ciclos y cálculo del módulo de elasticidad y de la energía absorbida.

Diagramas de absorción de energía.

Existen diferentes aproximaciones para el estudiar la absorción de energía por parte de espumas poliméricas. Entre ellas se pueden citar los métodos basados en el factor de Jansen, en el factor de amortiguamiento, y el método de la curva de Rusch[29,30]. Todos se basan en un tratamiento matemático de las curvas experimentales esfuerzo-deformación.

Una aproximación diferente, que permite combinar resultados experimentales con modelización matemática, es el denominado método de los "Diagramas de absorción de energía"[29]. En la figura 4.5 hemos sintetizado los fundamentos del mismo para un tipo de muestras (NA).

De acuerdo con este esquema el método se puede dividir en tres etapas o pasos.

1) Un conjunto de muestras de un mismo tipo de material (igual composición química y tipo de proceso de espumado) y con diferentes densidades, se ensayan en compresión a una velocidad de deformación fija y a una temperatura dada. El resultado es una familia de curvas esfuerzo-deformación. En la figura 4.8(primer paso) se muestra dicha familia para las muestras NA, ensayadas a temperatura ambiente, y con una velocidad de deformación de 10^{-1} s^{-1}.

2) Partiendo de las curvas anteriores y usando la ecuación 4.15 se obtiene la energía absorbida por el material como función del esfuerzo aplicado a la espuma (figura 4.8. segundo paso).

3) La mejor muestra para un esfuerzo dado será aquella que absorbe más energía hasta dicho esfuerzo. De la figura 4.8(segundo paso) es posible deducir que cada espuma tiene un esfuerzo asociado para el que es la mejor elección. Este esfuerzo viene definido por el hombro en la curva de energía, ya que en este punto la curva de dicha espuma está por encima de cualquier otra curva. Para cada espuma podemos encontrar dicho punto (hombro en la curva energía frente a esfuerzo), y la envolvente de dichos puntos, que tiene aproximadamente un comportamiento lineal ($W=a+b\sigma$), da cuenta de la relación existente entre la energía absorbida y el esfuerzo para una elección óptima de la espuma (figura 4.8.tercer paso).

Es decir para un esfuerzo dado, y para un conjunto de espumas de diferentes densidades e identica composición química, existe una espuma que absorbe más energía que las demás. A partir de la figura 4.8(tercer paso) se puede determinar, para dicho

esfuerzo, cual es la densidad óptima (la que más energía absorbe) y cual es la máxima energía que es posible absorber.

Algunos comentarios sobre el método anterior son:

• Es posible obtener la relación $W=a+b\sigma$ para cada tipo de material y para cada ciclo. Esta relación se usará en la parte experimental (apartado 7.1) para comparar la energía absorbida por espumas de diferente tipo (diferente composición química y/o diferente proceso de espumado).

• En embalajes el esfuerzo σ (esfuerzo máximo permitido) está relacionado con el máximo esfuerzo que es posible aplicar al material que se desea proteger sin que este sufra daño. Este esfuerzo es un dato conocido en cada situación concreta, por lo que los diagramas anteriores pueden usarse para el diseño de embalajes en aplicaciones reales.

• Por otro lado, se debe tener en cuenta que el método previo puede aplicarse siempre que se conozcan las curvas esfuerzo-deformación de un conjunto de materiales, y que aunque nosotros, por razones de limitación experimental, lo hayamos empleado para velocidades de deformación relativamente bajas, también se podría aplicar para más altas velocidades.

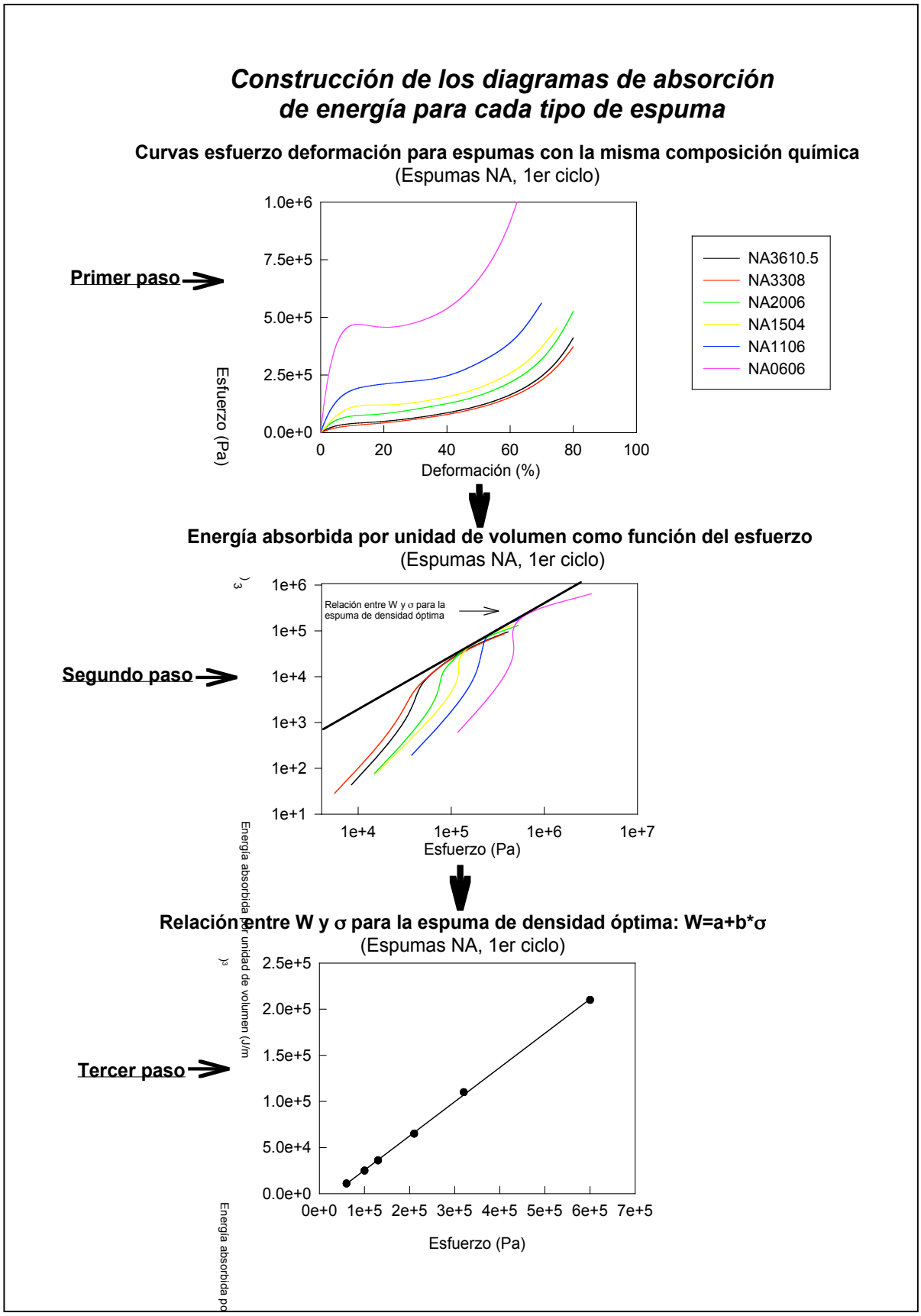


Figura 4.8. Ejemplo de construcción de un diagrama de absorción de energía

4.3.3.2. Experimentos de fluencia y recuperación.

Los experimentos de fluencia y recuperación se realizaron a temperatura ambiente en un equipo DMA7 (Perkin Elmer) en el modo de fluencia.

Todos los experimentos se realizaron en compresión. Habitualmente se utilzaron muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro y sólo para las muestras de mayor espesor se utilizaron muestras de mayor diámetro (ecuación 4.13). El programa de carga aplicado a las muestras puede verse en la figura 4.9a. Este consta de dos partes, en los primeros 20 minutos se aplicó una carga constante a la muestra (fluencia), en los siguientes 20 minutos dicha carga se eliminó y se dejó a la muestra recuperarse.

El esfuerzo de recuperación σ_r fue 1.3 10^3 Pa, suficientemente grande para mantener el plato superior en contacto con la muestra y suficientemente pequeño para poder despreciar la deformación producida en la misma.

Cada tipo de material se caracterizó mediante un total de cinco ensayos, cada uno de los cuales se realizó con diferentes esfuerzos de fluencia σ_c; los valores aplicados fueron: 3.3 10^5 Pa, 2.5 10^4 Pa, 1.9 10^4 Pa, 1.3 10^4 Pa y 6.4 10^3 Pa.

Una magnitud que se debe tener en cuenta en este tipo de experimentos, es el tiempo necesario para llegar al valor del esfuerzo de fluencia σ_c desde el esfuerzo de recuperación σ_r, o el tiempo necesario para disminuir el esfuerzo de fluencia hasta el esfuerzo de recuperación. Esta magnitud fue, para nuestros experimentos, de aproximadamente 1 segundo, valor lo suficientemente pequeño como para no tener que hacer correcciones en los resultados experimentales[31].

Una curva típica de la respuesta de estos materiales puede verse en la figura 4.9.b. Para comparar la respuesta de las diferentes espumas, se definieron una serie de cantidades que nos permiten caracterizar la curva anterior. Así, si $\varepsilon(t)$ representa la deformación como función del tiempo (tiempo en minutos) se definieron los siguientes parámetros.

$\varepsilon_i = \varepsilon(t=t_{m1})$ donde t_{m1} es el valor del tiempo en el que la derivada de la curva deformación frente a tiempo ($d\varepsilon/dt$) alcanza su valor máximo.

$\varepsilon_{max} = \varepsilon(t=20)$ es la deformación máxima alcanzada durante el experimento.

$\varepsilon_{ri} = \varepsilon(t=t_{m2})$ donde t_{m2} es el valor del tiempo en el que la derivada de la curva deformación frente a tiempo ($d\varepsilon/dt$) alcanza su valor mínimo

$\varepsilon_p = \varepsilon(t=40)$

$r_i = \varepsilon_{max}-\varepsilon_{ri}$

$r_r = \varepsilon_{ri}-\varepsilon_p$

Por último y para poder comparar experimentos en los cuales las deformaciones máximas alcanzadas eran distintas, se normalizaron las cantidades anteriores teniendo en cuenta la deformación máxima de cada experimento[32]. Así, se definieron las siguientes cantidades, que son las que se utilizaron en la comparación del comportamiento de las diferentes muestras.

Deformación instantánea $$E_i = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{max}} 100 \quad (4.16)$$

Deformación retardada $$E_r = \frac{\varepsilon_{max} - \varepsilon_i}{\varepsilon_{max}} 100 = 100 - E_i \quad (4.17)$$

Recuperación instantánea $$R_i = \frac{r_i}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_p} 100 \quad (4.18)$$

Recuperación retardada $$R_r = \frac{r_r}{\varepsilon_{max} - \varepsilon_p} 100 = 100 - R_i \quad (4.19)$$

Deformación residual normalizada $$E_p = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_{max}} 100 \quad (4.20)$$

Pendiente de la curva de recuperación $$RS(t_1, t_2) = -\frac{\varepsilon(t_1) - \varepsilon(t_2)}{t_1 - t_2} \quad t_1 > t_2 \quad (4.21)$$

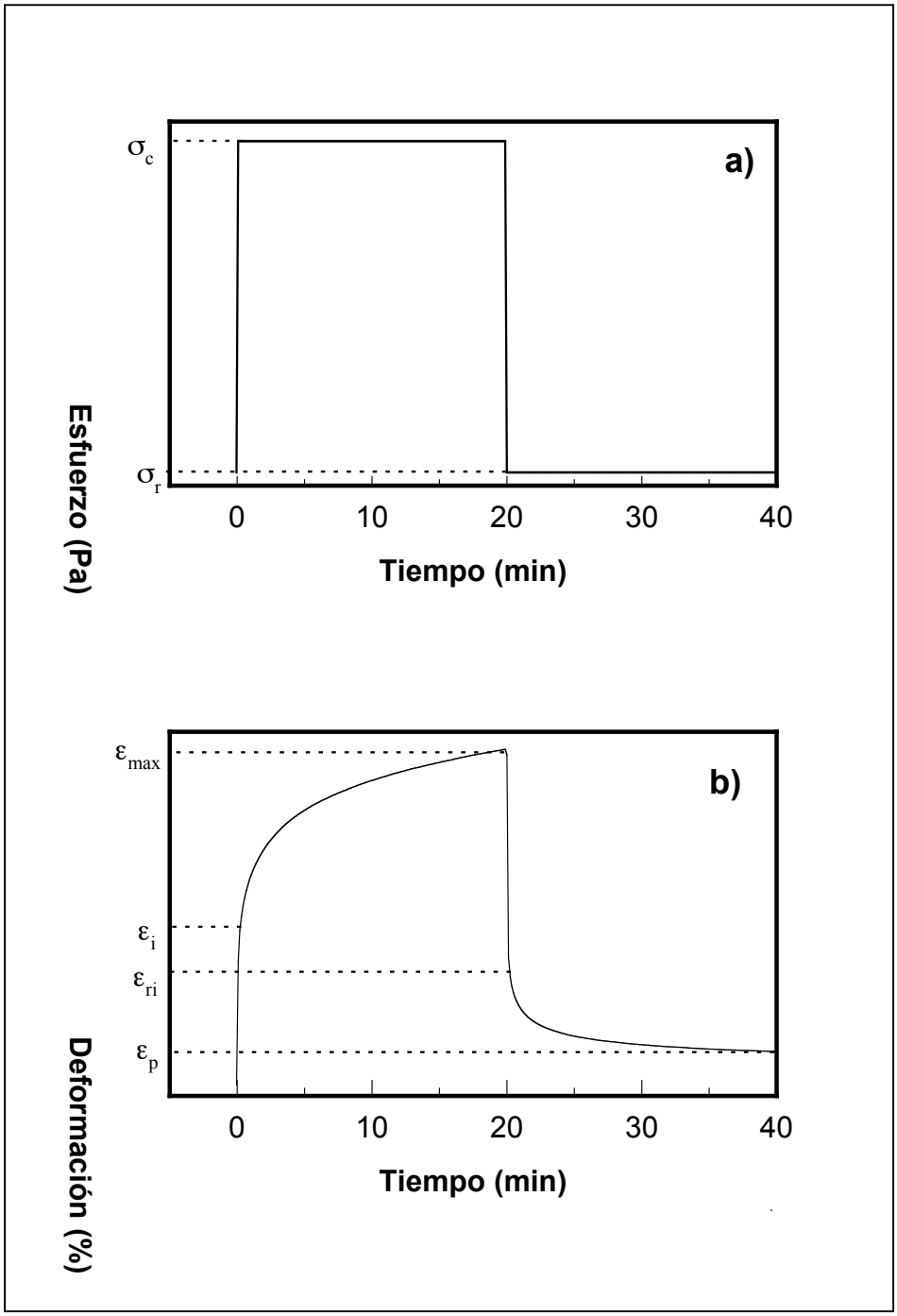


Figura 4.9.a) Programa de carga aplicado a las muestras, b) Curva de respuesta como función del tiempo

El significado de estos parámetros es el siguiente:

E_i y E_r dan cuenta de las deformaciones normalizadas (normalizadas por la deformación total) que se producen durante el experimento de fluencia, durante los primeros y después de los primeros segundos de dicho experimento.

E_p define la deformación no recuperada normalizada (normalizada por la deformación máxima) durante los 20 minutos del experimento de recuperación.

R_i y R_r representan las deformaciones normalizadas (normalizada por la deformación total recuperada ε_{max}- ε_p) en los primeros segundos y después de estos primeros segundos del proceso de recuperación.

Por último RS nos da una medida de la velocidad con que el material se recupera entre dos tiempos fijos t_1 y t_2.

De los experimentos anteriores y mediante la construcción de curvas isócronas esfuerzo-deformación[33], se puede además obtener información acerca de las propiedades mecánicas estáticas de estos materiales.

El tiempo de fluencia y recuperación se mantuvo constante ya que la intención que teníamos era investigar, en primer lugar, el efecto de la deformación máxima en la recuperación del material, y en segundo lugar, comparar el comportamiento de diferentes espumas en experimentos realizados bajo las mismas condiciones. El efecto del tiempo no fue objeto de nuestro estudio.

Por último, es importante tener en cuenta las limitaciones con las que se contó a la hora de realizar estos experimentos. El equipo utilizado tiene un límite para el esfuerzo máximo que se puede aplicar (aproximadamente 35kPa para la geometría utilizada). Debido a esto solamente se pudo medir hasta un 10% de deformación máxima para las espumas más densas, mientras que para las espumas de menor densidad se pudo llegar hasta un 35% de deformación máxima.

4.3.3.3. Ensayos de impacto por caída de dardo.

Los ensayo de impacto por caída de dardo se realizaron en una equipo instrumentado DARTVIS (CEAST, Torino). El dardo utilizado estaba constituido por un cabezal hemisférico de 12.7 mm de diámetro instrumentado mediante galgas extensiométricas.

Los ensayos fueron realizados sobre discos de 80 mm de diámetro que se fijaron a ambos lados (clamping system) mediante anillos de 60 y 80 mm de diámetro interno y externo respectivamente.

Se realizaron tres tipos de ensayos (ensayos de rotura, ensayos de rebote en flexión y ensayos de rebote en identación) todos ellos a temperatura ambiente.

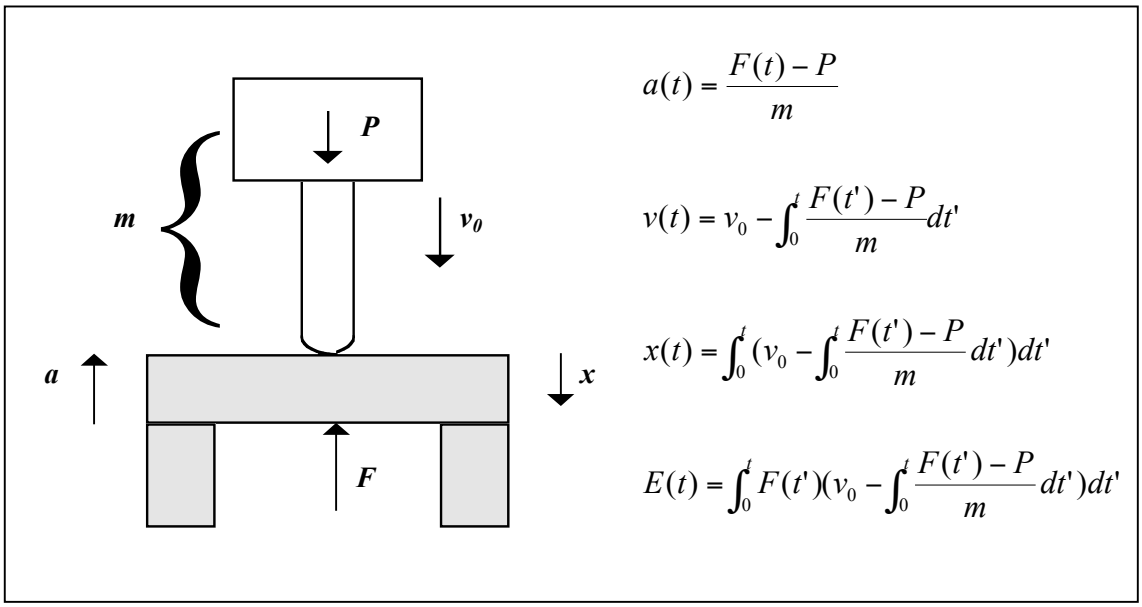
Ensayos de rotura.

Los ensayos de impacto son un medio, a veces arbitrario, de evaluar la tenacidad y la resistencia al impacto de un material. Hay varias clases de ensayos de impacto por péndulo (Izod y Charpy) y otros en los que se emplea la caída de dardos. Los ensayos de impacto por péndulo se utilizan ampliamente para caracterizar materiales plásticos sólidos, pero este tipo de ensayos son inadecuados para la caracterización de los materiales celulares, para los que se suelen utilizar ensayos por caída de peso o dardo.

Existen algunos estudios en los que la respuesta de espumas poliméricas se analizan bajo el impacto de un plato plano[34,35], en lugar del dardo hemisférico que hemos utilizado nosotros. En nuestra opinión el dardo que hemos utilizado representa mejor las situaciones reales en las que este tipo de materiales sufren el impacto de un elemento con una geometría que diste mucho de ser plana.

En nuestras investigaciones se utlizó una masa equivalente de 3743 gr y una altura para la caída del dardo de 990 mm. Esto lleva a una velocidad del dardo cuando impacta sobre la muestra (v_0) de 4.4 m/s, lo que para una muestra de 1 cm de espesor equivale a una velocidad de deformación de 440 s^{-1}. Bajo estas condiciones se encontró que el dardo penetró en las espumas, siendo despreciables los efectos dinámicos y el porcentaje de energía perdida por el impactor, por lo que se pudieron aplicar las ecuaciones del análisis estático para determinar a partir de la aceleración del cabezal (a), la velocidad (v), la posición (x) y energía (E) de este en función del tiempo[36] (figura 4.10).

Un ejemplo típico del comportamiento de los materiales bajo estudio, en este tipo de experimento, puede verse en la figura 4.11. Una vez que se ha aplicado el análisis estático, podemos representar la fuerza sobre la muestra como función del tiempo de experimentación.



$$a(t) = \frac{F(t) - P}{m}$$

$$v(t) = v_0 - \int_0^t \frac{F(t') - P}{m} dt'$$

$$x(t) = \int_0^t (v_0 - \int_0^t \frac{F(t') - P}{m} dt')dt'$$

$$E(t) = \int_0^t F(t')(v_0 - \int_0^t \frac{F(t') - P}{m} dt')dt'$$

Figura 4.10. Geometría y ecuaciones para los ensayos de impacto, dentro del análisis estático

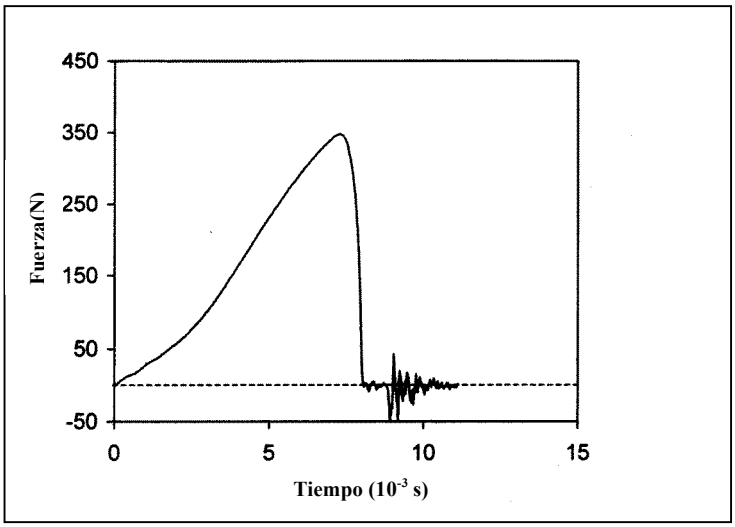


Figura 4.11. Curva fuerza aplicada en función del tiempo durante un ensayo de rotura.

De las curvas anteriores se pueden determinar las siguientes magnitudes, características de comportamiento bajo impacto.

Resistencia a la rotura para el esfuerzo máximo[37], σ_{max}

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{h^2}(1+\nu)(0.485\log\frac{a}{h}+0.52) \qquad (4.22)$$

donde F_{max} es la fuerza máxima, h el espesor de la muestra, a el radio interno de los anillos de sujeción, y ν el coeficiente de Poisson de la muestra.

Tenacidad de la muestra.

Se definió como el cociente entre la energía perdida por el dardo hasta que se alcanza la fuerza máxima, dividido entre el volumen de la muestra.

Ensayos de rebote.

En el primer tipo de ensayos (flexión) de las curvas fuerza vs. tiempo (figura 4.12), obtenidas de nuevo mediante el análisis estático, se obtuvieron los valores de la fuerza máxima (F_{max}) y tiempo de contacto (t_c) y a partir de ellos y mediante el modelo cuasi-estático, en el que se supone que la espuma se comporta como una material lineal y elástico de tal forma que se puede representar por un muelle de rigidez K, se pudieron determinar dos módulos de elasticidad[38,39]: el módulo calculado a partir de la fuerza máxima (E_{fmax}) y el módulo calculado a partir del tiempo de contacto (E_{tc}).

$$E = \frac{3a^2(3+\nu)(1-\nu)K}{4\pi h^3} \qquad (4.23)$$

donde $K = \frac{1}{m}\frac{F_{max}{}^2}{v_0{}^2}$ para el cálculo del módulo a través de la fuerza máxima

y $K = \frac{m\pi^2}{t_c^2}$ para el cálculo del módulo a través del tiempo de contacto.

y donde v_o es la velocidad del cabezal en el momento del impacto y K la rigidez de la muestra.

El valor medio entre E_{fmax} y E_{tc} se consideró como valor representativo del módulo de elasticidad del material.

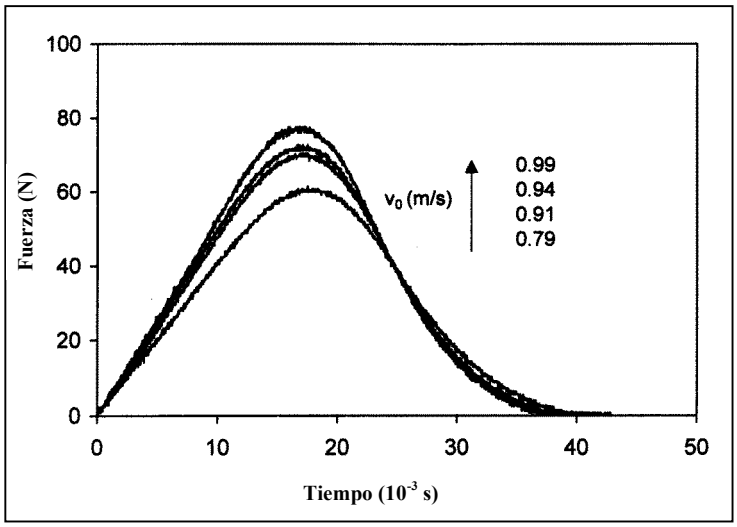


Figura 4.12. Curva fuerza aplicada en función tiempo en ensayos de rebote.

Por otro lado en los ensayos de identación el valor de E se obtuvo a partir del modelo propuesto por Greszckuck[40]. En este modelo conocidas las pendientes de las rectas experimentales, F_{max} vs. $v_o^{6/5}$ y t_c vs. $v_0^{-1/10}$.

$$F_{max} = n^{2/5}\left(\frac{5v_0^2}{4M}\right)^{3/5} \tag{3.24}$$

$$t_c = 2.94\left(\frac{5}{4Mv_0^{1/2}}\right)^{2/5} \tag{3.25}$$

se puede obtener el valor de n que aparece en la ley de Hertz[41], la cual está relacionada con las constantes de rigidez del aparato K_1 (1.38 10^{-6} mm^2/N) y de la muestra K_2. De esta

manera si se conoce la constante de rigidez del aparato se puede determinar la de la muestra y a partir de ésta el módulo de elasticidad a partir de las siguientes ecuaciones.

$$n = \frac{4\sqrt{R_1}}{3\pi(K_1 + K_2)} \tag{3.26}$$

$$E = \frac{1-\nu}{\pi K_2} \tag{3.27}$$

donde R_1 es el radio del cabezal hemisférico.

4.3.3.4. Análisis dinámico mecánico (DMA).

A diferencia de los materiales clásicos inorgánicos los polímeros se caracterizan por su elevado y homogéneo peso molecular, y por la existencia de importantes fuerzas intermoleculares, factores que hacen que las respuestas mecánicas de los polímeros dependan tanto del tiempo como de la temperatura (comportamiento viscoelástico).

Debido a que las espumas bajo estudio están constituidas por polímeros es esperable que presenten también un comportamiento viscoelástico característico. Por este motivo parecía interesante, de cara a completar el estudio de las propiedades mecánicas del material, realizar un estudio exhaustivo de su comportamiento viscoelástico. Además de su vertiente aplicativa, los estudios viscoelásticos también van a permitir investigar la estructura microscópica del material; de hecho nos van a dar información acerca de los modos de relajación de las cadenas poliméricas.

La caracterización dinámico mecánica del material se realizó en un equipo DMA7 de la casa Perkin Elmer. El equipo se calibró siguiendo las recomendaciones de la casa comercial que hizo el equipo.

El módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdidas (E'') y el factor de pérdidas (tan δ) se midieron en compresión con un sistema de platos paralelos de 10 mm de diámetro y muestras del mismo diámetro.

Por otra parte, es un hecho que las espumas poliméricas son materiales cuyo comportamiento mecánico, tanto estático como dinámico, se caracteriza por una elevada no linealidad[42,43]. Tanto desde el punto de vista científico fundamental como desde el aplicativo, la no linealidad complica enormemente el estudio de un sistema debido a que el número de variables que se deben considerar es superior a las que se presentan en los casos lineales.

En materiales no lineales y para el caso más general de experimentos dinámicos, a las variables externas habituales, (frecuencia de la excitación sinusoidal (f) y temperatura de la muestra (T)), se les debe añadir las magnitudes correspondientes a los esfuerzos aplicados, (esfuerzo estático (σ_{est}) y esfuerzo dinámico (σ_{din})) o la de las deformaciones producidas, (deformación estática (ε_{est}) y deformación dinámica (ε_{din}).

Por esta razón fue necesario tener en cuenta las magnitudes anteriores en la experimentación, realizándose el siguiente tipo de experimentos:

Caracterización del comportamiento no lineal.

Los medidas se realizaron a temperatura y frecuencias fijas y se estudio el efecto de los valores de deformación estática y dinámica en la respuesta del material. Otra posibilidad es la de estudiar el efecto del esfuerzo estático y del esfuerzo dinámico sobre la respuesta viscoelástica, pero debido a la gran variedad de muestras estudiadas, con un amplio rango de valores en el módulo de almacenamiento, consideramos más adecuado el estudio en términos de las deformaciones que sufre cada muestra. Esta elección se basa en que estos últimos son parámetros asociados a cada material y nos permiten hacer comparaciones entre espumas de propiedades muy diferentes.

Respuesta viscoelástica.

La respuesta viscoelástica del material se midió en el rango de temperaturas entre -40ºC y la temperatura de fusión de la matriz polimérica (previamente determinada por

DSC), con una velocidad de calentamiento de 5ºC/min y utilizando frecuencias entre 1 y 25Hz. Debido al comportamiento no lineal de los materiales los experimentos se realizaron con control sobre las deformaciones, de forma que tanto la deformación estática como la deformación dinámica se mantuvieron constantes a lo largo de toda la medida.

---

[1] Rhodes, M. B., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A. (ed),Chapman and Hall, London, 1994.

[2] Sparks, L.L. and Arvidson, J.M., in Proceedings of the SPI-28th Technical/Marketing Conference, Society of Plastics Industry, Inc., New York, p 273. 1984.

[3] Sims, G. L.A., Khunniteekol, C., *Cellular Polymers*, **13**, 137, 1994.

[4] ASTM D3576, Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.02,1994.

[5] Cowin, S. C. *Journal of Materials Science*, **26**, 5155, 1991.

[6] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 182, 1988.

[7] Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Duijsens, A., Saja, de J. A., *J. Polym. Sci. Polym, Phys. Ed.* in press, 1998.

[8] Runt, J., Harrison, I. R., in *"Methods of Experimental Physics"*, Fava, R.A. (ed), Academic Press, New York, 1980.

[9] Bershtein, V.A. and Egorov, V. M., *"Differential Scanning Calorimetry of Polymers"*, Ellis Horward Limited, U. K., 1994.

[10] Llorent,e M. A., Horta, A., *"Técnicas de Caracterización de Polímeros"*, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 1991.

[11] Wunderlich, B., in *Macromolecular Physics*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1973, 1976.

[12] Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 29, 1988.

[13] Chen, Z., Finet, C., Liddell, K., Thompson, D. P., White, J. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1429, 1992.

[14] Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 9, 1991.

[15] Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 97, 1991.

[16] UNE (Norma Española), "Determinación del contenido en cenizas de materiales plásticos", UNE 53-090, Marzo 1976.

[17] Campbell, D. and White, J. R., *"Polymer Characterisation: Physical Techniques"*, 2nd ed., Chapman and Hall, U.K.,p.50, 1991.

[18] Rockley, M.G., *Chem. Phys. Lett.,* **68**, 455, 1979.

[19] Rosencwaig,, A., "*Photoacustics and Photoacustics Spectroscopy"*, Wiley and Sons, New York, 1980.

[20] ASTM D2765, Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.01, 1990.

[21] Khunniteekol, C., Sims, G. L.A.,White, E. F. T., in *"Cellular and Microcellular Materials"*, Kumar, V. and Seeler K.A. (ed), Proceedings of the symposium on Cellular and Microcellular Materials, The American Society of Mechanical Engineers, Chicago, 1994.
[22] ASTM D1622, Annual Book of ASTM Standards, Vol 8. 01, 1993.

[23] Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Souto, J., Saja, de J.A., *Polymer Testing.,***16**, 287, 1997.

[24] Campbell,D. and White, J. R., *"Polymer Characterisation: Physical Techniques"*, 2nd ed., Chapman and Hall, U.K.,p. 313, 1991

[25] Rodríguez Llorente, S., *"Análisis Dinámico Mecánico: Esudio del PET"*, Trabajo de Licenciatura, Universidad de Valladolid, 1994.

[26] Rodríguez Pérez, M.A., *"Estudios Viscoelásticos de Espumas de Poliolefinas"*, Trabajo de Licenciatura, Universidad de Valladolid, 1995.

[27] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 122, 1988.

[28] Miltz, J., Ramon, O., Mizrahi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 281, 1990.

[29] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 212, 1988.

[30] Zangh, J. and Ahsby ,M. F., in *"Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials"*. Sieradzki, J., Green, D. J and Gibson, L. J., eds.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol 207., Boston, 1991.

[31] Turner, S., *"Mechanical Testing of Plastics"*, Longman Group Limited, England, 1983.

[32] Rodríguez-Pérez, M. A., Díez-Gutiérrez, S., Saja de, J.A., *Polym. Eng. Sci.,***38**, 831, 1998.

[33] Clutton, E. Q. and Rice, G. N., *Cellular Polymers*, **11**, 429, 1992.

[34] Mills N. J., and Hwang A. M. H., *Cellular Polymers*, **9**, 259, 1989.

[35] Loveridge, P., Mills, N. J., *Cellular Polymers*, **12**, 393, 1992.

[36] Casiraghi, T., Casfiglioni, G., Ronchetti, T., *J. Matter. Sci.*, **23**, 459, 1988.

[37] Timoshenko, S. P., Woinowsky-Krieger, *"Theory of Plates and Shells"*, McGraw-Hill, New York, p. 71, 1984.

[38] Martínez, A. B., Arnau, J., Santana, O., Gordillo,,A., *Inf. Tec.*, **5**, 19, 1994.

[39] Velasco, J.I., Arencón, D., Rodríguez-Pérez, M. A., Saja de, J. A., Martínez, A. B., *J. Matter. Sci.,* (in press 1998).

[40] Greszcuk, L. B., in *"Impact Dynamics"*, edited by Greszcuk, L. B., Zukas, J. A., Nicholas, H. F., Swift, H. F., Curran, D. R., John Wiley and Sons, New York, 55, 1982.

[41] Hertz, H., Reine, J., *Ang. Math.*, **92**, 156, 1881.

[42] Hilyard, N.C., Lee, W.L, Cunningham, A. *"Energy Dissipation in Polyurethane Cushion Foams and its Role in Dynamic Ride Confort*", Buist J. M. de., Proceedings of the International Conference on Cellular Polymers, Rapra Technology LTD , London, U.K., 1991.

[43] Hilyard, N. C., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A. (ed), Chapman and Hall, London, 1994.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

Planchas sólidas

5.1. PLANCHAS SÓLIDAS.

En el análisis físico de nuestras espumas era necesario conocer previamente parámetros característicos de los polímeros precursores en estado sólido. Por otra parte, ya hemos mencionado que las muestras industriales presentan una dispersidad inherente a los procesos de fabricación y un secretismo en relación con algunos componentes minoritarios.

Con estos antecedentes resultaba evidente que era necesario caracterizar las planchas sólidas de las que posteriormente, y mediante los procesos de espumado, indicados en el capítulo tercero, se obtendrían las espumas. Por su interés, ya citado, se analizaron algunas muestras pertenecientes a las variedades NA y TA (NA3610, NA3607, TA3506, TA3605 y TA1002). En nuestra exposición denominaremos a estas planchas sólidas con el nombre de la espuma a la que dan lugar. Finalmente, se debe tener en cuenta que los materiales estudiados ya habían sido entrecruzados, es decir, fueron extraídos del proceso industrial de espumado tras el entrecruzamiento y antes de la expansión y que las técnicas experimentales fueron las mismas que las utilizadas en la caracterización de las espumas.

A continuación citamos los resultados más interesantes referentes a la caracterización microscópica. Las magnitudes macroscópicas características de estos materiales se incluyen en los capítulos dedicados a la caracterización macroscópica de las espumas (capítulos 6 y 7).

5.1.1. ESPESOR Y DENSIDAD.

Las características básicas de las muestras estudiadas aparecen resumidas en la tabla 5.1.I.

En primer lugar se observa que existen pequeñas diferencia entre la densidad de las muestras NA y la de las TA del mismo grado de expansión (NA36 y TA36). La muestra NA parece tener una densidad ligeramente superior (1.3%). Además la densidad de la muestra TA1002 es menor que la de las TA35 y TA36, lo que parece indicar que la densidad del agente espumante es mayor que la del polímero base. Por otra parte esto

resulta evidente teniendo en cuenta la densidad típica del LDPE es del orden de los 920 kg/m^{3}que es claramente inferior a la de las planchas bajo estudio.

Material	Espesor (mm)	Densidad (kg/m^3)
NA3610	3.35	1006
NA3607	2.20	1003
TA3506	2.50	992
TA3605	2.55	993
TA1002	1.60	955

Tabla 5.1.I. Características básicas de las planchas sólidas estudiadas.

Por otro lado, también podemos observar que para dar lugar a espumas de 10, 7 y 5 mm de espesor, con la misma expansión (36), se utilizan planchas sólidas de espesores 3.35, 2.20 y 2.55 mm respectivamente. Esto da lugar a factores de incremento del espesor de 2.98, (10/3.35), 3.18 y 1.96, valores que son del mismo orden para las muestras NA y algo más bajo para las TA. Una consecuencia de este resultado es que las muestras TA se expanden, en la dirección del espesor, menos que las NA.

5.1.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

a) Agente espumante.

Mediante esta técnica hemos comprobado que además de la característica fusión del polímero base, se puede detectar el pico exotérmico de descomposición del agente espumante (figura 5.1.1).

En este punto surge otra diferencia entre las muestras NA y TA. La forma del pico de descomposición del agente espumante es diferente para ambos tipos de espumas. Mientras que las muestras TA se caracterizan por la presencia de un sólo pico entre 160ºC y 210ºC, en las muestras NA podemos detectar dos picos, empezando la descomposición de agente espumante a temperaturas ligeramente inferiores y finalizando a temperaturas ligeramente superiores.

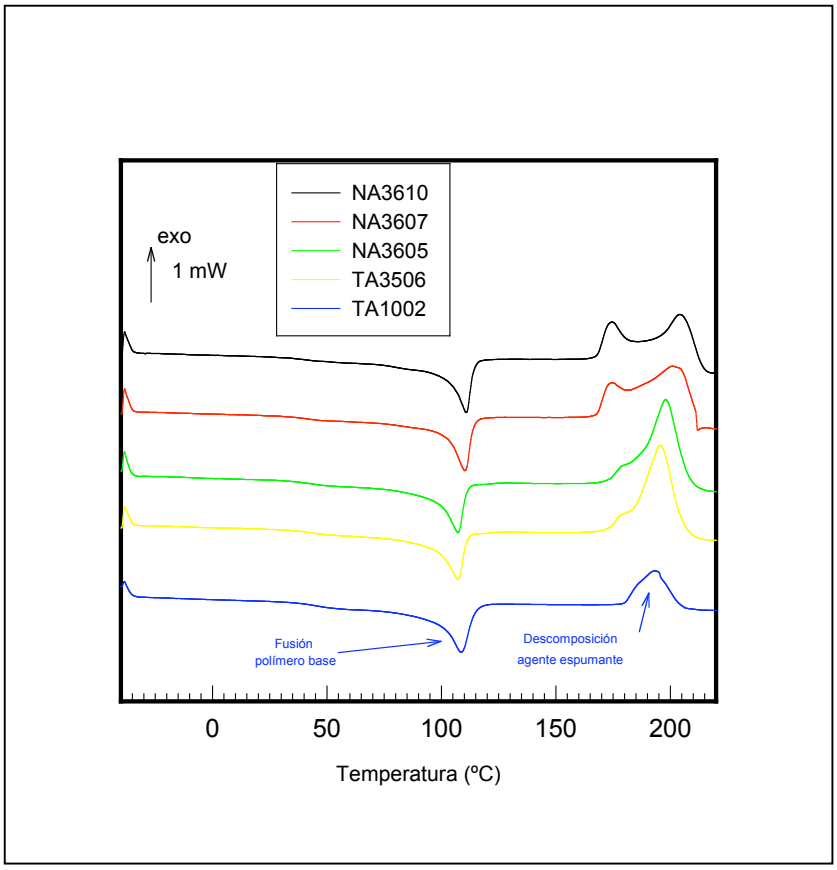


Figura 5.1.1. Termogramas de las planchas sólidas

Este resultado parece indicar que a las diferencias ya indicadas respecto a la dirección de espumado y magnitud del estirado, debemos añadir alguna diferencia más relacionada con el agente espumante utilizado en la producción de ambos tipos de espumas. En principio, estas diferencias podrían ser químicas (diferente composición química de dicho agente), o físicas (diferente distribución de tamaños de partícula). Es bien conocido que la distribución de tamaños de partícula determina tanto la velocidad de descomposición, como la temperatura a la cual comienza el proceso[1,2], por lo que ésta podría ser una de las causas para el doble pico que parece en las muestras NA.

Por otro lado observamos además que el pico de descomposición de la muestra TA1002 tiene menor intensidad, lo que se debe a la menor cantidad de agente espumante presente en esta muestra.

b) Polímero base.

La cristalinidades y temperaturas de fusión de los polímeros base de cada material, calculados tal y como se explicó en el capítulo 4, se recogen en la tabla 5.1.II.

Muestra	T_{m1} (ºC)	X_{c1}(%)	T_c(ºC)	X_c(%)	T_{m2}(ºC)	X_{c2}(%)
NA3610	110.7	36.0	95.9	34.4	108.9	33.9
NA3607	110.3	36.5	96.0	36.0	108.8	36.5
TA3506	107.2	36.3	90.9	36.6	105.4	36.1
TA3605	107.2	36.5	91.9	34.9	105.4	35.6
TA1002	107.1	40.2	90.8	38.9	105.4	38.4

Tabla 5.1.II: Temperaturas de fusión y cristalinidades de las planchas sólidas

Las cristalinidades son prácticamente las mismas para todas las muestras con similar grado de expansión; la única muestra que presenta una cristalinidad ligeramente superior es la muestra TA1002, lo que podría deberse a su menor contenido de agente espumante. Lógicamente, el cálculo exacto del grado de cristalinidad pasaría por hacer una corrección lineal en el valor obtenido utilizando las entalpías de fusión o cristalización, que tuviese en cuenta el porcentaje de agente espumante en la mezcla inicial.

Por otro lado, se observa que la temperatura de fusión de las muestras NA es ligeramente superior que la de las muestras TA, tanto en el primer como en el segundo calentamiento (entre 3 y 4ºC), lo que confirma el hecho que ya aparecía en el capítulo 3 (tablas 3.I y 3.III) en virtud del cual las muestras TA y NA se espumaban a partir de polietilenos de baja densidad ligeramente diferentes.

Otro resultado interesante se muestra en la figura 5.1.2, donde se comparan el primer calentamiento y el segundo calentamiento de una de las planchas sólidas. Se observa como a aproximadamente 50ºC y en el primer calentamiento aparece un pequeño hombro endotérmico que no aparece en el segundo. Este resultado volverá a aparecer en el estudio de las espumas, por lo que dejamos su discusión para más adelante (apartado

5.2), simplemente adelantar ahora que está asociado a un fenómeno de envejecimiento físico de la matriz polimérica.

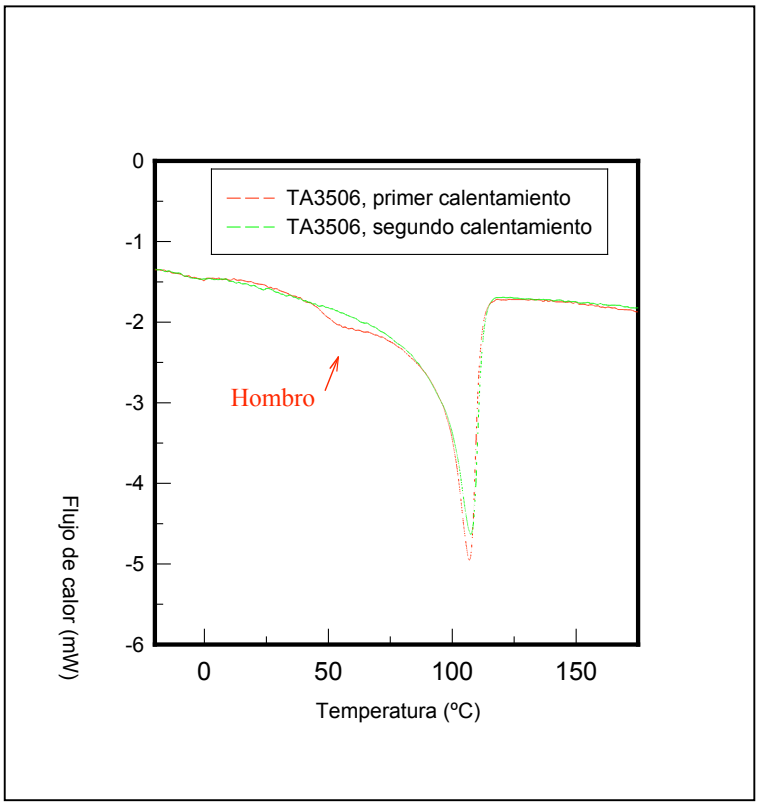
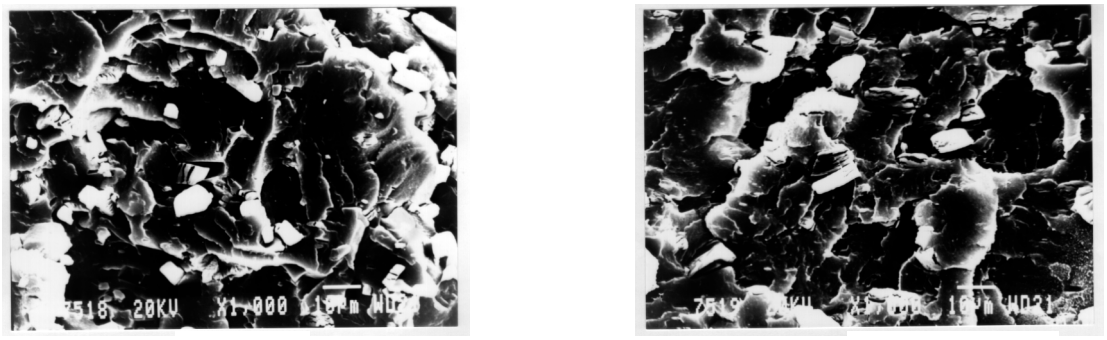


Figura 5.1.2. Termograma de la plancha sólida TA3506 en el primer y segundo calentamiento.

5.1.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

En la figura 5.1.3 se muestran dos ejemplos correspondientes a una sección fracturada de dos de las planchas sólidas estudiadas (NA3607, TA3506). Una observación de estas micrografías indica, en ambas, la presencia de una importante cantidad de agente espumante, así como, que dicho agente parece tener un aspecto ligeramente diferente (mayor tamaño medio y mejor adherido a la matriz en las muestras NA). De todas maneras y debido al carácter cualitativo de la técnica estas observaciones deben tomarse con las debidas precauciones.



a) b)

Figura 5.1.3. Micrografías planchas sólidas, a) TA3506, b) NA3607.

5.1.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Las posibles diferencias químicas entre los agentes espumantes se estudiaron mediante espectroscopia IR por detección fotoacústica. En la figura 5.1.4 se recogen los espectros para dos de las planchas sólidas.

Se observa que ambos espectros son prácticamente análogos. Las únicas diferencias apreciables son dos bandas a aproximadamente 1600 cm^{-1} y 1250cm^{-1} presentes en el espectro de la muestra NA, que podrían corresponderse con las vibraciones "stretching" del enlace doble carbono oxigeno y "stretching" del enlace simple carbono oxigeno, característicos del copolímero EVA[3,4], que está presente en las muestras NA. Para verificar que dichos picos no derivan del agente espumante se registraron los espectros de las espumas que resultan de planchas sólidas análogas a las anteriores. En dichos espectros, en primer lugar, se observó que existen picos que disminuyen considerablemente su intensidad; estos picos son naturalmente los que estaban asociados al agente espumante, que desaparece en parte, durante la expansión. En segundo lugar se detectan una serie de picos que se mantienen tras el espumado, entre ellos los que habíamos asociado al copolímero EVA, lo que confirma la hipótesis anterior.

La conclusión principal de este análisis es que químicamente, y dentro de los márgenes en los que la espectroscopia IR nos lo permite asegurar, los agentes espumantes de muestras NA y TA parecen ser idénticos. Por otro lado, un análisis de la posición de los picos de los espectros lleva a la conclusión de que los asociados a la azocarbonamida están presentes, por lo que confirmamos así su presencia como agente espumante en la formación de las espumas.

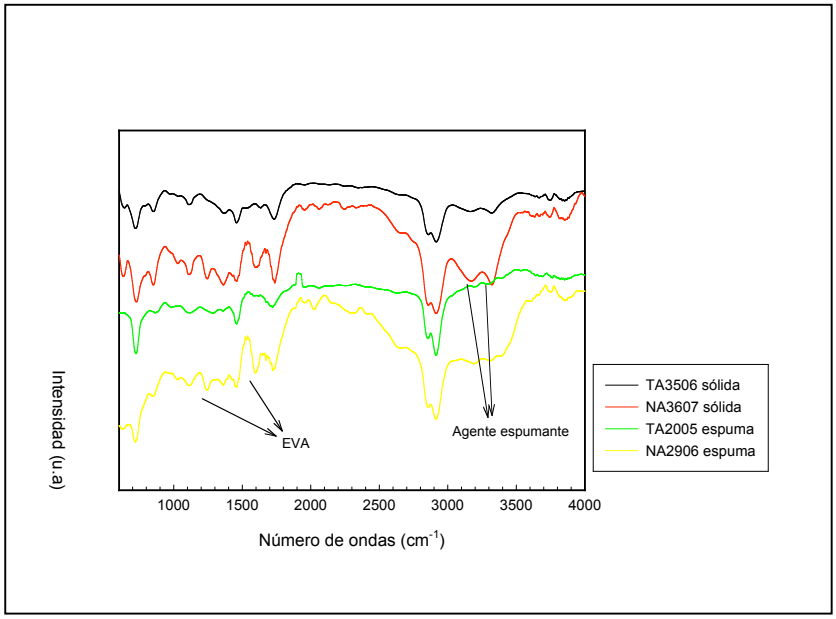


Figura 5.1.4. Espectros IR planchas sólidas y espumas

5.1.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS ALTOS. (WAXD).

En la figura 5.1.5 aparecen un par de ejemplos significativos de los experimentos de difracción de rayos X. La nomenclatura utilizada para distinguir entre diferentes direcciones es la que se describió en la figura 4.4. En la figura se incluyen además los difractogramas de espumas realizadas a partir de planchas sólidas análogas a las estudiadas en este apartado.

Es bien conocido que la conformación de menor energía para el polietileno corresponde a una estructura molecular con todos los enlaces carbono carbono en posición trans, es decir un zig-zag en un plano[5]. Este polímero cristaliza en el sistema ortorrómbico con las moléculas poliméricas alineadas paralelas al eje c, siendo los parámetros de su red cristalina, a=7.418 Å, b=4.946 Å, c=2.546 Å. El polietileno

ortorrómbico es la estructura cristalina más estable para este polímero aunque, en algunos casos, se puede formar una modificación monoclínica por deformación mecánica del cristal ortorrómbico[5].

En términos generales, los picos que se pueden detectar en un experimento de difracción de rayos X (λ=1.54 Å) asociados a la fase ortorrómbica del PE corresponden con los siguientes planos: (110) a un ángulo de Bragg 2θ =21.6º, (200) a un ángulo 2θ=23.9º, (210) a un ángulo 2θ=30.08 y (020) a un ángulo de 35.3º, siendo en general los más intensos los que se corresponden con las familias de planos (110) y (200)[6].

En nuestros experimentos detectamos claramente los picos asociados a los planos (110), (200) y (020). Debido a su baja intensidad no se detecta claramente el pico (210). Además, en las planchas aparecen otra serie de picos a ángulos de Bragg de 2θ=15.6, 27.0 y 28.6º, que estarían asociados a la presencia del agente espumante (que tiene por lo tanto una estructura posiblemente semicristalina) y que prácticamente desaparecen tras la expansión. Los picos que no desaparecen en los difractogramas de las espumas son los característicos del polietileno, lo que confirma que mediante esta técnica no detectamos ningún otro aditivo. Una última observación de los difractogramas indica que las intensidades de los picos a ángulos 15.6 y 28.6 es muy superior para las muestras TA

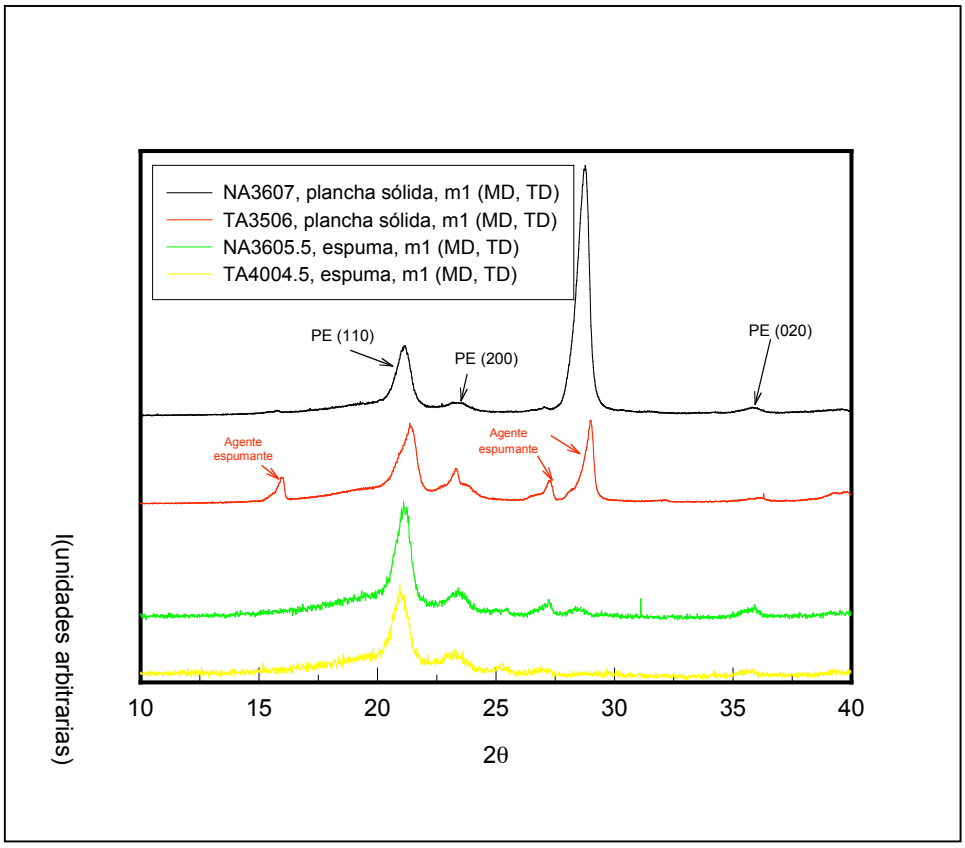


Figura 5.1.5. Difractogramas de las espumas NA3606.5 y TA4004.5 y de las planchas sólidas NA3607 y TA3506 en incidencia sobre la superficie de la plancha.

a) Orientación del Polietileno.

En la figura 5.1.6 se muestran los difractogramas de dos de las planchas sólidas, obtenidos para diversas direcciones de incidencia de los rayos X. Se puede observar que cuando la radiación incide desde las diferentes direcciones aparecen pequeñas diferencias en las intensidades de los picos asociados a los cristales ortorrómbicos del polietileno. Así por ejemplo, si nos fijamos en las experiencias en las direcciones (MD, TD) y (TD, ED), podemos concluir que mientras la intensidad del pico asociado al conjunto de planos (110) decrece, cuando pasamos de la primera a la segunda dirección, la intensidad del pico (200) tiene un comportamiento contrario. Este tipo de resultado es característico de un material con una estructura cristalina orientada y que por lo tanto es anisótropo[7,8,9,10].

Una forma de caracterizar la orientación de la fase cristalina es a través del estudio de las intensidades de los picos en los difractogramas, o mejor ya que dichas intensidades

dependen de factores instrumentales como la superficie de muestra irradiada o el tiempo de experimentación, a través de intensidades relativas, es decir cocientes entre las intensidades de varios picos significativos.

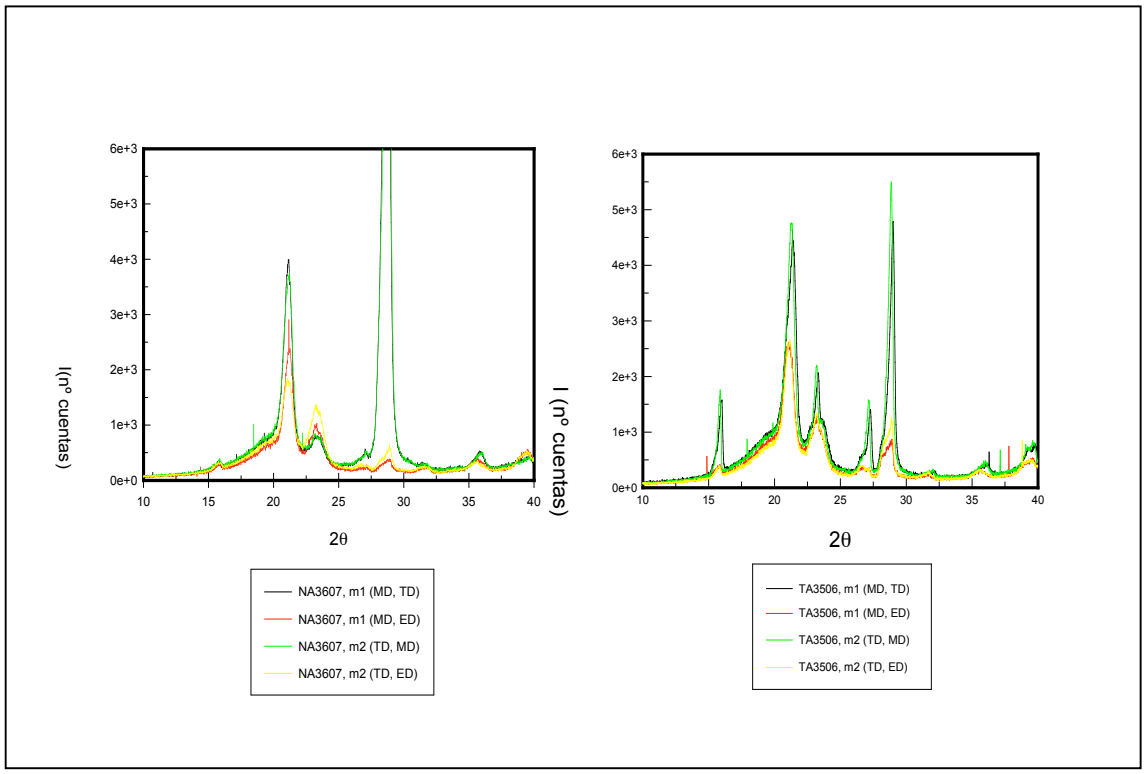


Figura 5.1.6. Difractogramas de dos de las planchas sólidas, obtenidos desde diferentes direcciones

En nuestro caso hemos utilizado los cocientes de intensidades entre los planos (200) y (020) puesto que estos dos planos son perpendiculares entre si. En la tabla 5.1.III y para dos de las planchas sólidas estudiadas (para el resto se obtienen resultados análogos) se incluyen las intensidades de los picos y los valores resultantes del cociente anterior.

Experimento	I(100)	I(200)	I(020)	I(200)/I(020)
NA3607 m1 (MD, TD)	2837	771	497	1.55
NA3607 m1 (MD, ED)	2334	979	379	2.58
NA3607 m2 (TD, MD)	3681	794	478	1.66
NA3607 m2 (TD, ED)	1809	1366	336	4.06
TA1002 m1 (MD, TD)	5017	1569	443	3.54
TA1002 m1 (MD, ED)	2804	1117	256	4.36
TA1002 m2 (TD, MD)	4977	1395	467	2.99
TA1002 m2 (TD, ED)	3097	1151	283	4.07

Tabla 5.1.III. Intensidades de los picos de difracción asociados a los planos (110), (200) y (020) para diferentes direcciones de incidencia de los ravos X.

Para las dos planchas sólidas estudiadas, y tanto para la muestra m_1 como para la m_2, el cociente de intensidades entre los planos (200) y (020) es inferior cuando el haz de rayos X incide sobre la superficie de la plancha ((MD, TD) o (TD, MD)) que cuando lo hace en la dirección perpendicular ((MD, ED) o (TD, ED)). Este resultado sugiere una orientación preferencial biaxial de los ejes a y c del cristal ortorómbico de polietileno paralelos a la superficie de la plancha, mientras que el eje b estaría principalmente orientado en la dirección perpendicular a esta superficie.

Si el material fuera isótropo el cociente I(200)/I(020) sería el mismo desde cualquiera de las direcciones de incidencia. Esto nos sugiere una forma cualitativa de estimar el grado de orientación, a través de la diferencia porcentual entre los valores de dichos cocientes cuando éstos se obtienen para incidencia desde diferentes direcciones. Los valores de dichas diferencias para las muestras NA3607 y TA1002 son aproximadamente del 52% y del 25% (donde hemos tomado un valor medio de la diferencias para la muestra m_1 y para la m_2).

b) Orientación del agente espumante.

Si consideramos ahora los 3 picos de difracción que previamente habíamos asociado a la presencia del agente espumante en las planchas sólidas (picos a ángulos de Bragg de 2θ=15.6, 27.0 y 28.6º), observamos que en este caso las intensidad de dichos

picos depende muy claramente de la dirección de incidencia del haz de rayos X. Esto induce a pensar que también los cristales de agente espumante presentan una orientación preferencial, que estaría inducida por el proceso de extrusión.

5.1.6. CONTENDIO DE CENIZAS.

Se realizaron ensayos de calcinación y en las planchas sólidas bajo estudio no se encontraron restos orgánicos importantes. La masa resultante tras la calcinación resultó ser un 0.04% de la inicial para la muestra TA y de un 0.06% para NA, valores que están dentro del orden de magnitud de las cantidades de pigmentos utilizados en la formulación inicial. Se concluye por lo tanto que el contenido de material inorgánico es despreciable, siendo los pigmentos inorgánicos, detectados mediante microanálisis electrónico, la única aportación.

5.1.7. REUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Hemos caracterizado un conjunto de planchas sólidas base de algunas de las espumas objeto de esta investigación. Las principales conclusiones obtenidas y que nos serán útiles en la posterior interpretación de los resultados experimentales son:

• El espesor final de la espuma, para una expansión dada, se controla mediante el espesor inicial de la plancha sólida.

• Los agentes espumante utilizados en el procesado de las espumas NA y TA son ligeramente diferentes. Las diferencias podrían ser tanto químicas (diferente composición) como morfológicas (diferente distribución de tamaños de partícula). Nuestros resultados parecen indicar que las diferencias son más bien morfológicas, aunque no existe una seguridad absoluta a este respecto.

• Las planchas sólidas son anisótropas, ya que presentan una orientación cristalina condicionada por el proceso de extrusión.

• El polímero base de las planchas presenta un fenómeno de envejecimiento físico.

• El contendido de material inorgánico presente en las espumas es muy bajo y está asociado a la presencia de pigmentos.

[1] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 219, 1988.

[2] Puri, R. R.and Collington, K.T., *Cellular Polymers*, **7**, 57, 1988.

[3] Pretsch, E., Clerc, T.,Seibl, J., Simon, W., "Tablas para la elucidación de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Alhambra, Madrid, 1980.

[4] Young, R. J. and Lovell, P. A., *"Introduction to Polymers"*, Cambridge University Press, 2nd Ed. London, U.K., p.223, 1983.

[5] Young, R. J. and Lovell, P. A., *"Introduction to Polymers"*, Cambridge University Press, 2nd Ed. London, U.K., p.250, 1983.

[6] Ryan, A. J., Brass, W., Mant, G. R., Derbyshire G. E., *Polymer*, **35**, 4537, 1994.

[7] Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 29, 1988.

[8] Chen Z., Finet C., Liddell K., Thompson D. P., White J. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1429, 1992.

[9] Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 9, 1991.

[10] Fujiyama, M., and Wakino, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 97, 1991.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

Características de la Matriz Polimérica

5.2. CARACTERTÍSTICAS DE LA MATRIZ POLIMÉRICA.

5.2.1. INTRODUCCIÓN.

En el presente apartado nos centraremos en el estudio de las características básicas (composición química, grado de cristalinidad, estructura molecular y supermolecular) del polímero que conforma las paredes y las aristas de las celdas de cada espuma. Este estudio entendimos que debía realizarse sobre el producto final ya espumado, ya que las condiciones de cristalización del polímero en la espuma son bastante diferentes a las de cristalización en la plancha sólida.

Este hecho es uno de los principales problemas con los que nos encontraremos al comparar las propiedades de nuestros materiales con aquellas predichas por diferentes teorías. Éstas, en general, se enuncian admitiendo que se conocen las propiedades macroscópicas del polímero base que forma la matriz polimérica. En realidad lo que realmente se conoce son las propiedades de ese mismo material en una plancha sólida y esto, en nuestra opinión, omite el hecho de que las diferentes condiciones de cristalización de las planchas y del polímero en las paredes de las celdas, podrían inducir una morfología y por lo tanto unas propiedades diferentes. Además, no debemos olvidar que debido al procesado de nuestros materiales, éstos presentan restos de agente espumante y la cantidad del mismo es diferente en la plancha y en la espuma.

Otro aspecto importante que queremos destacar es que en la actualidad existen una serie de estudios, más o menos detallados, sobre la influencia de la densidad en las propiedades de los materiales celulares de celda cerrada[1,2,3]. Sin embargo, no se ha abordado aún el análisis de la influencia de la morfología del polímero base en las propiedades finales de las espumas poliolefínicas. Como se mostrará a lo largo de este trabajo este tema resulta importante, puesto que dependiendo de la propiedad física que se considere, dicha influencia puede ser mayor o menor, resultado que puede ser utilizado en la optimización de las propiedades en ciertas aplicaciones. La razón principal para que no se haya progresado en este tema es el no haber profundizado en el análisis de la cristalinidad de los materiales, y las correspondientes dificultades asociadas a la complicada estructura semicristalina. En nuestro caso, y debido a que poseemos una gran cantidad de materiales basados principalmente en diferentes tipos de PE, vamos a encontrarnos con espumas con diferentes morfologías semicristalinas, circunstancia que

favorece el poder evaluar el efecto de dichas morfologías en ciertas propiedades macroscópicas. Así uno de los objetivos de este apartado es esclarecer las diferencias estructurales entre los diferentes tipos de polietilenos estudiados.

5.2.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

5.2.2.1. Termogramas de los diferentes tipos de espumas.

Es importante destacar que el comportamiento cualitativo de todas las muestras dentro de un mismo tipo es constante para las diferentes densidades, por lo que inicialmente nos limitamos a estudiar el comportamiento de una muestra de cada tipo. En las figuras 5.2.1 y 5.2.2 se muestran los termogramas obtenidos, en el segundo calentamiento, de una muestra característica de los diferentes tipos. (NA, NE, NEE, NSR, NT, NL, NP, TA, TE, TEE, TTN, TL, TP, Hybrar y XA).

Naturalmente se detectó el pico de fusión característico de cada tipo de polímero y, en el caso de que el material este basado en una mezcla de varios polímeros, detectamos un pico por cada componente en la mezcla. Esto nos permitió verificar cualitativamente las composiciones químicas de cada tipo de material, algo que es recomendable hacer cuando se trabaja con materiales industriales. Para ello utilizamos los segundos calentamientos de calentamiento, pues de este modo comparamos el comportamiento de los materiales sometidos a la misma historia térmica.

Los termogramas de los distintos materiales nos dan la siguiente información cualitativa.

• Las muestras TA, basadas en polietileno de baja densidad al 100%, presentan un solo pico de fusión a aproximadamente 107 ºC.

• Las muestras TE, basadas en un copolímero de etileno y acetato de vinilo (VA) con un contenido de VA del 7%, presentan también un solo pico de fusión a aproximadamente 103 ºC.

Muestra	T_{m1} (ºC)	X_{c1} (%) o ΔH_1(J/g)	Tc(ºC)	Xc(%) o ΔH_c(J/g)	T_{m2} (ºC)	X_{c2} (%) o ΔH_2(J/g)
NA3606.5	107.9	42.5	91.6	35.0	108.7	36.9
NA3610.5	109.6	39.2	93.5	37.5	111.1	36.7
NA3308 (v)	109.1	40.6	95.8	37.3	109.6	38.3
NA3308 (g)	108.9	40.6	94.9	34.6	109.6	36.9
NA2906	108.9	40.7	93.8	37.8	109.6	39.2
NA2006	108.6	40.5	93.5	36.5	109.9	36.2
NA2012	110.0	43.5	93.0	41.6	110.5	43.6
NA1408	107.7	42.7	88.8	38.3	109.6	39.2
NA1106	109.1	43.0	91.0	39.2	111.7	39.1
NA1107	108.9	42.5	89.8	37.4	109.6	38.8
NA0806	108.9	45.0	88.9	39.2	110.6	40.8
NA0605	110.0	43.2	90.0	41.3	111.5	42.5
NE1106	87.0 / 108.6 (**)	38.3	92.2	34.8	90.4 / 109.9 (**)	34.4
NE1710.5	90.2 / 109.8	35.3	91.8	31.2	89.9 / 110.1	34.4
NEE2910	84.3 / ---	27.4	64.8	23.5	87.6 / ---	25.8
NEE2012	87.3 /111.05	32.6	68.5	26.1	88.6 / 111.1	30.4
NEE1109	88.3 / 107.7	30.9	69.1	29.9	90 / 109.4	28.0
NSR2512	86.9	21.3	68.5	25.3	88.8	24.9
NT2510	106.1 /126.3	47.4	113.5	50.5	106.3 /127.7	49.0
NT2008	106.6 /124.8	50.1	110.2	49.8	107.2 /127.1	50.8
NT0805	106.2 /125.5	52.5	107.0	50.2	107.4 /127.7	50.3
NT0405	106.0 /125.3	54.2	109.0	50.6	106.7 /125.5	52.1
NT0905	105.6 /125.3	50.8	105.2	48.9	108.0 /128.5	49.6
NLB2910	107.4	37.4	94.8	32.4	110.0	37.6
NLB1408	106.1	39.4	94.5	37.3	108.6	39.4
NLB1106	107.8	41.4	95.0	39.7	109.4	41.0
NLA0705.5	106.7	41.8	92.3	39.2	109.1	40.1

Tabla 5.2.I. Temperatura de fusión en el primer y segundo calentamiento (T_{m1}), (T_{m2}), temperatura de cristalización (T_c) y cristalinidades(X_{c1}, X_c, X_{c2}) de las diferentes muestras en los diferentes experimentos. (**) Cuando los experimentos de calentamiento presentan dos claros picos endotérmicos se han determinado los dos picos de fusión, que aparecen en la tabla separados por una barra.

Muestra	T_{m1} (ºC)	X_{c1} (%) o ΔH_1(J/g)	Tc(ºC)	Xc(%) o ΔH_c(J/g)	T_{m2} (ºC)	X_{c2} (%) o ΔH_2(J/g)
NPA1503	121.4 /148.0 (**)	111.3 (*)	107.4	113.2(*)	122.4 /149.0 (**)	125.6 (*)
TA4005	104.4	42.0	88.5	36.0	106.8	35.5
TA3005	104.3	39.1	89.6	36.0	106.7	36.0
TA2005	104.2	40.8	86.8	36.9	106.2	38.4
TA1704	105.3	39.3	86.9	37.2	107.6	37.6
TA1505	104.7	42.0	87.5	37.6	106.6	38.9
TA1504.5	105.3	41.3	85.1	37.6	107.6	38.9
TA1002	105.3	42.2	86.9	37.9	107.6	38.2
TA0504	106.5	42.0	86.4	38.3	108.0	38.7
TE1503	105.3	37.1	84.4	35.5	102.9	39.6
TEE2003	90.4	29.8	71.9	25.9	91.9	28.2
TEE3003	89.1	28.4	70.3	27.6	90.3	27.6
TTN1002	99.4 / 127.3	53.1	107.6	50.3	100.5 /124.6	51.0
TL3008	104.2	35.0	88.6	39.6	102.2	40.6
TL2005	105.0	39.0	93.4	38.9	104.4	36.7
TL1502	108.9	39.8	94.7	39.9	103.4	40.2
TL1202	109.4	40.8	93.6	40.9	104.4	41.0
TPSPV1502.5	115.3 /144.0	92.9 (e)	102.4	95.9 (e)	120.3 /146.4	95.3(e)
Hybrar /LDPE 30/70	104.9	87.8 (*)	88.8	91.6 (*)	106.3	88.4 (*)
Hybrar/ LDPE 70/30	105.0	49.2 (*)	88.8	47.8 (*)	106.1	45.8 (*)
VL3505	101.8	32.8	89.1	33.9	102.3	32.1
VL3507	102.6	29.7	92.1	31.2	102.6	30.4
VL3007	101.6	33.4	92.1	30.8	102.6	30.4
XA0605	99.2	28.1	74.4	32.4	99.4	31.9
XA0805	97.1	34.4	75.8	34.3	99.1	33.3

Tabla 5.2.I.(Continuación) Temperatura de fusión en el primer y segundo calentamiento (T_{m1}), (T_{m2}), temperatura de cristalización (T_c) y cristalinidades(X_{c1}, X_c, X_{c2}) de las diferentes muestras. (*) Cuando no se puede determinar la cristalinidad directamente, dado que el material está basado en una mezcla de polímeros de la que no conocemos exactamente la proporción de cada uno de ellos, damos el dato de entalpia de fusión o cristalización.(**) Cuando los experimentos de calentamiento presentan dos claras endotermas, se han determinado los dos picos de fusión, que aparecen en la tabla separados por una barra.

• Las muestras TEE están basadas en un copolímero de etileno y acetato de vinilo con una proporción de VA del 14%, por esta razón el DSC de estas muestras muestra un solo pico a aproximadamente 91º C.

• Las muestras TTN presentan dos endotermas de fusión, cada una de ellas asociada a cada tipo de polietileno presente en la muestra. La fase de polietileno de baja densidad funde a aproximadamente 100ºC y la de alta densidad a 125ºC.

• Las TL presentan un pico de fusión más ancho que los anteriores, asociado al contenido de polietileno lineal de baja densidad presente en este tipo de materiales.

• En la muestra TP también aparecen dos picos de fusión; el primero de ellos (115ºC) está asociado a la presencia de polietileno y el segundo (146ºC) está asociado a la fase de polipropileno.

• La muestras XA, basada en un copolímero de etileno y acetato de vinilo con bajo contenido de este último componente 7%, tiene un termograma con un punto de fusión de aproximadamente 98ºC.

• Las muestras Hybrar están basadas en una mezcla de LDPE y el copolímero amorfo VS, por ello únicamente presentan el característico pico de fusión de la fase de polietileno a aproximadamente 106ºC.

• Las muestras NA tienen un contenido básico de LDPE, pero existe además un pequeño hombro endotérmico, a aproximadamente 88ºC, asociado a la pequeña fracción de EVA (<10%) presente en estos materiales. Las muestras NE y NEE tienen un comportamiento cualitativo similar a la de las NA pero debido a la mayor fracción de EVA presente en estas muestras, el pico asociado a esta fase es más intenso en detrimento del pico asociado a la fase de LDPE.

• Las muestras NLB presentan un pico de fusión más ancho por la misma razón que las muestras TL.

• Las muestras NSR están basadas en una mezcla de EVA y EPR por lo que su pico de fusión aparece a 88ºC (EVA)

• Las muestras NT presentan dos picos de fusión, cada de uno de ellos asociado con cada uno de los polietilenos que las constituyen, LDPE (110ºC) y HDPE (125ºC).

• Por último la muestra NPA, basada en una mezcla de HDPE y PP, presenta un pico asociado a cada uno de los dos materiales. El pico a 121 ºC corresponde a la fracción de HDPE, y el pico a 147ºC a la fracción de PP.

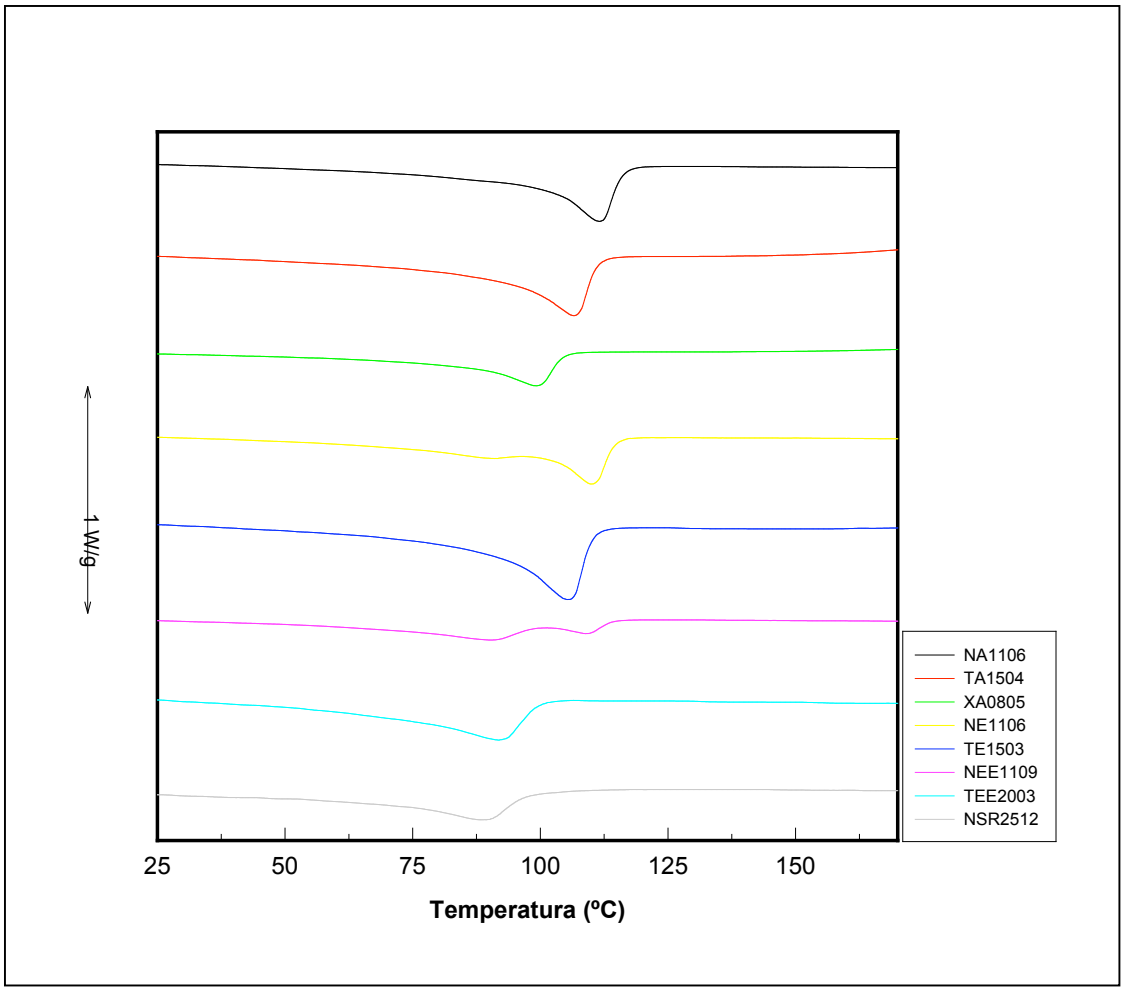


Figura 5.2.1. Termogramas de distintos materiales.

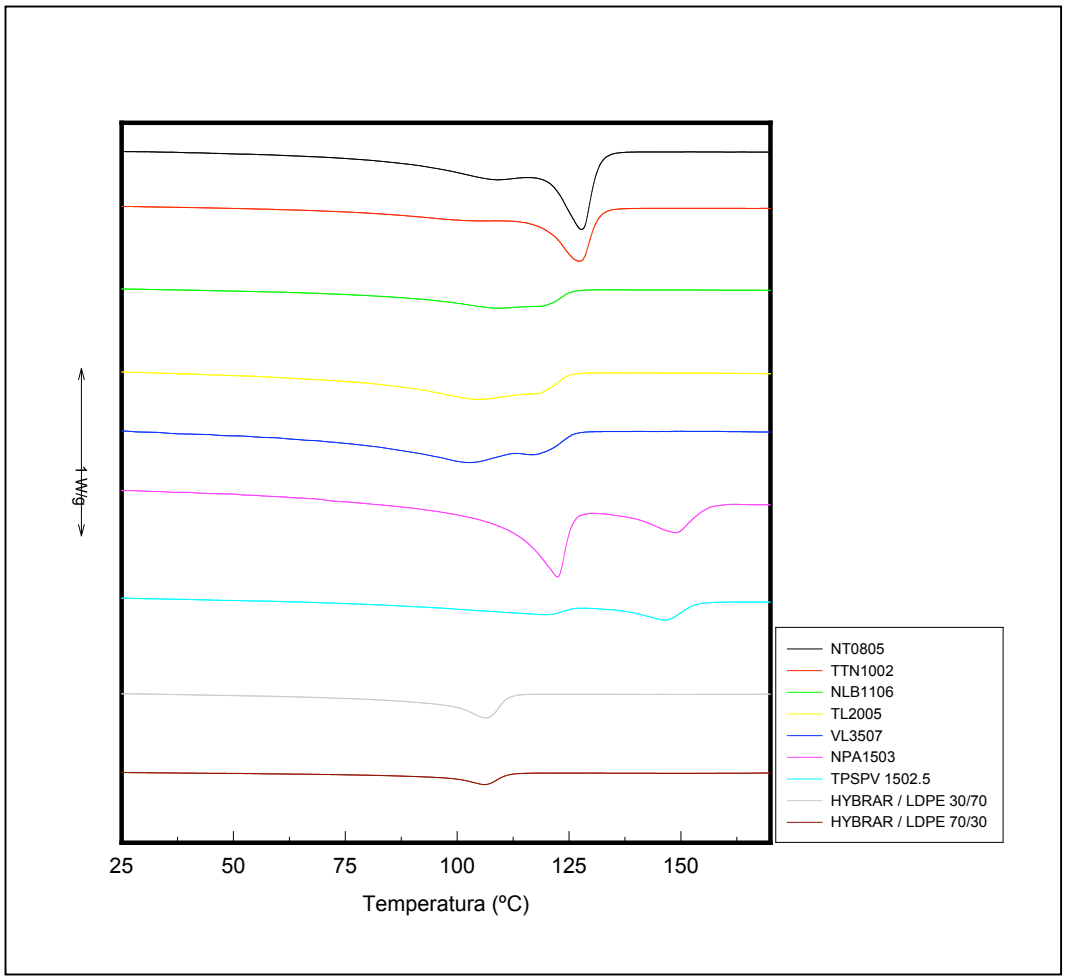


Figura 5.2.2. Termogramas de distintos materiales

5.2.2.2. Efecto de la densidad y del tipo de procesado en los termogramas.

En la tabla 5.2.1 se han resumido los resultados numéricos obtenidos de los termogramas de los diferentes materiales. De dichos datos y eligiendo como materiales de referencia los TA y los NA podemos estudiar la cristalinidad y punto de fusión en el primer calentamiento como función de la densidad (figura 5.2.3).

Aunque existe un pequeño incremento de ambas magnitudes con la densidad, este puede considerarse despreciable si tenemos en cuenta dos importantes hechos. En primer lugar, y como ya se explicó en el capitulo cuarto, la cantidad de masa utilizada en la experimentación de las muestras de baja densidad fue menor y en segundo la cantidad de restos de agente espumante presente en las muestras depende de la densidad (es mayor cuanto menor es la densidad), por lo que deberíamos hacer una corrección lineal a los

valores de cristalinidad determinados. Si se tienen en cuenta dichas cantidades se igualarían aún más los resultados para el grado de cristalinidad.

El resultado anterior puede generalizarse al resto de espumas y por lo tanto, podemos concluir que materiales de diferentes densidades pero con la misma composición química y mismo tipo de proceso de espumado tiene valores de la cristalinidad y punto de fusión prácticamente constantes. Debido a este resultado y por comodidad, a la hora de caracterizar cada variedad de material, podemos obtener los valores medios de las temperaturas de fusión y cristalinidades para cada tipo (tabla 5.2.II)

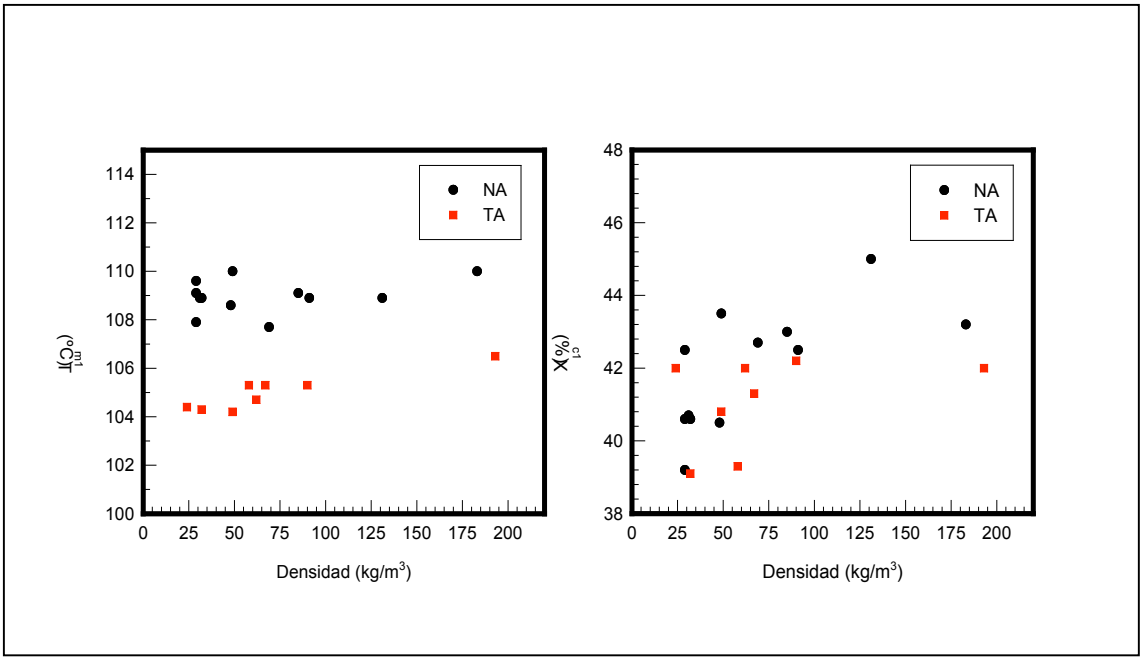


Figura 5.2.3. Temperatura de fusión y cristalinidad en el primer calentamiento en función de la densidad para las muestras NA y TA

Tipo	T_{m1} (ºC)	X_{c1} (%) o	T_{m2} (ºC)	X_{c2} (%) o	T_{m2} (ºC)	X_{c1} (%) o

		ΔH_1(J/g)		ΔH_c(J/g)		ΔH_2(J/g)
NA	109.0	42	92	38	110.2	39
NE	109.2	36.8	92.0	33.0	110.0	34.4
NEE	86.6	30.3	67.5	26.5	88.3	28.8
NSR	86.9	21.3	68.5	25.3	88.8	24.9
NT	125.4	51.0	109.9	50.0	127.3	50.4
NL	107.0	40.0	94.1	37.1	109.3	39.5
NP	148.0	111.3(*)	107.4	113.2(*)	149.0	125.6
TA	105.0	41.1	87.2	37.2	107.1	37.8
TE	105.3	37.1	84.4	35.5	102.9	39.6
TEE	89.8	28.9	71.1	26.8	91.1	27.9
TT	127.3	53.1	107.6	50.3	124.6	51.0
TL	106.9	38.7	92.6	39.8	104.4	39.6
TP	144.0	92.9 (*)	102.4	95.9 (*)	146.4	95.3(*)
VL	102.0	32.0	91.1	32.0	102.5	31.0
XA	98.2	31.2	75.1	33.4	99.3	32.6
Hybrar /LDPE 30/70	104.9	87.8 (*)	88.8	91.6 (*)	106.3	88.4 (*)
Hybrar/ LDPE 70/30	105.0	49.2 (*)	88.8	47.8 (*)	106.1	45.8 (*)

Tabla 5.2.III: Temperatura de fusión, temperatura de cristalización y grados de cristalinidad o entalpia de fusión para los diferentes tipos de materiales.
(*)Para estos materiales referimos el dato de entalpía de fusión o cristalización.

Por otro lado es importante tener en cuenta que las muestras TA y NA, a pesar de tener el mismo grado de cristalinidad, presentan puntos de fusión ligeramente diferentes (aproximadamente 4ºC mayor para las NA) tanto en el primer calentamiento como en el segundo. Esto confirma el resultado que ya habíamos citado previamente en el estudio de las planchas sólidas TA y NA, y por el que deducíamos que ambos tipos de materiales estaban fabricados a partir de diferentes LDPE. Esto, naturalmente, va a dar lugar a materiales con configuraciones cristalinas ligeramente diferentes.

Lo mismo sucede si comparamos otros materiales N y T. Así por ejemplo las muestras NT tienen una temperatura de fusión, en el segundo calentamiento, ligeramente superior que las TT; las muestras NE están basadas en una mezcla de LDPE y EVA

mientras que las muestras TE están basadas al 100% en un EVA con diferente contenido de acetato; las muestras NEE presentan un bajo contenido de LDPE que no está presente en las muestras TEE y por último las muestras NLB presenten un pico de fusión más elevado que el correspondiente a las muestras TL.

Vemos, por lo tanto, que en general muestras con nombres similares pero espumadas en diferentes direcciones (horizontal o vertical) están además basadas en formulaciones ligeramente diferentes.

5.2.2.3. Cristalinidad y punto de fusión de los materiales basados en diferentes polietilenos.

Por último resulta interesante comparar las cristalinidades y puntos de fusión de materiales basados en diferentes tipos de polietilenos, en copolímeros de etileno y acetato de vinilo o en mezclas de ambos (espumas NA, TA, NLB, TL, NT, TT, NE, TE). Para ello podemos utilizar el valor medio de dichas magnitudes para cada tipo de material, puesto que ya hemos probado que ambas apenas dependen de la densidad. Los resultados se muestran en la figura 5.2.4.

La cristalinidad y punto de fusión de las muestras T, basadas en una mezcla de HDPE y LDPE, como podía esperarse dada la estructura lineal de las cadenas de este material, son mayores que las de las muestras basadas en LDPE[4,5,6] (NA o TA) o en mezclas de LDPE con LLDPE (NL o TL), que presentan valores muy similares entre si. Respecto a estos dos últimos tipos de muestras es importante destacar que aunque sus puntos de fusión y cristalinidades son muy similares, presentan una estructura cristalina diferente, como puede deducirse de la diferente forma de sus picos de fusión (figuras 5.1.1. y 5.1.2). Además, las muestras preparadas con EVA o con mezclas de EVA y LDPE son menos cristalinas y tienen una menor resistencia térmica que los polietilenos, debido a la reducción de la regularidad de las cadenas por la introducción del acetato que dificulta la cristalización[6].

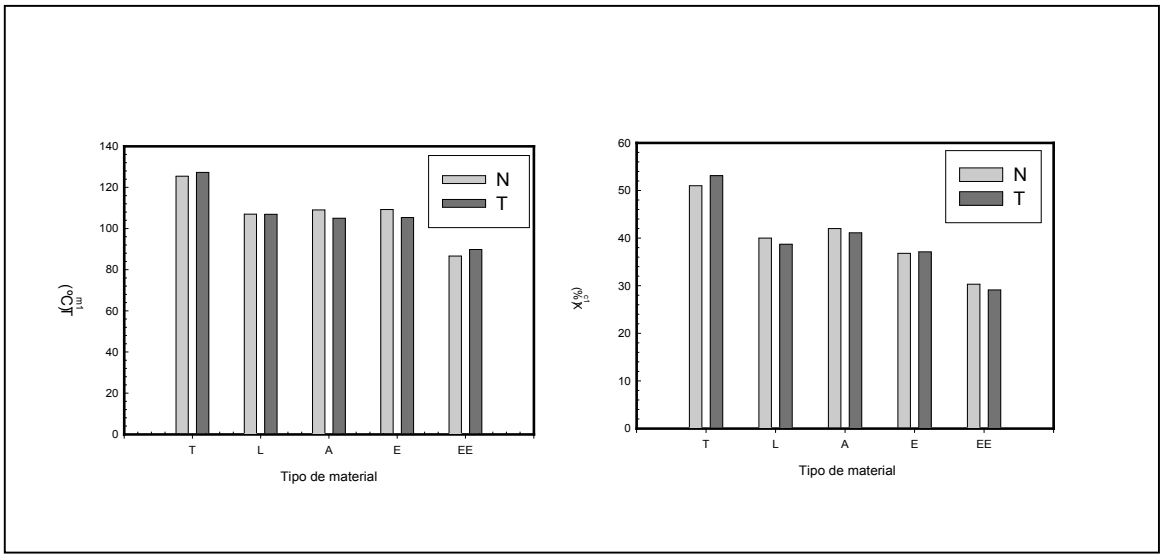


Figura 5.2.4. Cristalinidad y punto de fusión para los diferentes materiales basados en polietilenos.

5.2.2.4. <u>Envejecimiento físico de la matriz polimérica.</u>

Si comparamos los picos de fusión obtenidos durante el primer y el segundo calentamiento, para una misma muestra, deducimos que la morfología de la fase cristalina de la muestra original (la que da lugar al primer ciclo de calentamiento) es diferente de la que se obtiene tras la primera fusión y una cristalización no isoterma. Este resultado, se deduce, en primer lugar, porque el hombro que se observa a aproximadamente 50ºC en los termogramas del primer calentamiento desaparece en la segunda fusión, y en segundo término porque existen ligeras diferencias entre las cristalinidades y puntos de fusión del primer y segundo calentamiento. Mientras que el punto de fusión de la espuma original es más bajo, el grado de cristalinidad es más alto.

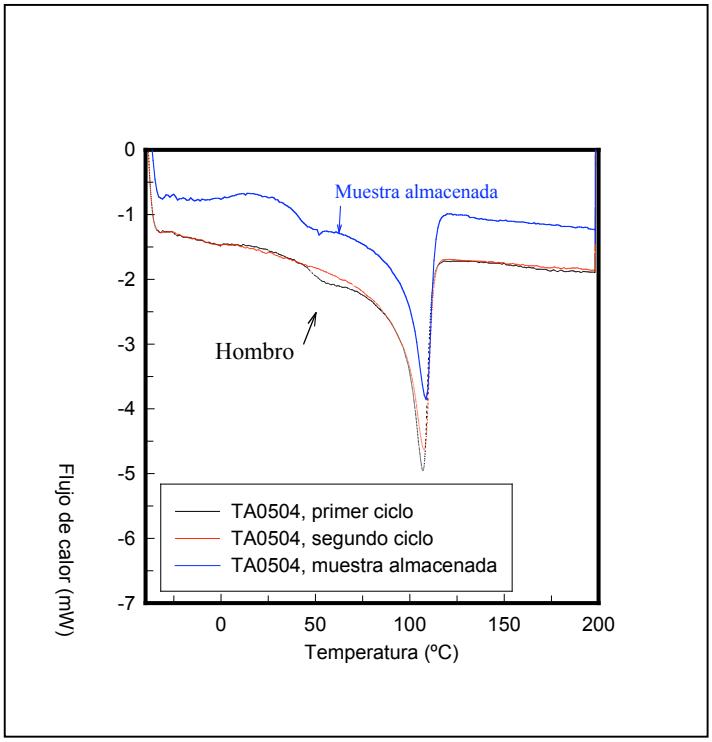


Figura 5.2.5. Termogramas de una muestra en el primer y segundo calentamiento y de la misma muestra tras un periodo de almacenamiento de 1 semana a 25ºC.

Para explicar el comportamiento anterior debemos recurrir a la idea de envejecimiento físico. La matriz polimérica evoluciona cuando está almacenada a una cierta temperatura durante un cierto tiempo. El envejecimiento físico ocurre tanto en polímeros amorfos[7,8] como en semicristalinos[9,10,11,12,13], pero sobre todo para estos últimos existe todavía hoy en día una discusión abierta acerca del mecanismo último que promueve dicho envejecimiento. Lo que sí parece evidente es que la temperatura superior hasta la que dicho envejecimiento ocurre debe de estar por encima de la temperatura de transición vítrea del material; en el caso del HDPE dicha temperatura es aproximadamente 60ºC[9].

Para verificar la hipótesis anterior y poder estar seguros que el hombro que se observa para todos los materiales estudiados está asociado a un fenómeno de envejecimiento físico, realizamos un nuevo ensayo mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido. Este consistió en llevar a cabo, tras el segundo calentamiento, un enfriamiento de las muestras a -20ºC/min hasta temperatura ambiente, temperatura a la

que se mantuvieron durante una semana. Tras este periodo de almacenamiento se volvió a obtener el termograma de la muestra entre -40ºC y 200ºC a 10ºC/min. Un ejemplo del comportamiento de la muestra original, de dicha muestra en el segundo calentamiento y de la muestra tras un periodo de almacenamiento se puede observar en la figura 5.2.5. Como puede apreciarse el hombro, característico de la muestra original, vuelve a aparecer en la muestra almacenada, lo que sugiere que dicho hombro está vinculado a un fenómeno de envejecimiento físico de la matriz polimérica.

Es importante destacar que esto también sucede en las planchas sólidas de LDPE entrecruzado (apartado 5.1) y en LDPE no entrecruzado[14], por ello es lógico suponer que se trata de un fenómeno asociado a la matriz polimérica y que nada tiene que ver con la estructura celular de nuestras muestras.

Nuestros resultados parecen indicar que la temperatura de fusión permanece constante, mientras que la cristalinidad aumenta ligeramente con el tiempo de envejecimiento, aunque parece estabilizarse tras un cierto tiempo. La explicación del fenómeno mayoritariamente suele asociarse a una cristalización secundaria, condicionada a un realinamiento de las cadenas que promueven la formación de nuevos cristales[15,16,17,18,19].

Esto efecto podría tener cierta importancia práctica sobre todo en polímeros sólidos, donde muchas de las propiedades dependen fuertemente del grado de cristalinidad. En espumas dichos efectos deberían ser menores debido al menor contenido de polímero y a que las propiedades dependen fundamentalmente de otros muchos factores. Teniendo en cuenta lo anterior y que los efectos parecen estabilizarse después de un tiempo, así como el hecho de que este fenómeno no era el objetivo primario de nuestro trabajo, no lo hemos estudiado con más detalle, dejándolo para futuras investigaciones.

5.2.3. GRADO DE ENTRECRUZAMIENTO.

Los datos del grado de entrecruzamiento de las muestras TA y NA se muestran en la tabla 5.2.III.

Muestra	Grado de entrecruzamiento	Muestra	Grado de entrecruzamiento

	(%)		(%)
NA0605	42	TA0504	25
NA0604	42	TA0502.1	25
NA0605	42	TA1002	38
NA0806	42	TA1505	26
NA1107	42	TA1504.5	26
NA1106	42	TA1704	26
NA1408	45	TA2006	40
NA2012	47	TA2005	40
NA2006	47	TA3004	29
NA3308 (g)	37	TA3005	29
NA2906	40	TA4004.2	34
NA3308 (v)	37	TA4005	34
NA3606.5	43		

Tabla 5.2.III. Grado de entrecruzamiento de las muestras TA y NA(datos obtenidos de SEKISUI ALVEO BV).

En términos generales vemos como las muestras NA tienen un mayor grado de entrecruzamiento que las TA. El valor medio para las muestras NA es de aproximadamente el 42%, mientras que dicho promedio es del 31% para las TA. Además dicho grado es aproximadamente constante para las muestras NA, mientras que existen diferencias entre las muestras TA aunque no se observan tendencias con la densidad.

Por otro lado debemos hacer notar que muestras con el mismo grado de expansión pero con diferentes espesores tienen el mismo grado de entrecruzamiento, lo que es coherente con el hecho ya citado (apartado 5.1) en el estudio de las planchas sólidas acerca de que el espesor final de las espumas se controlaba mediante el espesor de la plancha sólida inicial.

Resultados análogos son válidos para los otros tipos de materiales, aunque se debe destacar que las muestras Alveolux, que se entrecruzan por vía química, presentan un mayor grado de entrecruzamiento (70%).

5.2.4. ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN.

Como ya se ha citado varias veces a lo largo de esta memoria durante el proceso de expansión las espumas son estiradas; además no debemos olvidar que durante dicho proceso, debido a la nucleación y posterior crecimiento de la estructura celular, se generan tensiones internas en el material polimérico. Estos dos hechos podrían inducir en el polímero base una morfología diferente en las paredes de las celdas (que, en principio, son las que sufrirían en mayor medida el estiramiento) que en las aristas de las mismas.

Es bien conocido que la espectroscopia Raman es sensible a los efectos que sobre la estructura polímerica tiene el estirado del material[20]. Así por ejemplo se ha encontrado que para films de polietileno estirado, existe un desplazamiento de las bandas Raman asociadas al "streching" asimétrico (1060 cm^{-1}) y al simétrico (1130 cm^{-1}) del enlace C-C[*] [21,22,23].

Nuestro objetivo era, por lo tanto, comparar el espectro Raman de algunas de las espumas en diferentes puntos de su estructura celular, y de este modo determinar el grado de homogeneidad de su estructura. En la figura 5.2.6 se representan los espectros de dos muestras representativas, una muestra NA (NA0604) y una TA (TA1504.5), obtenidos en dos puntos diferentes de la estructura celular (pared y arista) y en el rango entre 1000 cm^{-1} y 1500 cm^{-1}. Una observación preliminar de los espectros no muestra diferencias significativas entre ambos.

Para asegurarnos de la idea intuitiva anterior y para cada uno de los espectros considerados, se trataron los bandas Raman previamente citadas mediante el ajuste a curvas Gaussianas y Lorentzianas, calculando la posición del pico, su anchura y su intensidad. Los valores medios de dichos cálculos, en seis posiciones diferentes a lo largo de las muestras (3 de ellas paredes y tres de ellas vértices) para las dos muestras consideradas se refieren en la tabla 5.2.IV.

[*] En una fibra de polietileno (módulo de Young 169 GPa), sometida a una deformación del 1% se han observado desplazamientos de 14 cm^{-1} para la banda a 1060 cm^{-1} y de 8.7 cm^{-1} para la banda a 1130 cm^{-1} .

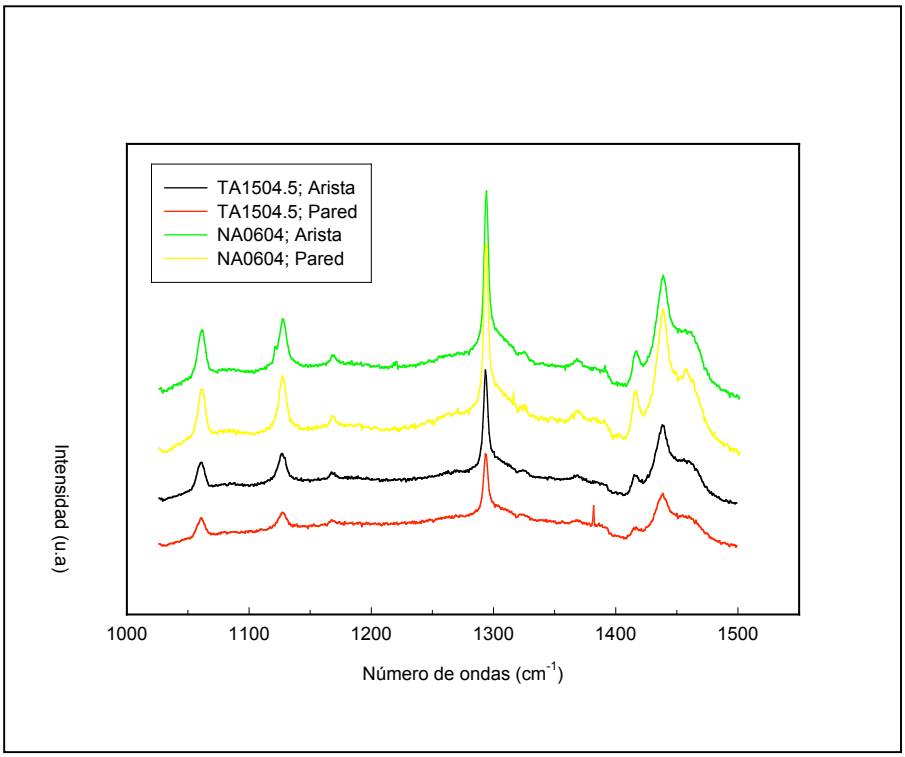


Figura 5.2.6. Espectros Raman de las espumas NA10604 y TA1504,5 en diferentes puntos de la estructura celular, pared y arista.

De los resultados anteriores parece claro que los espectros Raman tomados a lo largo de diferentes posiciones en las muestras no dependen de dichas posiciones, por lo que podemos concluir que mediante espectroscopia Raman no se detectan diferencias a escala molecular entre las paredes y aristas de las celdas. El polímero presenta una estructura molecular apreciablemente homogénea.

Muestra	Posición C-C streching	Intensidad C-C streching	Anchura C-C streching	Posición C-C streching	Intensidad C-C streching	Anchura C-C streching

	asimétrico (cm^{-1})	asimétrico (u.a)	asimétrico (cm^{-1})	simétrico (cm^{-1})	simétrico (u.a)	simétrico (cm^{-1})
NA0604 Pared	1058.683± 0.024	4959.606± 34.12	7.07±0.081	1122.245± 0.029	5159±56.2	8±0.0.119
NA0604 arista	1058.570± 0.022	4588.770± 35.03	7.15±0.080	1122.347± 0.024	4610±26.8	8.22±0.091
TA1504.5 Pared	1058.11± 0.038	1411.27± 20.01	7.18±0.127	1132.134± 0.062	2187.177± 22.83	7.83±0.0225
TA1504.5 Arista	1058.18± 0.024	2106.636± 19.67	7.21±0.078	1121.89± 0.037	2170.145± 25.85	7.85±0.141

Tabla 5.2.IV. Posición, intensidad y anchura de las bandas Raman correspondientes al "streching" simétrico y asimétrico del enlace C-C en puntos diferentes de la estructura celular.

5.2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULOS ALTOS (WAXD).

En el apartado dedicado a las planchas sólidas habíamos probado que dichas planchas, debido a que eran procesadas a través de un proceso de extrusión, eran físicamente anisotropas. Esto se debía a que este proceso condiciona una orientación preferencial de las cadenas poliméricas, que se caracterizaba por la formación de una fase cristalina de cuya celdilla se conoce que sus ejes c y a estaban principalmente orientados en la dirección paralela a la superficie de la plancha.

En la figura 5.2.6 se muestran los difractogramas característicos de dos espumas. Si bien, de una observación cualitativa de dicha figura no parece posible observar diferencias entre los difractogramas obtenidos desde las diferentes direcciones, estas diferencias si que existen y se pueden caracterizar al igual que en el apartado 5.1 mediante cocientes entre las intensidades de los picos de difracción (tabla 5.2.V).

Si de nuevo, consideramos el cociente entre los planos (200) y (020) observamos que para todas las muestras estudiadas se verifica el mismo tipo de relación que obteníamos en el apartado dedicado a las planchas sólidas. Es decir el cociente entre las intensidades de los picos (200) y (020) es menor cuando los experimentos se realizan con incidencia sobre la superficie de la plancha. Este resultado sugiere que el mismo tipo de

orientación preferencial que encontrábamos en las planchas también aparece en las espumas.

Durante el proceso de espumado la plancha sólida, por una parte, está sometida a temperaturas mayores que las del punto de fusión del polímero base, por otra, es estirada debido al método de procesado y, finalmente, la generación de la estructura celular hace que además existan tensiones internas asociadas al crecimiento de las celdas. Estos tres hechos podrían afectar a la orientación molecular en la estructura cristalina generada durante la cristalización de la plancha ya espumada. Si sobre la muestra no existieran esfuerzos aplicados deberíamos esperar que al estar sometida durante un cierto tiempo a una temperatura mayor que la de fusión de su polímero base, la posterior cristalización generaría un material más isótropo que el inicial.

Para poder aclarar el párrafo anterior es necesario estimar el grado de orientación que presentan las espumas. Para ello utilizamos el mismo método que usábamos para las planchas sólidas (diferencias porcentuales entre los cocientes de intensidad para experimentos realizados en diferentes direcciones). Los resultados numéricos obtenidos para las muestras TA y NA son de 22 y del 23 % respectivamente, no observándose tendencias claras de los resultados con la densidad (el grado de orientación no parece depender de ρ). Los valores numéricos anteriores nos hacen pensar que la orientación de muestras TA y NA es muy similar, siendo el grado de orientación de las espumas inferior al que encontrábamos para las planchas sólidas.

Así pues, aunque la orientación preferencial no desaparece durante el proceso de espumado su magnitud se ve disminuida. El hecho de que dicha orientación no desaparezca totalmente se debería a factores tales como la rapidez del proceso de expansión, que impide que se de la homogeneidad direccional, o a las tensiones externas e internas intrínsecas al proceso de espumado.

Una conclusión importante de estas experiencias, es que al estudiar las propiedades físicas de nuestras espumas se deberá tener en cuenta, además de la anisotropía de las celdas, una segunda fuente de anisotropía relacionada con el hecho de que el material polimérico que constituye las paredes y aristas de las celdas presentan una estructura cristalina orientada.

Por último citar que se observaron resultados cualitativamente similares para materiales basados en otras composiciones químicas y que las muestras Alveolux (tabla 5.2.V) también presentan una estructura cristalina orientada.

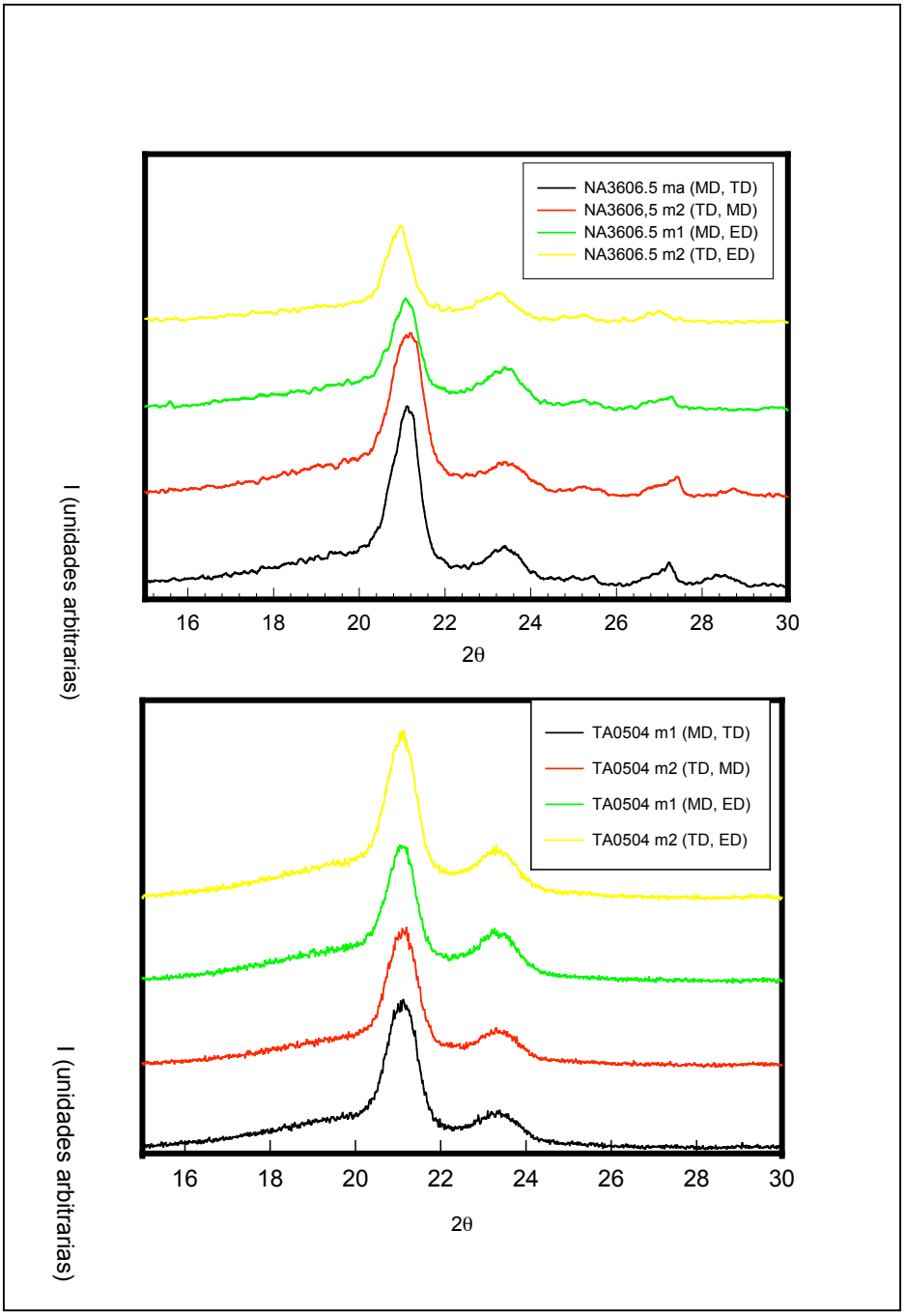


Figura 5.2.7. Difractogramas de una muestra NA y otra TA tomadas mediante incidencia del haz de rayos X en las diferentes direcciones.

Experimento	I(110)	I(200)	I(020)	I(200)/I(020)
TA4005 m_1 (MD, TD)	406	124	49	2.53
TA4005 m_1 (MD, ED)	452	158	50	3.16
TA4005 m_2 (TD, MD)	415	130	46	2.83
TA4005 m_2 (TD, ED)	254	118	39	3.02
TA3004 m_1 (MD, TD)	602	172	72	2.39
TA3004 m_1 (MD, ED)	542	183	54	3.39
TA3004 m_2 (TD, MD)	745	205	67	3.06
TA3004 m_2 (TD, ED)	380	183	43	4.26
TA2005 m_1 (MD, TD)	757	196	80	2.45
TA2005 m_1 (MD, ED)	716	263	67	3.92
TA2005 m_2 (TD, MD)	810	224	86	2.60
TA2005 m_2 (TD, ED)	462	223	57	3.91
TA1504.5 m_1 (MD, TD)	1054	318	124	2.56
TA1504.5 m_1 (MD, ED)	732	252	88	2.86
TA1504.5 m_2 (TD, MD)	1147	346	115	3.00
TA1504.5 m_2 (TD, ED)	875	355	100	3.55
TA0504 m_1 (MD, TD)	2662	763	244	3.13
TA0504 m_1 (MD, ED)	1932	631	193	3.27
TA0504 m_2 (TD, MD)	2602	690	215	3.20
TA0504 m_2 (TD, ED)	1850	765	171	4.48
NA3606.5 m_1 (MD, TD)	622	171	79	2.16
NA3606.5 m_1 (MD, ED)	355	129	67	1.92
NA3606.5 m_2 (TD, MD)	671	175	81	2.16
NA3606.5 m_2 (TD, ED)	406	183	61	3.00
NA3308 (v) m_1 (MD, TD)	786	224	86	2.60
NA3308 (v) m_1 (MD, ED)	641	210	69	3.04
NA3308 (v) m_2(TD, MD)	792	205	78	2.62
NA3308 (v) m_2 (TD, ED)	592	239	68	3.51
NA2006 m_1 (MD, TD)	1078	304	111	2.74
NA2006 m_1 (MD, ED)	792	291	78	3.73
NA2006 m_2 (TD, MD)	951	270	101	2.67
NA2006 m_2 (TD, ED)	852	306	84	3.64
NA1106 m_1 (MD, TD)	1677	441	176	2.50
NA1106 m_1 (MD, ED)	1472	450	146	3.08
NA1106 m_2 (TD, MD)	1625	409	168	2.43
NA1106 m_2 (TD, ED)	1152	468	111	4.21
NA0606 m_1 (MD, TD)	2368	712	244	2.91
NA0606 m_1 (MD, ED)	2086	587	212	2.77
NA0606 m_2 (TD, MD)	1625	415	172	2.41
NA0606 m_2 (TD, ED)	1144	473	109	4.34
XA0605 m_1 (MD, TD)	2054	529	255	2.07
XA0605 m_1 (MD, ED)	1988	748	233	3.21
XA0605 m_2 (TD, MD)	2118	639	218	2.93
XA0605 m_2 (TD, ED)	1298	524	183	2.86

Tabla 5.2.V. Intensidades de los picos de difracción (100), (200) y (020) para algunas de las muestras NA, TA y XA y para difractogramas con incidencia de los rayos X desde diferentes direcciones.

5.2.6. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA).

Es bien conocido que a pesar de que esta técnica es un método de caracterización macroscópica es también un medio importante en el estudio de las transiciones (fusión) y relajaciones (transición vítrea, y otras relajaciones secundarias), características de los materiales poliméricos. Naturalmente la posición e intensidad de las relajaciones moleculares están condicionadas por las características de cada material (composición química, masa molecular, distribución de masa moleculares, grado de cristalinidad, contenido relativo de interfase, orientación molecular, etc.), por lo que la caracterización experimental y el estudio de dichas relajaciones constituye un método alternativo en el estudio de la estructura molecular y supermolecular de los materiales poliméricos.

El razonamiento anterior puede también aplicarse a las espumas poliméricas. Las relajaciones observadas en experimentos dinámico mecánicos con muy bajas deformaciones están principalmente asociadas al material base que forma la espuma[24,25], y debido a esto actuando en sentido contrario, se puede obtener información de dicho material base a través del estudio de dichas relajaciones.

Por otro lado, en este tipo de experiencias es necesario tener ciertas precauciones ya que como mostraremos posteriormente, las propiedades dinámico mecánicas de las espumas polímericas de celda cerrada son no lineales, por lo que una misma muestra puede dar lugar a diferentes espectros cuando se cambian las deformaciones bajo las que se realiza el experimento. Si lo que queremos es obtener información acerca del polímero base debemos realizar los experimentos con bajas deformaciones, ya que para estas deformaciones el mecanismo principal que controla el comportamiento del material es la flexión y estirado de las paredes de las celdas, y la contribución a la respuesta del gas encerrado en los poros para las muestras de media y alta densidad es muy pequeña.

No entraremos en este apartado en los detalles de la dependencia de las propiedades dinámico mecánicas de estos materiales con la densidad y deformaciones aplicadas ya que dedicaremos un apartado posterior de esta investigación a este tema (apartado 7.4). En este momento nos limitaremos a comparar la respuesta viscoelástica de materiales de similar densidad, experimentados bajo las mismas condiciones de deformación, con el fin de obtener así información acerca del polímero constituyente de cada espuma.

Las deformaciones utilizadas en estos experimentos fueron del 2% para la deformación estática y del 0.11% para la dinámica, y los ensayos se realizaron con 1 Hz de frecuencia y con una velocidad de calentamiento de 5ºC/min.

En primer lugar, en la figura 5.2.8 hemos representado el factor de pérdidas (tanδ) y el módulo de pérdidas (E'') en función de la temperatura, para cuatro muestras Alveolen representativas, basadas en diferentes composiciones químicas. El comportamiento dinámico mecánico de las espumas basadas en LDPE (NA), mezclas de PP y PE (NPA), mezclas de EVA y LDPE (NEE) y mezclas de LDPE y el copolímero VS recuerdan enormemente al de sus polímero base.

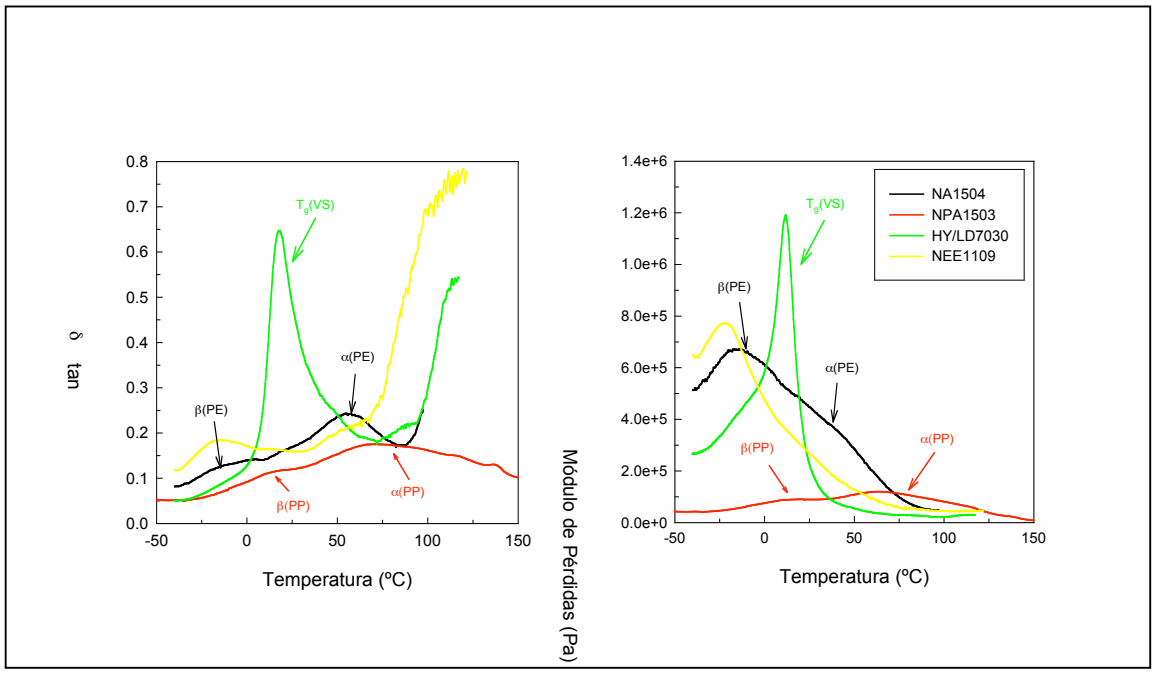


Figura 5.2.8. Comportamiento dinámico mecánico de materiales con diferentes composiciones químicas

Antes de comenzar la discusión de nuestros resultados experimentales es interesante que introduzcamos algunas nociones acerca del comportamiento viscoelástico del PE y del PP en estado sólido.

El polietileno presenta tres relajaciones denominadas α, β, γ, en orden decreciente de temperaturas. Para medidas realizadas a baja frecuencia; la relajación γ se observa, en

el rango que va desde -150ºC hasta -120ºC, la β entre -30ºC y 10ºC y la α entre 30ºC y 120ºC. Aunque estas relajaciones han sido ampliamente estudiadas, en la actualidad existe todavía un alto grado de incertidumbre con respecto a sus origines moleculares. A continuación resumiremos brevemente los principales resultados aceptados por la comunidad científica. Una revisión más completa se encuentra en las referencias [26,27,28,29,30,31].

Relajación γ.

1. Aparece en todo tipo de polietilenos en el rango de temperaturas entre -150 y -120ºC para medidas realizadas con bajas frecuencias.

2. Su componente principal tiene origen en la fase amorfa del polímero. Esto hace que:

- Su magnitud (medida como valor del máximo de E" o tanδ) decrece cuando la cristalinidad del material aumenta.
- La temperatura de transición T_γ se desplaza a mayores temperaturas cuando aumenta la cristalinidad.

Relajación β

1. Aparece alrededor de -20ºC para medidas a baja frecuencia.

2. Tiene por origen el movimiento de cadenas localizadas en la zona de interfase, y para que sea posible debe existir un contenido de interfase en el polímero igual o mayor de un 7%. Sus características son:

- Es visible en todos los polietilenos ramificados y en los lineales de alto peso molecular.
- Su magnitud aumenta con el grado de ramificaciones del polímero.
- Su posición no depende del espesor de las laminillas cristalinas.

Relajación α

1. Localizada en el rango entre 30ºC y 120ºC es visible en todos los polietilenos.

2. Su componente principal está asociada a la fase cristalina del polímero; esto hace que:

- Su magnitud será mayor cuanto mayor es el contenido cristalino.
- Su posición, T_α, está asociada, principalmente, al espesor de las laminillas cristalinas.
- No se la puede considerar termoreologócimante simple.
- Cuando en el PE ramificado aparece un sólo pico suele deberse a un solapamiento de las relajaciones α y β. Esto no ocurre en los PE lineales que tienen las relajaciones más separadas.

El polipropileno isotáctico presenta al menos dos relajaciones que se denotan por α y β, en orden decreciente de temperaturas. Para medidas a bajas frecuencias la relajación β se encuentra alrededor de los 10ºC mientras que la α está alrededor de los 110ºC. Para este polímero el origen molecular de las relajaciones es más sencillo que para el PE.

Habitualmente la relajación β se admite está ligada a la transición vítrea del polímero, y por tanto se encuentra asociada a la fase amorfa del mismo[32,33,34].

La relajación α se suele asociar a desplazamientos de las laminillas cristalinas y a rotaciones en la fase cristalina[34], y en general se observa tanto mejor cuanto mayor es la cristalinidad del polipropileno en estudio[32,33,34].

Si ahora volvemos a considerar los resultados de la figura 5.2.8, en las gráficas correspondientes al LDPE podemos observar a temperaturas del orden de los 10 ºC la relajación β, como un pico en la curva del módulo de pérdidas y como un hombro en la curva de la tan δ. A mayores temperaturas, del orden de los 65ºC, aparece una segunda relajación, relajación α, como un pico en la curva de la tanδ y como un hombro en la curva del módulo de pérdidas. Este tipo de comportamiento es bien conocido para el polietileno de baja densidad[27,28].

La muestra NEE, con un alto contenido de EVA, presenta, al igual que el material anterior, dos relajaciones claramente definidas: α a aproximadamente 55ºC y β alrededor de los -10ºC. La principal diferencia con la muestra de PE es la mayor intensidad de la relajación β. La intensidad de esta relajación está controlada por el contenido de interfase

y es bien conocido que la presencia de las unidades de acetato de vinilo hace crecer dicho contenido[29], lo que se refleja en una mayor intensidad de esta relajación.

El comportamiento viscoelástico de la muestra NPA, mezcla de PP y PE, es intermedio entre las de sus componentes principales, lo que es una característica típica de las mezclas inmiscibles de polímeros[35]. Para este material se observan, principalmente, las relajaciones β y α del PP. Las relajaciones asociadas a la fase de PE también están presentes aunque no se detecten directamente. Esto se deduce porque la relajación α aparece como un pico muy amplio (más amplio del asociado a un material basado únicamente en PP) y la relajación β comienza a menores temperaturas que las que podrían esperarse para una muestra de PP.

Por último la muestra Hybrar, mezcla del copolímero amorfo VS y de LDPE, muestra principalmente la transición vítrea del copolímero a aproximadamente 20ºC, mientras que las relajaciones asociadas a la fase de LDPE no se detectan claramente debido al bajo contenido de este en la mezcla.

Como conclusión principal de la discusión previa debemos decir que, en el rango de deformaciones bajo estudio, la contribución principal a la respuesta viscoelástica de cada material viene marcada por la viscoelasticidad de la matriz polimérica, ya que el comportamiento de las espumas es análogo al que tendrán los polímeros base Más adelante veremos que debemos considerar otras contribuciones, aunque éstas son sólo importantes para espumas de muy baja densidad. El resultado anterior justifica el que del análisis de las diferencias en el comportamiento viscoelástico de los diferentes tipos de PE, podamos establecer ciertas conclusiones acerca de sus estructuras.

En la figura 5.2.9 hemos representado la respuesta viscoelástica de materiales basados en los diferentes tipos de polietileno o en mezclas de PE y el copolímero EVA.

En particular presentamos la respuesta viscoelástica de una muestra basada en LDPE (NA1106), de una mezcla de LDPE y LLDPE (NLB1106), de una mezcla de LDPE y EVA (NEE1106) y de una mezcla de LDPE y HDPE (NT0905).

La respuesta viscoelástica de cada una de las espumas es diferente, lo que principalmente se debe a sus diferentes morfologías. La relajación α (vista en la curva del módulo de pérdidas) es mucho más intensa para el material NT, lo que se debe al mayor grado de cristalinidad de este tipo de espuma. La relajación β es más intensa para el material con un alto contenido del copolímero EVA debido al mayor contenido de interfase del material base de esta espuma. Existen ligeras diferencias entre las muestras NA y NL en la zona de la relajación α, lo que sugiere diferencias en la estructura cristalina de ambos productos. En particular, si tenemos en cuenta los resultados obtenidos por otros autores para el PE no espumado, el que la relajación α de la muestra NL se encuentre a mayores temperaturas se interpretaría en términos de una estructura de la fase cristalina con laminillas de mayor espesor.

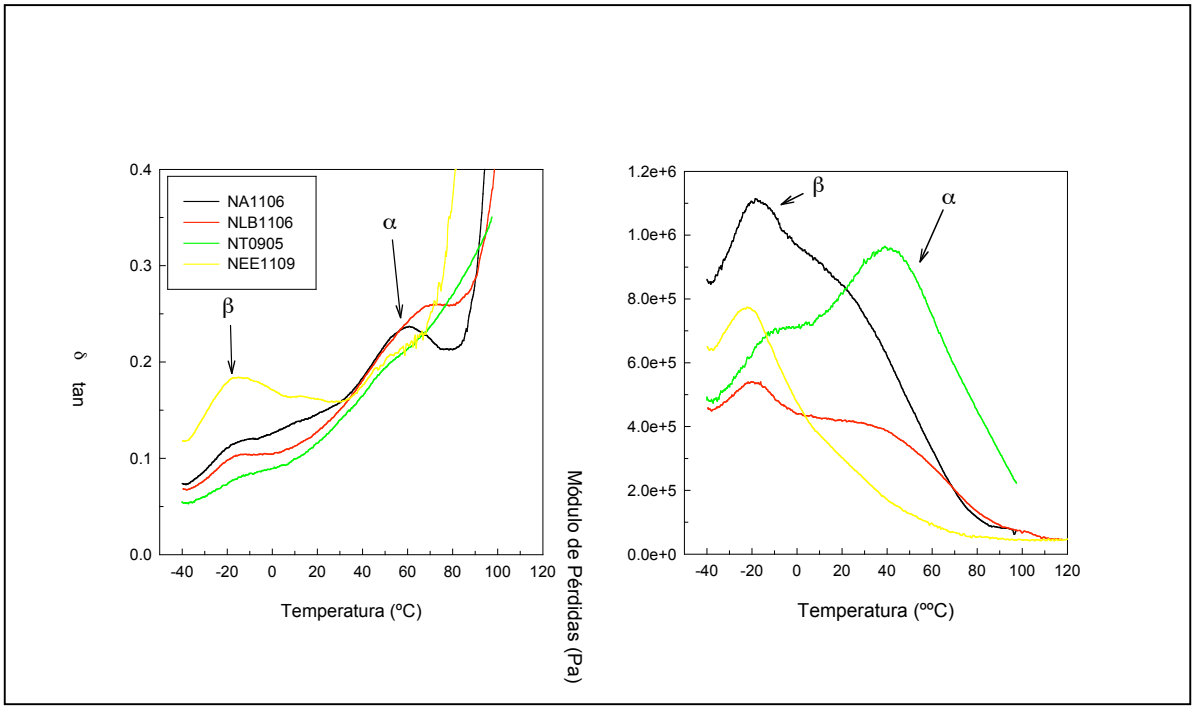


Figura 5.2.9. Comportamiento dinámico mecánico de espumas basadas en diferentes tipos de polietileno

Por último, resulta interesante considerar las diferencias en el comportamiento dinámico mecánico de espumas Alveolen y Alveolit, basadas en similares composiciones químicas (figura 5.2.10). La relajación α de la muestras NA se encuentra a temperaturas ligeramente superiores que la de las TA. Este resultado hace suponer una estructura de la

fase cristalina ligeramente diferente en estos dos tipos de materiales, que posiblemente estaría reflejada en un mayor tamaño de las laminillas cristalinas para las muestras N. Este resultado se ve apoyado por los diferentes puntos de fusión de ambos tipos de espumas.

Los resultados anteriores se ven reflejados numéricamente en la tabla 5.2.VI donde se caracterizan las relajaciones viscoelásticas de cada espuma en términos de su posición, tanto en la curvas del módulo de pérdidas como en la de la tan δ y de su intensidad en la curva de la tan δ.

Algunos aspectos de la tabla anterior como por ejemplo la dependencia de la temperatura de fusión, de la relajación α o de la intensidad de esta relajación con la densidad serán tratadas en el apartado dedicado al comportamiento dinámico mecánico de estos materiales (apartado 7.4), ya para interpretarlos coherentemente es necesario un estudio más detallado de los mecanismos de deformación involucrados en la respuesta viscoelástica.

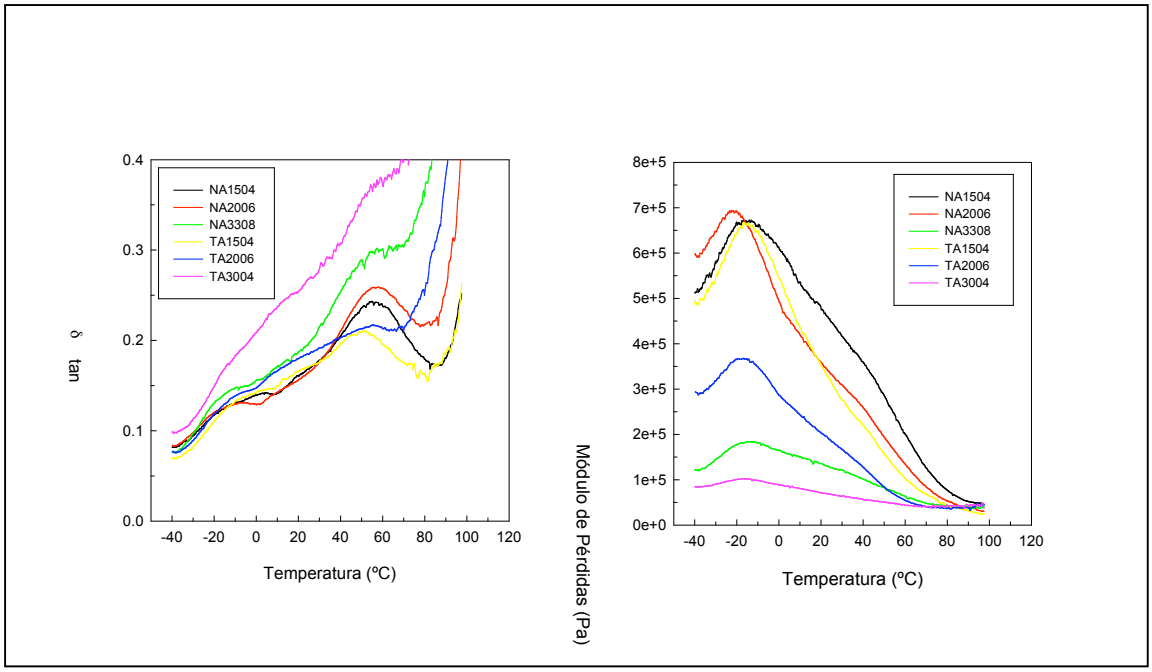


Figura 5.2.10. Comportamiento dinámico mecánico de muestras TA y NA

Muestra	T_β(ºC) tan δ	T_β(ºC) E''	Tan δ en el pico β	T_α(ºC) tan δ	T_α(ºC) E''	tan δ en el pico α	Fusión en tan δ
NA0606	8(h)	-7(p)	0.131	62(p)	22(p)	0.209	90
NA1106	-9(h)	-18(p)	0.120	61(p)	24(h)	0.237	78
NA1504	5(h)	-15(p)	0.142	56(p)	45(h) (*)	0.242	87
NA2006	-6(h)	-21(p)	0.131	58(p)	42(h)	0.258	78
NA3308	-8(h)	-13(p)	0.148	62(h)	(**)	0.297	74
NA3610	-12(h)	-16(p)	0.123	56(h)	(**)	0.331	75
TA1504	6(h)	-15(p)	0.147	50(p)	45(h)	0.209	80
TA2006	-4(h)	-17(p)	0.144	56(p)	40(h)	0.216	67
TA3004	-10(h) (*)	-17	0.162	60(h)	(**)	0.370	70
TA3503	7(h)	-12	0.243	60(h)	36(h)	0.402	87
NLA0705.5	-13(h)	-15(p)	0.105	74(p)	32(p)	0.227	92
NLB1006	-12(h)	-20(p)	0.104	74(p)	20(h)	0.259	82
NLB1408	-12(h)	-22(p)	0.117	74(p)	25(h)	0.273	86
NLB2910	-10(h)	-20(p)	0.122	(**)	(**)	(**)	85
NT0405	-5(p)	-8(p)	0.139	(**)	70(p)	(**)	--
NT0805	-4(h)	0(p)	0.086	50(h)	41(p)	0.190	--
NT0905	0(h)	0(p)	0.089	55(h)	40(p)	0.205	---
NT2008	-6(h)	-11(p)	0.070	(**)	23(p)	(**)	--
NT2510	-8(h)	-16(p)	0.072	(**)	16(h)	(**)	--
TTN1002	3(h)	5(p)	0.135	57(h)	44(p)	0.233	--
TTN3006	-13(h)	-15(h)	0.083	63(h)	37(p)	0.233	---
NSR2512	5(p)	-15(p)	0.186	(**)	(**)	--	55
NEE1109	-15(p)	-22(p)	0.184	56(h)	25(h)	0.209	68

Tabla 5.2.VI. Posición e intensidad de las relajaciones viscoelásticas de algunas de las espumas estudiadas: h = hombro, p= pico, (*) señal débil, (**) señal inapreciable.

5.2.7. RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Hemos caracterizado la matriz polimérica base que conforma las paredes de las celdas de las diferentes espumas, llegando a una serie de conclusiones que resultaran fundamentales en la compresión de las diferentes propiedades físicas.

• Cada tipo de material se caracteriza por una composición química particular, pero los materiales de un mismo tipo presentan una matriz polímerica con similares características, al menos en lo que se refiere a su punto de fusión y grado de cristalinidad, magnitudes que no dependen de la densidad.

• Las espumas basadas en diferentes tipos de PE o en copolímeros de etileno y acetato de vinilo, tienen diferentes valores de su punto de fusión y cristalinidades. Los materiales basados en HDPE son más cristalinos que los materiales estándar basados en LDPE; estos presentan un grado de cristalinidad similar a la de los materiales basados en LLDPE, que son a su vez más cristalinos que los que presentan EVA. Estos resultados son fácilmente comprensibles en términos de la estructura molecular de cada uno de ellos.

• Existen ligeras diferencias entre los polímeros base utilizados en el espumado de muestras N y T.

•La matriz polimérica de todas las espumas presenta un fenómeno de envejecimiento físico por su almacenamiento a temperatura ambiente.

• El grado de entrecruzamiento de las muestras Alveolen es superior al de las muestras Alveolit.

• Mediante espectroscopia Raman no se detectan diferencias entre la matriz polimérica en diferentes puntos de la estructura celular. El polímero presenta una estructura molecular homogénea.

• El material que conforma las paredes de las celdas tiene una estructura cristalina orientada, siendo esta orientación similar a la del polímero base, aunque de menor intensidad.

• Mediante análisis dinámico mecánico a bajas deformaciones y comparando muestras de similar densidad, se pueden establecer diferencias entre la estructura de los polímeros base, a través del estudio de sus relajaciones viscoelásticas. En particular esta técnica permite establecer diferencias entre los diferentes tipos de polietileno.

---

[1] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, 1988.

[2] Hilyard, N.C., Cunningham, A., *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Chapman and Hall, London, 1994.

[3] Weaire, D., and Fortes, M.A., *Advances in Physics*, **43**, 685, 1994.

[4] Gomez Fatou, J.M.*," Polímeros de Adición*" en *Anuario de plásticos*, 1985.

[5] Amo Fernández del Amo, B., *Revista de Plásticos Modernos*, **467**, 439, 1995.

[6] Charrier, J.M., *"Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers, and Composites",*Oxford University Press, p. 63, 1990.

[7] Struik, L.C.E., *"Physical Ageing in Amorphous Polymers and Other Materials"*, Elsevier, Amsterdam, 1978.

[8] Hutchinson, J.M., Ruddy, M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp*., **27**, 319 (1989).

[9] Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, 1521, 1987.

[10] Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, 1534, 1987.

[11]Struik, L.C.E., *Polymer*, **30**, 815, 1987.

[12] Struik, L.C.E., *Polymer*, **28**, 799, 1987.

[13] Hutchinson, J.M., Kriesten, U., *Journal of Non. Crystalline Solids*, **172-174**, 592, 1994.

[14] Pheulpin, L., *"Investigation on the memory effect of polyethylenes"*, Mettler Toledo Inform, USER COM, December 1997.

[15] Rybnikar, F., *J.Polym. Sci.*, A1, 2031, 1963.

[16] Peterlin, A., *J. Appl. Phys.*, **35**, 80, 1964.

[17] Zachman, H. G. and Stuart H.A., *Makromol. Chem*., **41**, 131, 1960.

[18] Schultz, J.M., Scott, R. D., *J. Polym. Sci.,* Part A-2, **1**, 659, 1969.

[19] Nakamura, K., Katayama, K., Amano, T., *J. Appl. Polym. Sci*., **17**, 1031, 1973.

[20] Meier, R. J., Vansweefelt, H., *Polymer*, **36**, 3825, 1995.

[21] Moonen, J.A.H.M., Roovers, W. A. C., Meier, R. J., and Kip, B. J., *J. Polym. Sci. Polym Phys. Edn*., **30**, 361, 1992.

[22] Kip, B. J., Van Eij, M. C. P. and Meier, R. J., *J. Polym. Sci. Phys. Edn.*, **29**, 99, 1991.

[23] Prevorsek, D. C. *Chemtracts: Macromol. Chem*., **2**, 282, 1991.

[24] Hilyard, N.C., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard N.C., Cunningham A.,(Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[25] Rodríguez-Pérez, M. A., Rodríguez-Llorente, S., Saja de, J.A., *Polym. Eng. Sci.,***37**, 959, 1997.

[26] Alberola, N., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*., **28**, 569, 1990.

[27] Alberola, N., *Eur. Polymer. J*., **28**, 935, 1992.

[28] Alberola, N., *Eur. Polymer. J*., **28**, 949, 1992.

[29] Popli, R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.,* **22**, 407, 1984.

[30] Pereña, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.,* **27**, 687, 1982.

[31] Pereña, J. M., Martín, B., Pastor, J.M., *J. Matter. Sci. Lett.,* **8**, 349, 1989.

[32] Pereña, J. M., *Revista de plásticos modernos,* **286**, 409, 1982.

[33] Wotmann, F. J., *Polymer*, **8**, 1611, 1985.

[34] Scheledjewski, R., *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, **7**, 270, 1984.

[35] Sperling, L.H., *"Sound and Vibration Damping with Polymers"*, Corsaro, R. D. (Ed.), American Chemical Society, 1990.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

Estructura celular

5.3. ESTRUCTURA CELULAR.

5.3.1. INTRODUCCIÓN.

En este apartado vamos a describir las características fundamentales de la estructura celular de los materiales estudiados, centrándonos principalmente en la estructura de las muestras NA y TA. Estudiaremos, principalmente, como cambian las características básicas de dicha estructura (citadas en los capítulos 2 y 4) con la densidad de los materiales, el tipo de proceso utilizado y la composición química.

5.3.2.TIPO DE CELDA

En la figura 5.3.1 se presentan las secciones de dos muestras típicas, una Alveolen y otra Alveolit (NA2012, TA2005), de la misma densidad, cortadas en la dirección paralela a la de espumado. Estas figuras muestran claramente que el 100% de las celdas presentan una estructura poliédrica cerrada. Todos los materiales estudiados a lo largo de este trabajo presentaron este tipo de estructura celular. A partir de este tipo de micrografías se han determinado los parámetros que citaremos seguidamente.

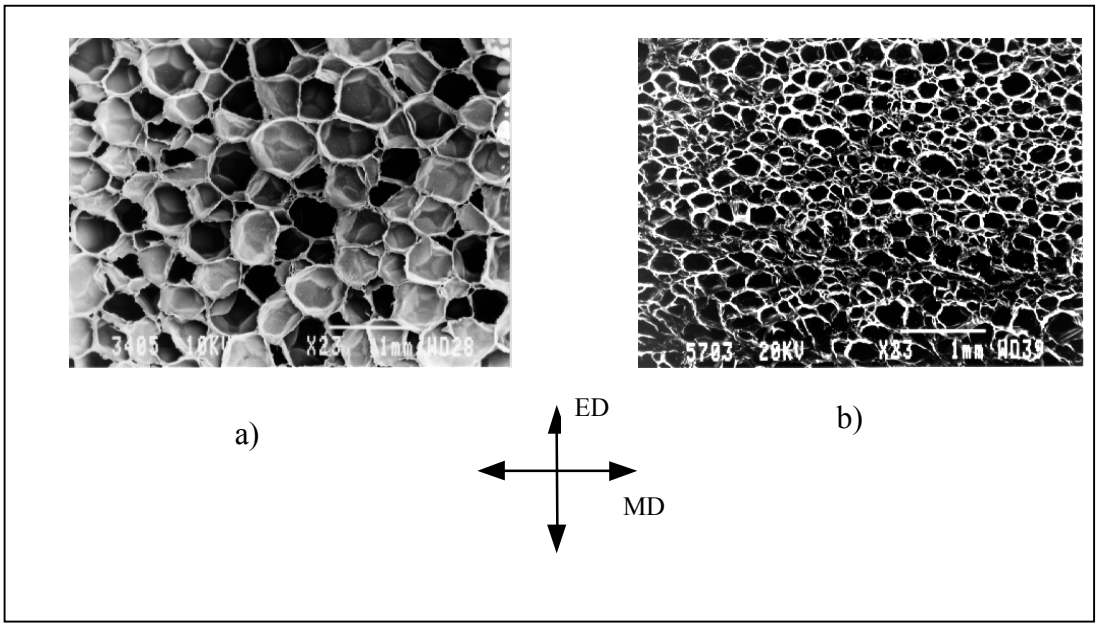


Figura 5.3.1. Micrografías de dos espumas de similares densidades, expandidas mediante diferentes procesos. a) Muestra Alveolen (NA2012), b) Muestra Alveolit (TA2005).

5.3.3. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE CELDA.

En la figura 5.3.2 se ha representado la distribución de tamaños de celda correspondientes a las muestras de la figura 5.3.1 en la dirección paralela a la de espumado. Ya de esta figura podemos establecer dos tendencias que posteriormente se mostraran validas para el resto de materiales. En primer lugar, se observa que la muestra NA tiene un valor del tamaño medio de celda en la citada dirección (329 μm), bastante superior al valor de dicho tamaño para la muestra (TA) (156 μm); además se puede comprobar que mientras la distribución de tamaños de la muestra NA2012 es prácticamente simétrica (similar a una distribución Gaussiana), la de la muestra TA2005 es asimétrica, debido a la presencia de algunas celdas de gran tamaño.

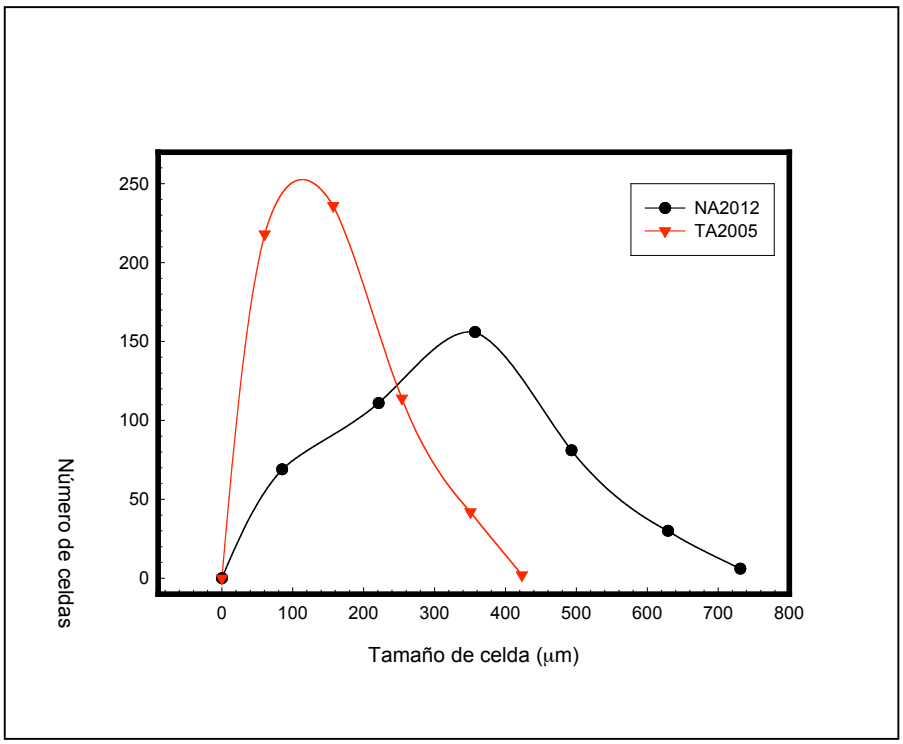


Figura 5.3.2. Ejemplo de la distribución de tamaños de celda para dos muestras típicas NA y TA.

Para comparar la estructura celular de los diferentes materiales, cada una de las distribuciones se caracterizó mediante los parámetros definidos en el capítulo 4: tamaño medio de celda en cada dirección (R(MD), R(TD), R(ED)), desviación estándar

normalizada (DSN) y coeficiente de asimetría (CA). A partir de estas estimaciones estadísticas además se determinaron el tamaño medio global (R) y el coeficiente de anisotropía (AN). Los resultados numéricos para dichos parámetros y para algunas de las muestras estudiadas se recogen en las tablas 5.3.I y 5.3.II. A continuación y por separado presentamos los resultados obtenidos en el estudio de cada una de las magnitudes anteriores.

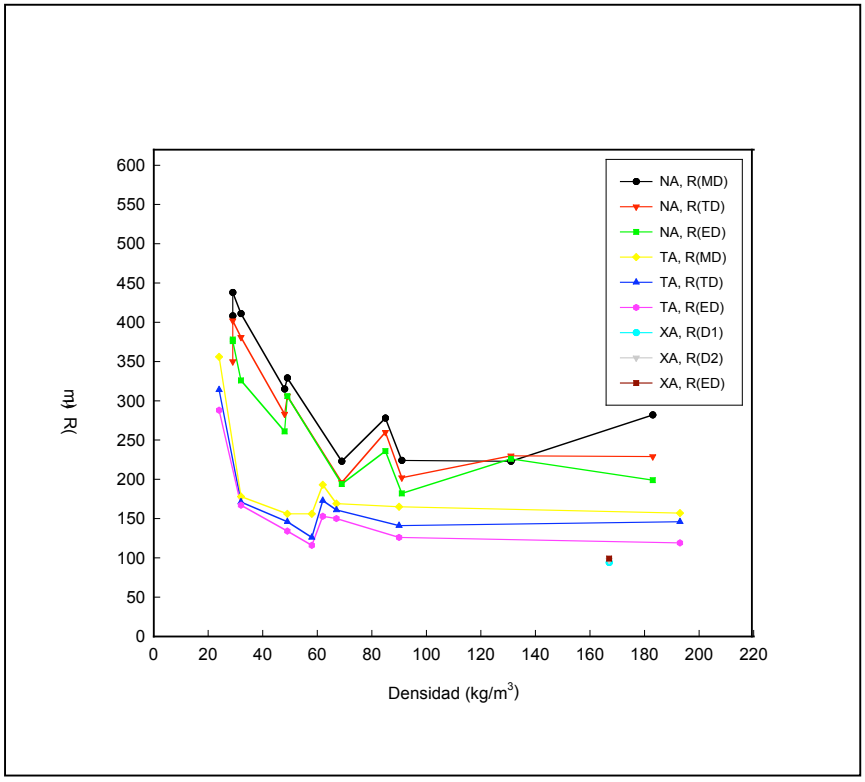


Figura 5.3.3. Tamaño medio de la celda como función de la densidad para las muestras NA, TA y XA, en las tres direcciones principales de cada material.

5.3.3.1. Tamaño medio de celda en las diferentes direcciones.

En la figura 5.3.3 hemos representado los valores correspondientes al tamaño medio de celda en las tres direcciones principales (MD, TD, ED) de cada espuma NA y TA, y en las tres direcciones (D1, D2 y ED) para una muestra XA, en función de la densidad del material.

A partir de esta figura se pueden extraer las siguientes conclusiones generales.

Espuma	R(MD) (µm)	R(TD) (µm)	R(ED) (µm)	R (µm)	AN
NA3606.5	408	350	378	379	1.17
NA3308 (v)	438	402	376	405	1.18
NA3308(g)	411	381	326	373	1.27
NA2006	315	283	261	286	1.21
NA2012	329	306	306	314	1.08
NA1408	223	196	194	204	1.15
NA1106	278	260	236	258	1.18
NA1107	224	202	182	203	1.23
NA0806	223	230	226	226	1.03
NA0605	282	229	199	237	1.42
TA4005	356	314	288	319	1.24
TA3005	178	171	167	172	1.07
TA2005	156	146	134	145	1.16
TA1704	156	126	116	133	1.35
TA1505	193	173	153	173	1.26
TA1504.5	169	161	150	160	1.13
TA1002	165	141	126	144	1.31
TA0504	157	146	119	141	1.32
NLB2910	282	275	262	273	1.08
NLB1408	249	240	239	243	1.04
NLB1106	248	205	189	214	1.31
TL3004.4 (*)	269	235	252	252	1.15
Tl3008 (*)	200	182	170	184	1.18
TL2005	193	175	152	173	1.27
NEE1109	268	235	213	239	1.26
NEE2009 (*)	540	526	548	538	1.04
NEE0805.5 (*)	298	273	281	284	1.09
NSR2512	341	330	311	327	1.10
NSR2008 (*)	313	298	370	327	1.24
NT2510	349	330	320	333	1.09
NT2008	239	222	212	224	1.13
NT0905(*)	249	210	192	217	1.30
NT0805	259	208	191	219	1.35
NT0405	262	236	230	243	1.14
TTN3006	288	220	205	238	1.40
NE2008 (*)	350	300	316	319	1.17
NE1408 (*)	289	293	262	281	1.12
NPA1503 (*)	260	248	234	247	1.11
XA0805	134	130	128	132	1.05
XA0605	94	97	99	97	1.05

Tabla 5.3.I. Características básicas de la estructura celular de algunas de las espumas estudiadas. (*) Valores determinados mediante el método 2 (contado del número de celdas). El resto de los valores se obtuvieron mediante el método 1 (distribución de tamaños y tamaño medio).

• Tanto para los materiales Alveolit como para los Alveolen, para las tres direcciones principales y en el rango de densidades entre los 30 kg/m^3 y los 60 kg/m^3, el tamaño medio de celda decrece rápidamente con la densidad (dicho tamaño decrece aproximadamente un 50% para ambos tipos de materiales). Para densidades superiores, aproximadamente 60 kg/m^3, el tamaño medio de muestras NA y TA se estabiliza en valores cercanos a las 200 μm para el tamaño medio global (R) de las muestras NA y cercanos a las 150 μm para el tamaño medio global de las espumas TA.

Para densidades por encima de los 60 kg/m^3 la diferencia entre los tamaños de celda globales de las muestras Alveolen y Alveolit es de aproximadamente un 25%, siendo ésta algo superior para las muestras menos densas (alrededor de un 50% entre los 30 y 60 kg/m^3).

• Como ya se indicó en el ejemplo citado previamente, para las tres direcciones estudiadas y para todas las densidades, el tamaño medio de celda de las muestras NA es claramente mayor el de las TA[1,2] que a su vez es superior al de las muestras XA.

• Los resultados del tamaño de celda muestran que los materiales NA y TA son anisótropos al ser los tamaños medios de celda diferentes para cada una de las direcciones estudiadas. En términos generales, tanto para las muestras TA como para las NA, se verifica que para cualquier densidad el tamaño medio de celda en la dirección MD es mayor que dicho tamaño en la dirección TD, que a su vez es superior al correspondiente a la dirección ED[2]. Esta anisotropía puede observarse directamente a través de las micrografías tomadas en las diferentes direcciones (figura 5.3.4).

El resultado anterior no se cumple para las muestras XA estudiadas, ya que éstas presentan dimensiones de celda similares en sus tres direcciones principales, por lo que desde el punto de vista de su estructura celular estos últimos materiales se pueden considerar isótropos.

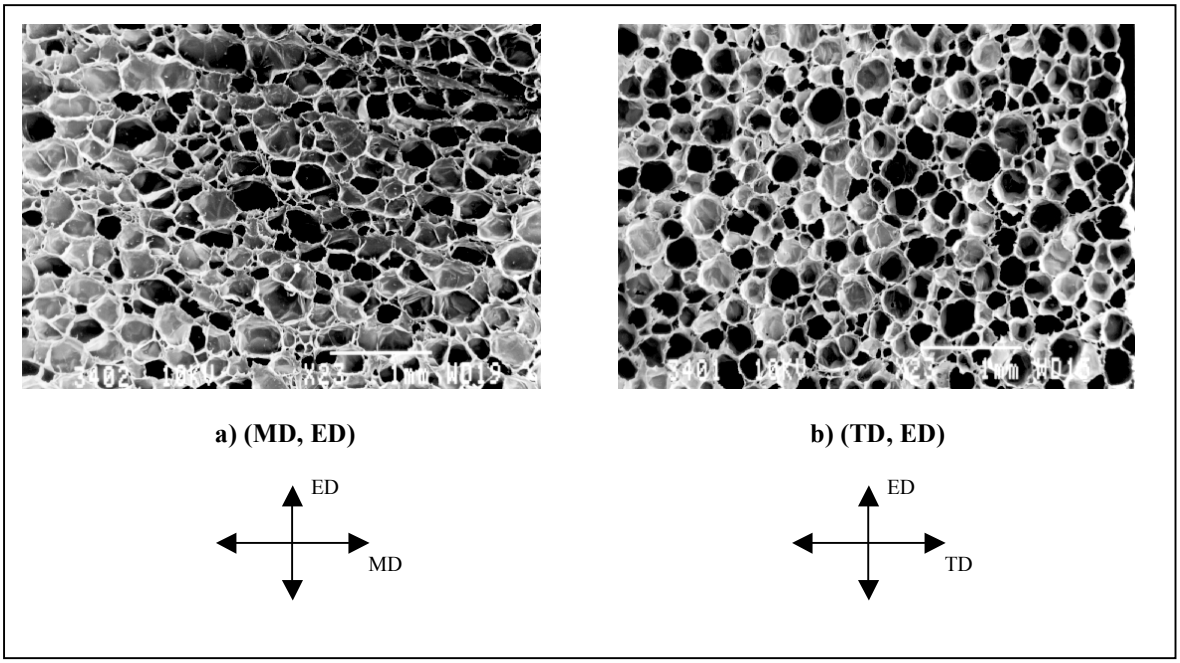


Figura 5.3.4. Micrografías de la muestra TA3005 en diferentes direcciones. La nomenclatura utilizada para identificar las direcciones se explicó en la figura 4.4.

• Hasta ahora nos hemos limitado a establecer conclusiones para las muestras NA, TA y XA, pero las mismas pueden generalizarse para otras composiciones químicas. Un ejemplo de lo anterior puede observarse en la figura 5.3.5, en la que se comparan los tamaños medios globales de celda para de las muestras NA y TA con muestras N y T de otras composiciones. Es claro que los tamaños medios para otras composiciones son muy similares y lo mismo sucede con los resultados relativos a las diferentes direcciones y a las diferencias entre muestras TA y NA. Las únicas muestras que presentan un comportamiento ligeramente diferente son algunas de las espumas NEE (NEE2009 y NEE0805.5) que presentaron tamaños de celda anormalmente altos.

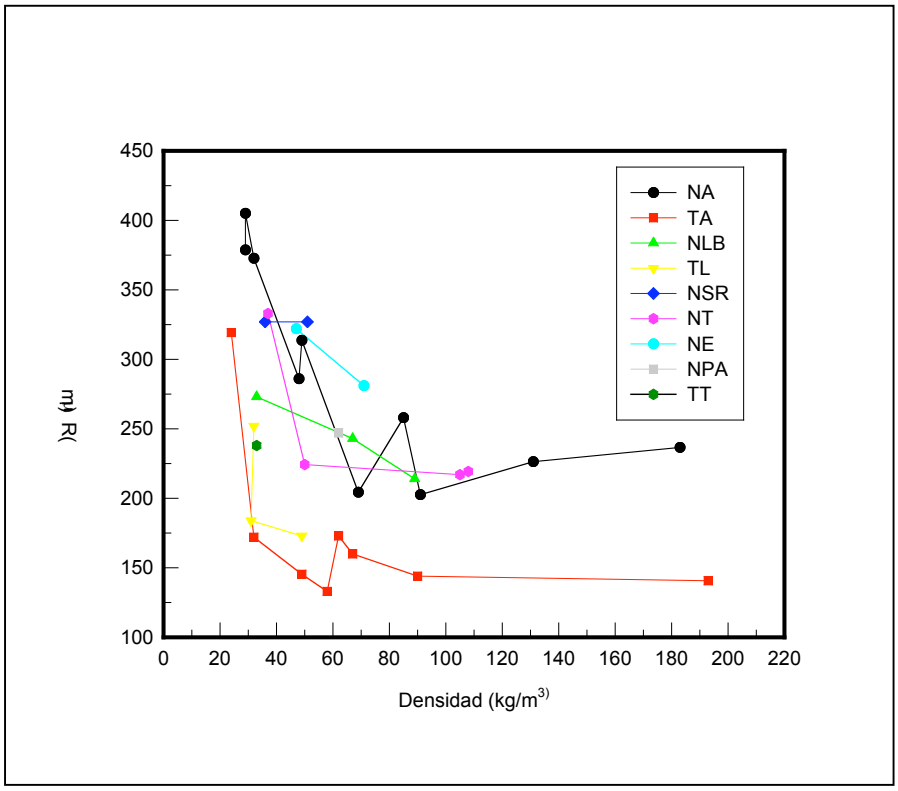


Figura 5.3.5. Tamaño medio de celda para diferentes tipos de materiales Alveolen y Alveolit.

5.3.3.2. <u>Desviación estándar normalizada (DSN). Homogeneidad de la estructura celular.</u>

La homogeneidad de la estructura celular puede estudiarse analizando la desviación estándar normalizada de los tamaños de celda (DSN); lógicamente un valor alto de la DSN está asociado a una distribución poco homogénea, y un valor bajo de dicho parámetro a una distribución homogénea. Los datos numéricos para las muestras TA y NA y para las direcciones MD y ED se han resumido en la tabla 5.2.II. Las conclusiones generales que pueden deducirse de dichos datos son:

• Como a priori podía pensarse los datos indican que la DSN de la estructura no depende de la dirección en la que la obtengamos, MD o ED. Las pequeñas diferencias que existen entre los valores determinados en una u otra dirección no siguen una tendencia general que los caracterice, por lo que parece razonable admitir que dichas diferencias se deben a errores experimentales.

• Las muestras presentan una homogeneidad que apenas dependen de la densidad. El valor medio para las muestras NA es de 0.55 y el correspondiente a las muestras TA es 0.56, por lo que además se puede concluir que dicha magnitud tampoco depende del tipo de procesado[2].

• Si comparamos dichos valores con los que se obtienen para otras composiciones químicas nos encontramos con valores del mismo orden.

De los resultados anteriores podemos concluir que, en términos generales, todas las muestras Alveolit y Alveolen bajo estudio presentan un valor constante de la desviación estándar normalizada de su estructura celular. Podemos por ello admitir una homogeneidad de la estructura constante para los procesos de espumado estudiados.

5.3.3.3. Coeficiente de asimetría (CA).

En el análisis de los resultados de la figura 5.3.2 ya habíamos intuido que al menos las muestras TA presentaban una distribución asimétrica de tamaños de celda. Este resultado se confirmó cuando estudiamos los valores de los coeficientes de asimetría de un conjunto de muestras TA y NA; dichos valores se recogen en la tabla 5.3.II.

A partir de estos datos se obtienen los siguientes resultados generales.

• Todas las distribuciones bajo estudio son asimétricas, con coeficientes de asimetría entre 0.2 y 0.7[2]. Si bien aparecen ligeras diferencias entre los coeficientes de asimetría obtenidos en las direcciones MD o ED, éstas no siguen ninguna tendencia general, por lo que es natural pensar que dichas diferencias son más achacables a los errores experimentales que a factores relacionados con la propia estructura.

• El coeficiente de asimetría de las muestras TA es superior al de las muestras NA; si calculamos los valores medios para todas las muestras tenemos un valor de 0.57 para las espumas TA y de 0.43 para las espumas NA[2].

• Mientras que el coeficiente de asimetría, para las muestras TA, decrece con la densidad (pasa de 0.7 a bajas densidades a 0.25 a altas densidades), esta magnitud es prácticamente constante para las muestras NA.

• Por último, debemos destacar que al igual que el tamaño medio de celda y que la DSN, el coeficiente de asimetría apenas depende de la composición química de las muestras.

Espuma	DSN(MD)	DSN(ED)	CA(MD)	CA(ED)
NA3606.5	0.51	0.46	0.43	0.27
NA3308 (v)	0.52	0.52	0.54	0.52
NA3308(g)	0.59	0.49	0.33	0.54
NA2006	0.57	0.58	0.2	0.39
NA2012	0.47	0.51	0.2	0.38
NA1408	0.62	0.67	0.44	0.60
NA1106	0.52	0.46	0.38	0.19
NA1107	0.56	0.57	0.47	0.66
NA0806	0.62	0.57	0.56	0.40
NA0605	0.52	0.52	0.38	0.41
TA4005	0.63	0.57	0.87	0.52
TA3005	0.65	0.59	0.86	0.68
TA2005	0.55	0.57	0.69	0.72
TA1704	0.57	0.52	0.58	0.39
TA1505	0.54	0.57	0.51	0.52
TA1504.5	0.59	0.59	0.57	0.39
TA1002	0.52	0.53	0.45	0.37
TA0504	0.45	0.46	0.21	0.33
NLB2910	0.63	0.65	0.82	0.82
NLB1408	0.48	0.47	0.42	0.29
NLB1106	0.50	0.52	0.45	0.61
TL2005	0.53	0.53	0.45	0.63
NEE1109	0.56	0.55	0.49	0.50
NSR2512	0.61	0.59	0.35	0.51
NT2510	0.48	0.53	0.34	0.34

Tabla 5.3. II. Desviación estándar normalizada (DSN) y coeficiente de asimetría (CA) en las direcciones MD y ED para algunas de las muestras estudiadas.

5.3.3.4. Características globales de la estructura celular.

a) Anisotropía de la estructura celular.

Como ya hemos visto en el apartado anterior tanto los materiales Alveolen como los Alveolit pueden considerarse, desde el punto de vista de su estructura celular, como anisótropos. Hemos comprobado que, en términos generales, se puede considerar que R(MD)>R(TD)>R(ED). Si bien la expresión para las muestras TA se verifica siempre, existen algunas excepciones para las muestras NA.

Para caracterizar la anisotropía de la estructura utilizamos el coeficiente de anisotropía AN que venía dado por el cociente de los tamaño de celda en las direcciones en las que éste presentaba el valor máximo y mínimo (tabla 5.3.I). Los resultados que se obtienen respecto de esta magnitud son:

• A pesar de que AN presenta un amplio rango de valores (van desde 1 hasta 1.4 para las muestras NA y TA), estos no dependen de la densidad. Cada muestra es un caso particular y su coeficiente de anisotropía no puede estimarse a priori.

• Cuando se calcula el valor promedio de AN esta magnitud resulta ser ligeramente superior para las muestras TA (1.23) que para las NA (1.19)

• La anisotropía de la estructura celular no depende de la composición química de las muestras.

b) Tamaño medio global de celda.

Los resultados como función de la densidad aparecen en la figura 5.3.5 y son los mismos que ya señalábamos cuando nos referíamos a los tamaños medios en cada dirección.

• R(N)>R(T) cuando comparamos muestras de la misma densidad, siendo esto valido para cualquier composición química.

• R decrece con la densidad hasta densidades de aproximadamente 60 kg/m^3 y para mayores densidades es aproximadamente constante.

5.3.4. TAMAÑO MEDIO DE LAS PAREDES DE LAS CELDAS.

Otro parámetro interesante que se debe estudiar para completar la caracterización de la estructura celular, es el tamaño medio de las paredes de las celdas (t). Los datos experimentales que presentamos se obtuvieron tal y como explicamos en el capítulo 4. En la figura 5.3.6 aparecen dichos resultados para las muestras TA y NA como función de la densidad del material.

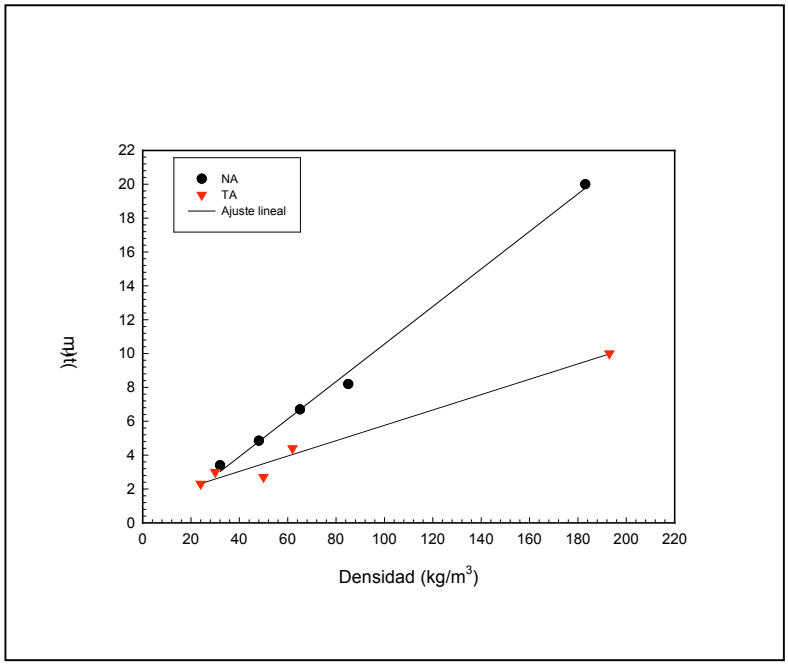


Figura 5.3.6. Resultados experimentales para el tamaño medio de la pared de las celdas en función de la densidad.(espumas NA y TA).

Se observa como el tamaño medio de las paredes de las celdas crece con la densidad de una manera aproximadamente lineal. Los correspondientes ajustes lineales son los siguientes:

Muestras NA: $t \approx -0.532+0.1109\,\rho \qquad r^2=0.996$

Muestras TA: $t \approx 1.224+0.0453\,\rho \qquad r^2=0.977$

Además encontramos que para muestras de la misma densidad, el tamaño medio global de las paredes de las celdas es mayor para las muestras NA que para las TA, aumentando estas diferencias cuando crece la densidad de las espumas.

Este resultado está asociado al hecho, ya probado, de que las muestras NA tienen un mayor tamaño medio de celda, por lo que para dar lugar a muestras de la misma densidad deben tener, necesariamente, paredes de celda más gruesas.

En este punto resulta muy interesante tratar de predecir el comportamiento real anterior mediante diferentes modelos teóricos. En el capítulo 2 presentábamos una serie de ecuaciones que nos ligaban el tamaño medio de las paredes de las celdas con la longitud de las aristas de dichas celdas, la densidad de la espuma y la densidad del polímero del que está hecho el material. Dichas ecuaciones se obtenían para estructuras celulares formadas a partir de poliedros con los que se podía llenar el espacio y se suponía que las paredes de las celdas tenían un espesor uniforme a lo largo de todo el material.

Nosotros hemos calculado el tamaño medio global de las paredes de las celdas utilizando las ecuaciones de la tabla 2.2 para los casos de prismas cúbicos isótropos, prismas cúbicos anisótropos, prismas hexagonales isótropos, prismas hexagonales anisótropos, dodecaedros rómbicos, y tetrakaicaedros. Para hacer dichos cálculos se deben tener en cuenta los siguientes puntos:

• Hemos utilizado como valores de las densidades de los polímeros sólidos que forman cada material, 923 kg/m^3 para las espumas NA y 922 kg/m^3 para las espumas TA, valores que nos suministró la compañía que produce los materiales (tabla 3.VI).

En este punto debemos hacer una reflexión respecto a la precisión e importancia de estos valores, ya que este problema nos volverá a aparecer a lo largo de este trabajo. En todos los modelos teóricos que utilicemos uno de los parámetros que, a priori, debemos conocer es la densidad del material base de la espuma. El problema es que dicha magnitud es difícilmente medible experimentalmente y su valor, por otro lado, no tiene porque coincidir con el del material base del que se hizo la espuma. La razón básica es que durante su expansión dicho material ha sido sometido a varios procesos, entre ellos la irradiación, la expansión y diferentes tratamientos térmicos, por lo que los valores iniciales de las densidades del polímero base deberían considerarse una aproximación respecto de los valores de dicha densidad para el polímero base de la espuma. Por otro lado, el hecho de que las cristalinidades de las planchas sólidas y la de las espumas sean prácticamente iguales hace pensar que la variaciones de densidad del polímero sólido durante el proceso de espumado no serán excesivas. Estos hechos llevan consigo el que

debamos ser muy cuidadosos al evaluar magnitudes mediante los modelos teóricos. Lo que debemos hacer, para saber hasta que punto pueden estar equivocadas nuestras predicciones, es ver si la propiedad en cuestión presenta una fuerte dependencia con dicha densidad. En general, veremos que dichas dependencias son pequeñas lo que nos asegura unos resultados cuantitativos aceptables. Por otra parte, la dependencia cualitativa de las propiedades con la densidad de la espuma no van a verse afectadas críticamente por los valores numéricos utilizados para estimar la densidad del polímero, por lo que dichas dependencias si van a ser fiables.

• En las ecuaciones de la tabla 2.2, l representa el tamaño medio de las aristas de las celdas, mientras que nuestros datos están ligados al diámetro medio de las celdas (R), obtenido a través de fotografías bidimensionales. Para comparar los resultados, para cada tipo de poliedro se ha calculado el tamaño de las aristas de las celdas, suponiendo conocido el diámetro de dichas celdas. Las relaciones entre una y otra cantidad son

R = 2l Dodecaedro Rómbico

R = 2.83l Tetrakaikahedra

R = 2l Prisma hexagonal, l longitud de la arista de la base

• Los modelos presentados en la tabla previamente citada, para el caso de prismas cúbicos y prismas hexagonales anisótropos, dependen del cociente entre la dimensión mayor de las celdas (h) y la menor (l). Naturalmente nosotros hemos utilizado los valores experimentales del coeficiente de anisotropía AN para el cociente h/l (tabla 5.3.I.), y los valores de la dimensión de las celdas en la dirección del espesor R(ED) para determinar el tamaño de las aristas en la dirección en la que éstas son más cortas (l).

• Además se pueden aplicar estos modelos suponiendo una estructura isótropa. En este caso nosotros hemos supuesto el cociente h/l igual a 1, y hemos utilizado los valores del tamaño medio global de las celdas R para calcular l a partir de las ecuaciones anteriores. Para los casos dodecaedro rómbico y tetrakaicaedro también hemos calculado l a partir del tamaño medio global de las celdas.

En primer lugar, y como anunciábamos en los párrafos anteriores, debemos comparar las predicciones de los modelos teóricos anteriores (figura 5.3.7) para diferentes densidades del polímero base. En la figura se muestran los resultados para los modelos

cúbico isótropo y dodecaedro rómbico para tres densidades diferentes 950 kg/m^3, 930 kg/m^3, 910 kg/m^3. Las diferencias entre las predicciones para diferentes densidades son del orden del 4%, pequeñas si tenemos en cuenta que el error experimental en la determinación del tamaño medio de las paredes de las celdas es superior a este valor.

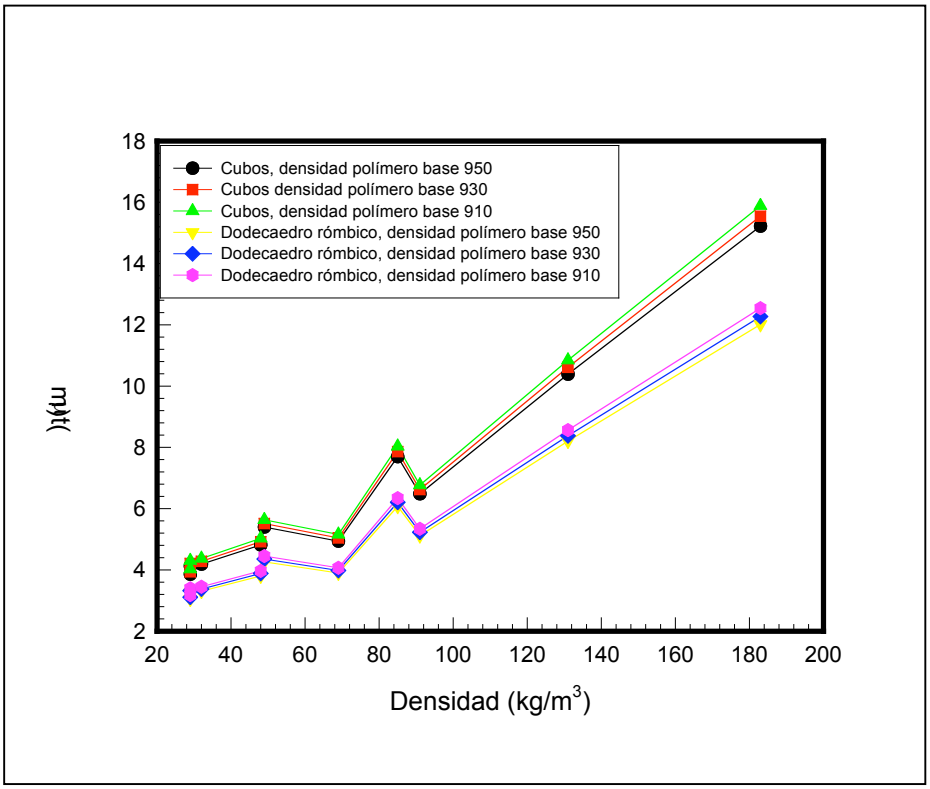


Figura 5.3.7. Predicciones teóricas de dos de los modelos (prismas cúbicos y dodecaedros rómbicos), para diferentes valores de la densidad del polímero base: ρ_s=950 kg/m^3, ρ_s=930 kg/m^3 y ρ_s=910 kg/m^3 .

Los resultados de los cálculos obtenidos con los diferentes modelos se comparan con los valores experimentales en la figura 5.3.8. Se observa que los modelos teóricos predicen valores del tamaño medio de las paredes de las celdas que son inferiores a los medidos experimentalmente. Esta aparente discrepancia puede corregirse si tenemos en cuenta un detalle que hasta ahora hemos pasado por alto, y es que los valores para los diámetros de celda no los hemos corregido por el hecho de que hayan sido obtenidos a partir de secciones bidimensionales de las muestras. El factor de corrección que se debe incluir para tener en cuenta dicho hecho es aproximadamente 1.62[3], si introducimos dicho

factor en los modelos anteriores obtenemos los valores representados en la figura 5.3.9 de la cual podemos extraer las siguientes conclusiones:

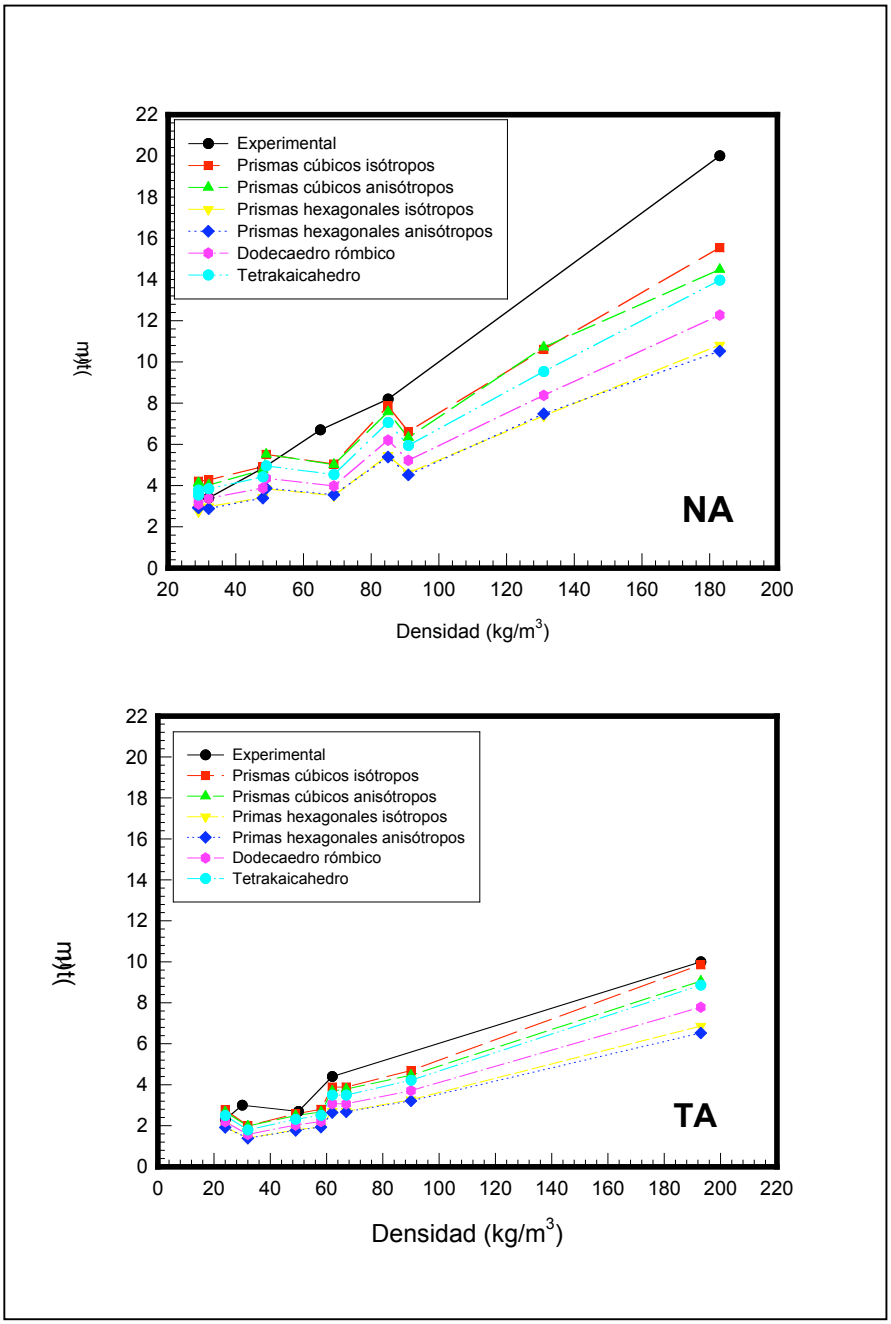


Figura 5.3.8. Predicciones teóricas y resultados experimentales para el tamaño medio de las paredes de las celdas. Diámetro de las celdas sin corregir.

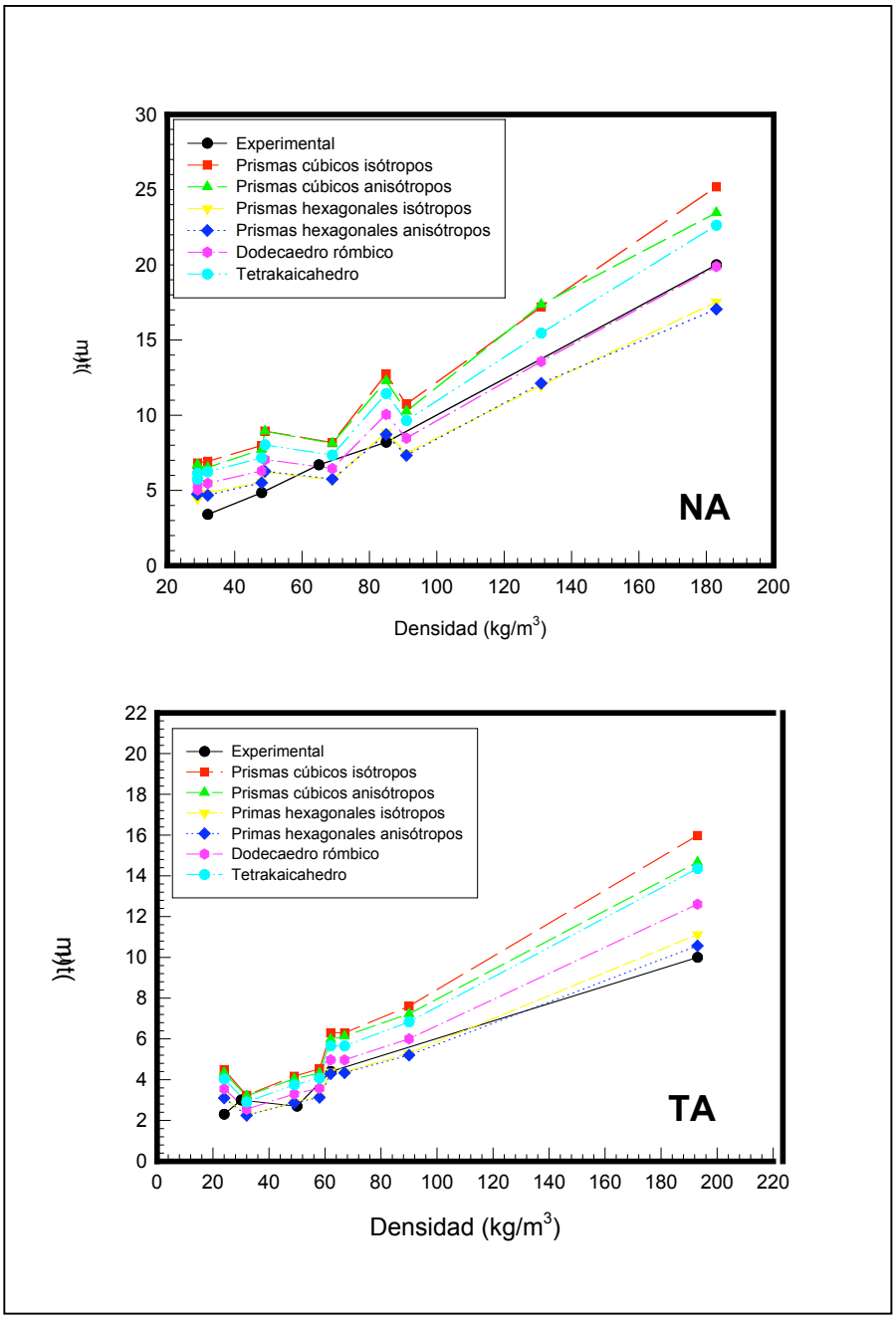


Figura 5.3.9. Predicciones teóricas y resultados experimentales para el tamaño medio de las paredes de las celdas. Diámetro de las celdas corregido.

• Los modelos teóricos predicen tanto el incremento del tamaño medio de las celdas con la densidad, como que el tamaño medio es superior para las muestras NA.

• Los resultados estimados mediante los modelos hexagonal y dodecaedro rómbico dan cuenta, de manera aproximada, de los tamaños de pared de celda, mientras que los otros modelos sobrestiman esta dimensión.

En la tabla 5.3.III se resumen los resultados obtenidos por cada uno de los modelos mediante un ajuste lineal de los datos de espesor medio de las paredes de celda en función de la densidad ($t=a+b\rho$).

Modelo	a(NA)	b(NA)	r^2(NA)	a(TA)	b(TA)	r^2(TA)
Cúbico isótropo	2.47	0.116	0.951	1.19	0.075	0.962
Cúbico anisótropo	2.74	0.108	0.953	1.39	0.067	0.961
Hexagonal isótropo	1.72	0.081	0.951	0.83	0.052	0.962
Hexagonal anisótropo	1.87	0.078	0.952	0.96	0.049	0.962
Dodecaedro rómbico	1.96	0.091	0.951	0.94	0.059	0.962
Tetrakaicaedro	2.22	0.104	0.951	1.06	0.067	0.962

Tabla 5.3.III. Ajustes lineales $t=a+b\rho$ para los diferentes modelos teóricos.

Estos ajustes resultan interesantes desde un punto de vista práctico, puesto que con ellos podemos predecir un valor aceptable del tamaño medio de las paredes de las celdas utilizando ecuaciones muy sencillas, a través de magnitudes experimentales mucho más fáciles de medir que dicho tamaño medio, como son la densidad, el tamaño medio de celda y el coeficiente de anisotropía.

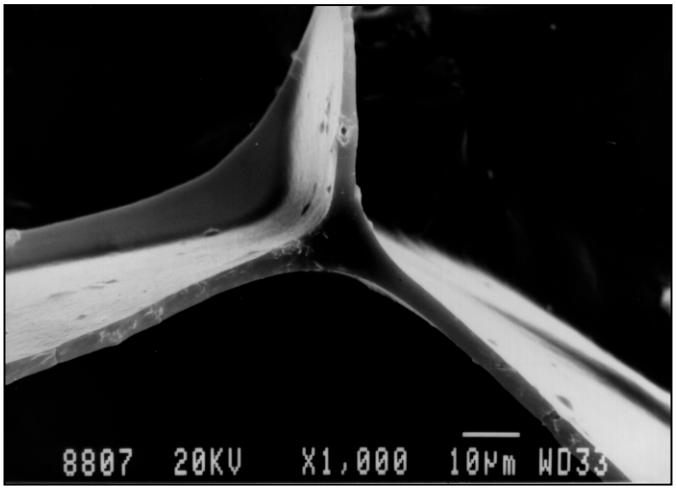


Figura 5.3.10. Intersección de tres celdas para formar una arista (micrografía muestra TA3004)

Los modelos anteriores suponen que las paredes de celda tienen espesor uniforme a lo largo de todo el material, y esto no es cierto. En la figura 5.3.10 se muestra como el espesor de las paredes crece en la intersección de tres celdas (aristas de las celdas), por lo que no es extraño que la mayor parte de los modelos den valores medios del tamaño de las paredes de las celdas superiores a los reales, ya que no se ha tenido en cuenta el hecho de que el tamaño medio experimental no incluye el incremento de masa que aparece en las aristas de las celdas.

El que nuestros materiales presenten un incremento de espesor en las aristas de las celdas, es decir presenten una fracción de masa en las aristas de las celdas, ($f_s \neq 0$) va a ser fundamental en el estudio de las propiedades macroscópicas de este tipo de materiales.

Por otra parte todos los modelos considerados presentan relaciones lineales entre el cociente t/R y la densidad relativa del material ρ/ρ_s. Nosotros estamos en condiciones de representar t/R frente a ρ/ρ_s y obtener la pendiente del ajuste. Se ha obtenido así un valor de 0.48 para las muestras NA y de 0.32 para las TA siendo los coeficientes de correlación 0.976 y 0.974 respectivamente (las ordenadas en el origen son $-6.597\ 10^{-3}$ y $3.766\ 10^{-3}$). El resultado anterior pone de manifiesto una diferencia más en la estructura celular de ambos tipos de materiales, y es la diferente evolución del cociente t/R con la densidad. Un resultado similar se obtiene cuando lo que se representa es t frente a $R\rho/\rho_s$, para este caso se obtiene una pendiente de 0.48 para las muestras NA y una pendiente de

0.28 para las TA (ordenadas en el origen -2.38 y 1.03 y coeficientes de correlación 0.95 y 0.96).

En este sentido es interesante adelantar que, por ejemplo, la respuesta mecánica de una barra de longitud l y espesor t en un experimento de flexión en tres puntos depende fundamentalmente del cociente t/l y que por lo tanto la deformación de las paredes de las celdas va a estar relacionada con los valores del cociente t/l.

5.3.5. FRACCIÓN DE MASA EN LAS ARISTAS DE LAS CELDAS.

La determinación de esta cantidad no es sencilla; una buena aproximación consiste en estimar su valor a través de las micrografías obtenidas por SEM. Hemos considerado dos métodos diferentes para obtener dichos valor.

Método 1.

La fracción de material en las aristas de las celdas se puede demostrar que viene dada por la expresión[4].

$$f_s = \frac{t_a^2}{t_a^2 + \frac{Z_f}{\overline{n}} t_c l} \qquad (5.3.1)$$

donde t_a es un valor efectivo del espesor de las aristas, t_c es el valor promedio del espesor de las paredes de celda, l es la longitud de las aristas de las celdas, $\overline{n}$ es el valor medio del número de caras por celda, y Z_f es el número de caras que coinciden en una arista.

Por lo tanto para determinar f_s, teniendo en cuenta que Z_f tomará el valor 3 y $\overline{n}$ un valor próximo a 5 tendremos que medir experimentalmente los valores de t_c, l, y t_a. Las dos primeras magnitudes t_c y l están claramente definidas, y t_a debemos definirla, de tal manera que su cuadrado de cuenta del área que ocupa una sección de la arista de la celda.

Hemos definido dos valores de t_a, t_{a1} y t_{a2} (figura 5.3.11). El primero de ellos sobrestima el área de la arista mientras que el segundo daría un valor menor que el área real. Consideraremos como un valor aceptable para estimar f_s el valor medio entre las fracciones de material en las aristas determinado utilizando cada uno de los dos valores de t_a.

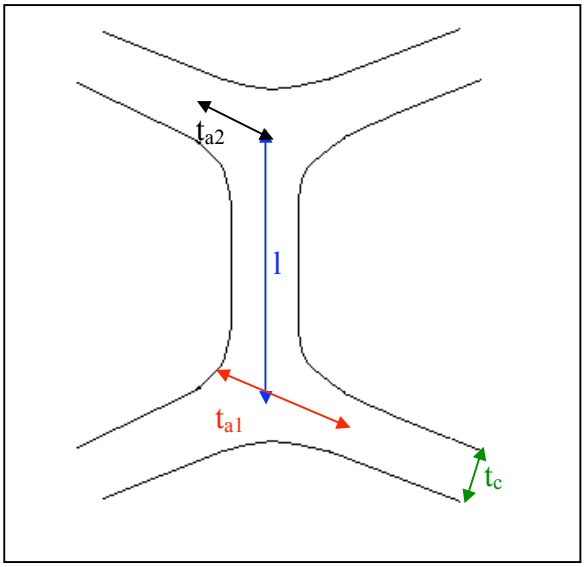


Figura 5.3.11. Parámetros utilizados en el cálculo de la fracción de material en las aristas de las celdas f_s.

Método 2:

Se puede determinar f_s a partir del diámetro de las celdas (R), de un diámetro efectivo de la arista de las celdas (ϕ_a) (figura 5.3.12) y del espesor de las paredes de las celdas, admitiendo una forma concreta para dichas celdas. Si se supone que las celdas tienen la forma de dodecaedros pentagonales[5], la masa en las aristas de las celdas (m_s) se puede calcular mediante la ecuación:

$$m_a = \rho_s \left(2.8R\phi_a^2 - 3.9\phi_a^3\right) \qquad (5.3.2)$$

donde ρ_s es la densidad del polímero base de la espuma. Mientras que la masa en las paredes de las celdas (m_p) viene dada por:

$$m_p = \rho_s \left(1.3R^2 - 5.4R\phi_a + 1.7\phi_a^2\right)_c \qquad (5.3.3)$$

Conocidos m_a y m_p podemos estimar f_s a partir de:

$$f_s = \frac{m_a}{m_p + m_a} \tag{5.3.4}$$

Las muestras analizadas y los resultados obtenidos para f_s, por ambos métodos, se muestran en la tabla 5.3.IV.

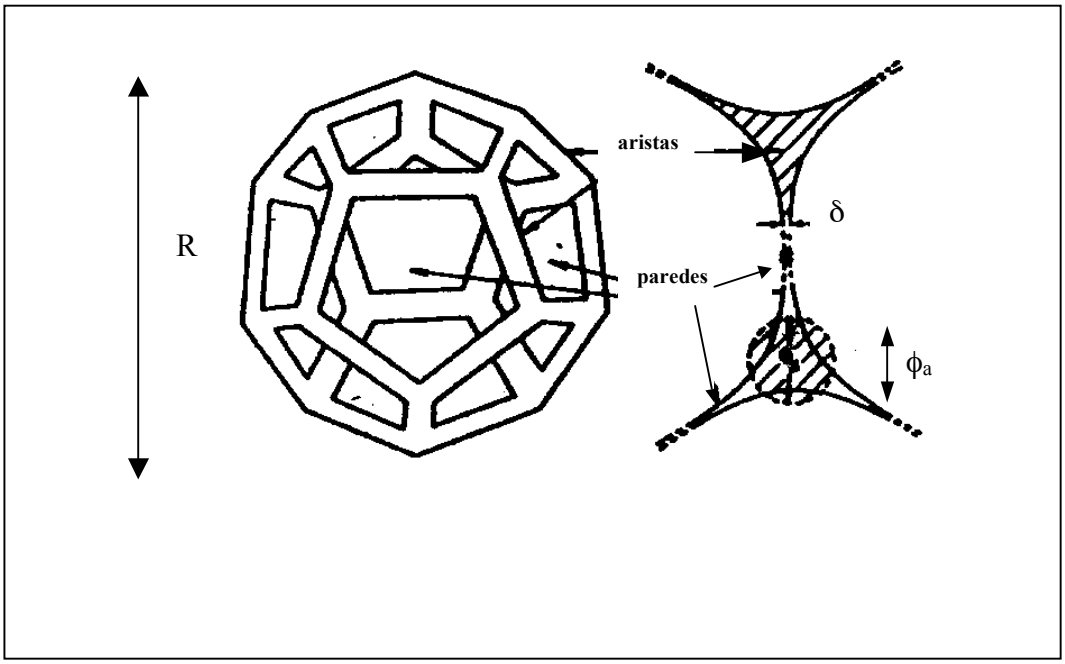


Figura 5.3.12. Geometría utilizada para definir el diámetro efectivo de las aristas de las celdas ϕ_a.

Muestra	Método 1			Método 2
	f_{s1}	f_{s2}	$f_s=(f_{s1}+f_{s2})/2$	f_s
NA3308	0.52	0.43	0.48	0.57
NA2006	0.68	0.58	0.63	0.59
NA1504	0.54	0.38	0.46	0.50
NA1106	0.55	0.34	0.44	0.52
NA0606	0.53	0.33	0.43	0.96
NA0604	0.77	0.60	0.68	0.92
TA4005	0.22	0.07	0.15	0.10
TA3004	0.57	0.43	0.50	0.54
TA2006	0.44	0.30	0.37	0.39
TA1505	0.44	0.32	0.38	0.37
TA0504	0.60	0.28	0.44	0.94

Tabla 5.3.IV. Valores experimentales de f_s

Como puede apreciarse en el análisis de nuestros datos, los valores obtenidos por ambos métodos son muy similares, salvo para las muestras más densas (NA0604, NA0606 y TA0504), para las que los resultados obtenidos por el método 2 dan valores extremadamente altos de f_s, que no se corresponden con la realidad. La causa por la que este cálculo resulta incorrecto a altas densidades podría estar relacionada con el hecho de que al aumentar la densidad, las celdas del material dejan de ser claros poliedros, (como sucede a bajas densidades) por lo que el método de calculo basado en esta hipótesis deja de tener validez. Sin embargo en el método 1 simplemente se realiza un cociente de las áreas ocupadas por las paredes y aristas de las celdas y por ello continua siendo valido aún a altas densidades.

Teniendo en cuenta lo expuesto consideraremos que el método 1 es mejor para obtener la fracción de sólido en las aristas de las celdas, y por lo tanto se han tomado como datos correctos los estimados a través de este modelo.

Los resultados que podemos concluir de la tabla 5.3.IV son:

• La fracción de masa en las aristas de las celdas no depende de la densidad y es ligeramente mayor para las muestras NA que para las TA. Los valores medios para todas las muestras son aproximadamente 0.5 para las muestras NA y 0.4 para las TA, valores numéricos que consideraremos describen la fracción de material en las aristas de las celdas de ambos tipos de materiales

• Por último y al igual que en el apartado anterior se ha tratado de calcular f_s utilizando modelos teóricos. La expresión que relaciona dicha magnitud con otras características de la estructura celular es[4]:

$$\frac{t_c}{l} = \frac{2C}{f}(1 - f_s)\frac{\rho}{\rho_s} \qquad (5.3.5)$$

En la expresión anterior se puede determinar f_s a partir de magnitudes conocidas como son el tamaño medio de las paredes de las celdas, la longitud de las aristas de dichas celdas, y las densidades del material y del polímero base que forma la espuma.

Si utilizamos los valores C=7.6 y f=12, validos para una celda del tipo dodecaedro rómbico[4] y tomamos los datos experimentales del espesor medio de las paredes y el

tamaño medio de celda modificada se obtienen los resultados esquematizados en la figura 5.3.13.

Puede apreciarse que los valores predichos son ligeramente superiores a los que obtuvimos experimentalmente, siendo el valor medio para las espumas NA de 0.6 y para las TA de 0.55.

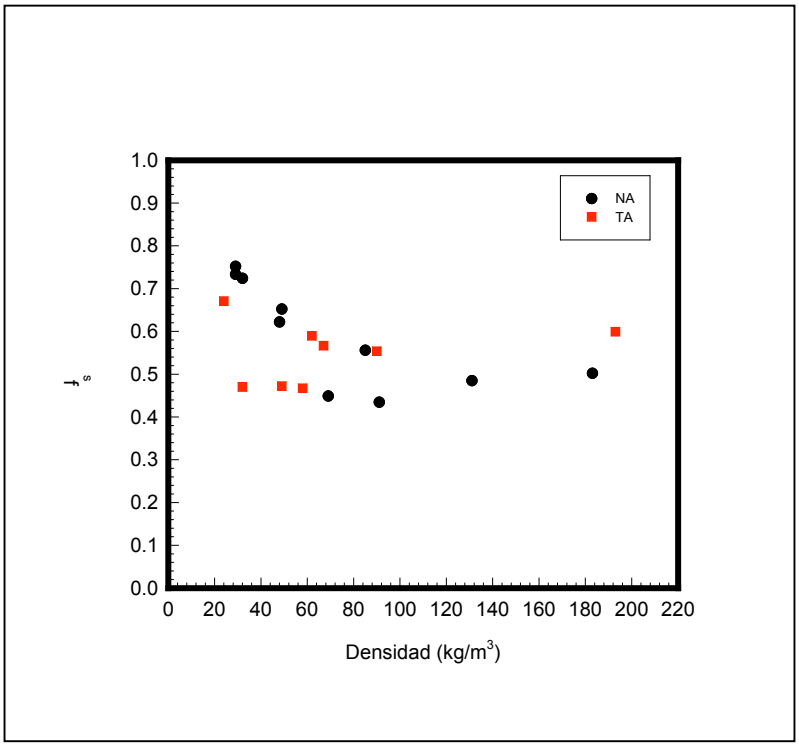


Figura 5.3.13. Fracción de sólido en las aristas de las celdas obtenido a través de un modelo teórico.

Por último, es importante citar que resultados similares se obtienen para espumas basadas en otras composiciones químicas.

5.3.6. RESUMEN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En la tabla 5.3.V resumimos los resultados referentes a la geometría de las celdas. Estos muestran claramente las importantes diferencias entre las estructuras celulares de las muestras Alveolen, Alveolit y Alveolux, que naturalmente tienen su origen en la diferente naturaleza de los procesos de los que procede cada tipo de material. Recordemos que las muestras Alveolen se espumaban en horizontal y que las Alveolit se espumaban

en vertical, utilizándose un agente espumante ligeramente diferente en cada uno de los procesos. El mayor grado de estirado durante el proceso Alveolit sería el origen de la mayor anisotropía de este tipo de materiales, mientras que las diferencias en el agente espumante podrían ser el principal responsable del diferente tamaño de celda de ambos tipos de materiales. Por otra parte el espumado de las muestras Alveolux no presenta ninguna dirección privilegiada por lo que es natural que la estructura celular de este tipo de materiales sea isótropa.

MAGNITUD	Tipo de proceso	Composición química	Densidad
Tamaño medio de celda en cada dirección	R(N)>R(T)>R(X)	No depende	• Disminuye a bajas ρ (<60kg/m^3) • Constante a medias y altas ρ (>60 kg/m^3)
DSN Homogeneidad	No depende	No depende	No depende
Asimetría	CA(T)>CA(N)	No depende	•No depende en las NA •Decrece con la densidad en las TA
Anisotropía	• N y T anisótropas R(MD)>R(TD)>R(ED) En términos generales es mayor en las T • X isótropas	No depende	No depende
Tamaño medio global de celda	R(N)>R(T)	No depende	• Disminuye a bajas ρ (<60kg/m^3) • Constante a medias y altas ρ (>60 kg/m^3)

Tabla 5.3.V. Resumen de los resultados principales relacionados con la geometría de las celdas

Además en la tabla 5.3.VI se resumen los resultados referentes al tamaño medio de las paredes de las celdas y a la fracción de masa en las aristas de las celdas, características ambas de gran importancia en la posterior interpretación de los resultados macroscópicos.

MAGNITUD	Tipo de proceso	Composición química	Densidad
Tamaño medio de las paredes de celda (t)	t(N)>t(T)	No depende	t es proporcional a ρ
Fracción de sólido en las aristas de las celdas (f_s)	f_s (N) es ligeramente mayor que f_s(T)	No depende	No depende

Tabla 5.3.VI. Resumen resultados experimentales más importantes relacionados con el tamaño medio de las paredes de las celdas y con la fracción de sólido en las aristas de las celdas

[1] Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Souto, J., Saja de, J.A., *Polymer Testing.,***16**, 287, 1997.

[2] Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Duijsens, A., Saja de, J. A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.,* in press, 1998.

[3] ASTM D3576, Annual Book of ASTM Standards, Vol 8.02,1994.

[4] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p.32, 1988.

[5] Kuhn, J., Ebert, H. P., Arduini-Schuster M. C., Büttner D. and Fricke J., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **35**, 1795, 1992.

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES TÉRMICAS

Conductividad Térmica

6.1. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

6.1.1. INTRODUCCIÓN

La conductividad térmica de un sólido homogéneo e isótropo es una propiedad típica en los estudios de Física del Estado Sólido. Ahora bien, la conductividad térmica de un material de dos fases no es una propiedad que pueda analizarse a escala microscópica y debe por ello tratarse como una propiedad global, definida en términos de magnitudes macroscópicas. Como definir y determinar experimentalmente dicha conductividad ya fue explicado en el capítulo dedicado a las técnicas experimentales (capítulo 4).

La determinación teórica macroscópica de la conductividad térmica de un material de dos fases, en términos de las propiedades de cada una de ellas (fase sólida continua y fase gaseosa discontinua) es un problema muy interesante tanto desde el punto de vista teórico fundamental como desde el punto de vista práctico. Esto ha llevado a que este tópico sea uno de los más estudiados en el campo de las espumas poliméricas[1,2,3,4]. En los siguientes apartados presentamos, en forma resumida, algunas de las teorías más modernas en este campo de investigación. Esta revisión nos permitirá, por una parte, comprender nuestros resultados experimentales, y por otra, revisar críticamente las predicciones de dichas teorías.

6.1.2 MECANISMOS DE TRANSMISIÓN DEL CALOR EN MATERIALES POROSOS DE CELDA CERRADA.

Los mecanismos de transmisión del calor que deben considerarse cuando se aborda el estudio de la conductividad térmica en una espuma de celda cerrada son: la convección en la fase gaseosa, la conducción tanto en la fase sólida como en la fase gaseosa y la radiación.

El hecho de que la conductividad térmica de las espumas poliméricas sea mucho menor que la del sólido a partir del que son fabricadas (casi 10 veces menor para una espuma de LDPE de densidad relativa 0.04) se debe por una parte a que la conductividad térmica del aire es mucho menor que la de cualquier sustancia sólida (a temperatura ambiente $\lambda_{aire}\approx 0.0263$ W/mK y $\lambda_{LDPE}\approx 0.30$ W/mK), y por otra a que debido al pequeño tamaño de las celdas en las cuales está atrapado dicho aire, el mecanismo de transmisión

del calor debido a la convección del aire es prácticamente nulo. Esto se puede explicar teniendo en cuenta el valor del número de Rayleigh para una celda. Por ejemplo[5], para una celda de 0.5mm de diámetro compuesta de aire en una espuma de 2.5 cm de espesor y sometida a una diferencia de temperaturas de 25ºC, el número de Rayleigh es del orden de 10^{-2} siendo el valor crítico para que se produzca el mecanismo de convección del orden de 10^{3}. Para una celda compuesta por una gas de alto peso molecular tipo CFC, en las mismas condiciones anteriores, el valor del número de Rayleigh es 0.3 que sigue siendo significativamente menor que el valor crítico. El mecanismo de convección comienza a tener valores significativos para materiales con celdas con tamaños del orden de los 4-5 mm[6].

La mayor parte de las publicaciones en este tema postulan que la conductividad térmica global a través del material puede considerarse como una suma de las contribuciones de cada uno de los mecanismos anteriormente citados[1,2,3]. Dichos trabajos admiten que el término de convección puede considerarse despreciable, por lo que la conductividad térmica del material λ viene dada por la ecuación.

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r \qquad (6.1.1)$$

Donde λ_s es la conductividad asociada a la conducción a través de la fase sólida, λ_g es la conductividad térmica debida a la conducción a través de la fase gaseosa y λ_r es la contribución a la conductividad debida a la radiación.

Esta aproximación ha demostrado ser valida salvo cuando la espuma se encuentra entre laminas de baja emisividad, en cuyo caso la conductividad del material no puede ser predicha admitiendo que la radiación actúa independientemente de los otros dos mecanismos de transmisión[1]. Dicha ecuación tampoco va a ser estrictamente aplicable a materiales de muy bajo espesor[1].

En las secciones siguientes estudiaremos por separado cada una de los mecanismos anteriores.

6.1.2.1. Conducción a través de la fase sólida y fase gaseosa.

a) Conducción a través de las paredes de celda.

En primer lugar definamos las características del material sólido que van a estar relacionadas con la conductividad térmica del mismo.

Una magnitud fundamental es la proporción relativa en volumen de gas en la espuma, recordemos que ya en el capítulo 1 definíamos dicha magnitud y la denotábamos por ϕ_{gas}.

Por otro lado, la conducción a través de la fase sólida se da a través de las paredes de las celdas (intersección de dos celdas) y a través de las aristas de las celdas (intersección de tres o más celdas). En general, y como ya habíamos citado anteriormente, se debe tener en cuenta que si bien las paredes de cada celda tienen un espesor aproximadamente constante a lo largo de toda su superficie, este espesor se incrementa en las aristas de las mismas. (figura 5.3.9). Una manera de dar cuenta de este hecho es a través del parámetro f_s (apartado 5.3.5).

Para encontrar una relación entre la conductividad térmica del material y su estructura es necesario, previamente, establecer un modelo microscópico que de cuenta de dicha estructura. Históricamente, el primer modelo que se utilizó para describir estos materiales fue el de una matriz sólida en la que se introducen celdas de forma cúbica y alineadas[7]. En este modelo inicial se supuso que las paredes de celda tenían un espesor uniforme y que por lo tanto el porcentaje de masa en las aristas de las celdas era despreciable. Obviamente se trata de una grosera simplificación de una espuma real, en la que las celdas son poliedros que tienen en torno a catorce caras, con una forma y tamaño variable; sin embargo da un orden de magnitud de los efectos físicos que tienen lugar en el material. Por otra parte, además de la citada simplificación se deben suponer ciertas condiciones térmicas en los límites. De este modo Russell[7] describe dos soluciones que acotan la validez de su modelo: un límite superior y un límite inferior.

<u>Límite superior.</u>

Si se supone que la conductividad de la matriz sólida en la dirección lateral al gradiente de temperatura es infinita, el flujo de calor puede distribuirse a lo largo de las dos superficies para minimizar la resistencia y maximizar el flujo de calor a través del gas y las paredes de celda paralelas al gradiente de temperaturas. Pueden así calcularse las resistencias térmicas resultantes de cada elemento en un circuito análogo de corriente

continua y combinándolas se obtiene una conductividad térmica global, debida al sólido y al gas, dada por:

$$\frac{\lambda_s + \lambda_g}{\lambda_g} = \frac{\phi_{gas}^{\frac{2}{3}} + \frac{\lambda_p}{\lambda_g}\left(1 - \phi_{gas}^{\frac{2}{3}}\right)}{\left[\frac{\lambda_g}{\lambda_p}\left(\phi_{gas}^{\frac{2}{3}} - \phi_{gas}\right) + \left(1 - \phi_{gas}^{\frac{2}{3}} + \phi_{gas}\right)\right]} \qquad (6.1.2)$$

Ésta es la ecuación de Russell en el límite superior para la conductividad térmica de un material con celdas cúbicas alineadas.

Límite inferior

Este límite se define suponiendo que las caras superior e inferior tienen una conductividad térmica despreciable. Los valores que se obtienen para la conductividad térmica en este límite están muy próximos con los que se calculan en el caso anterior (diferencias del orden del 2%)[1].

Se puede obtener una aproximación de la expresión de Russell en el límite superior, cuando tenemos altos valores de la fracción de gas (bajas densidades). En este caso, la conductividad térmica por conducción se expresa como una superposición de la conductividad por conducción a través de la fase sólida y de la conductividad por conducción a través de la fase gaseosa.

$$\lambda_g + \lambda_s = \phi_{gas}\lambda_g + \frac{2}{3}\left(1 - \phi_{gas}\right)\lambda_p \qquad (6.1.3)$$

Para la citada geometría de cubos alineados, dos tercios de las paredes de celda están colocadas paralelas a la dirección del flujo térmico, lo que da lugar al coeficiente 2/3 que aparece en la expresión anterior.

Naturalmente el modelo anterior, reiteramos, es muy simple y no refleja la verdadera estructura celular de un material celular tridimensional. En principio, podría mejorarse teniendo en cuenta que las celdas no tienen porque estar alineadas. Curiosamente cuando se realizan los cálculos para el caso de celdas orientadas arbitrariamente se obtiene el mismo resultado anterior[1] (ecuación 6.1.3), de lo que se deduce que el límite superior para la conductividad térmica de materiales de baja densidad es el mismo para cualquier geometría isótropa.

El hecho de que la solución simplificada (6.1.3) tome valores entre los límites superior e inferior del modelo de Russell hace que dicha solución sea un buen compromiso entre ambas soluciones, y posiblemente ésta sea la razón por la que habitualmente se utiliza para predecir la conductividad debida a los mecanismos de conducción[8].

Otro modelo interesante es el referido por Maxwell [9] . En este modelo el gas está encerrado en poros esféricos aleatoriamente dispuestos en una matriz sólida. La conductividad térmica resultante es:

$$\frac{\lambda_s + \lambda_g}{\lambda_g} = \frac{\left(2\phi_{gas} + 1\right) + 2\left(1 - \phi_{gas}\right)\frac{\lambda_s}{\lambda_g}}{\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\left(1 - \phi_{gas}\right) + \left(2 + \phi_{gas}\right)} \tag{6.1.4}$$

expresión que seguiría siendo valida cuando el volumen de sólido en el material crece.

b) Conducción a través de las aristas de las celdas.

Como ya hemos comentado en la intersección de tres o más celdas (aristas) aparece, en muchos materiales, una concentración de masa que debe tenerse en cuenta en el cálculo de sus propiedades térmicas. El procedimiento que se sigue para calcular la contribución de las aristas es el mismo que el llevado a cabo para obtener la predicción a través de las paredes de celda. De nuevo se pueden obtener dos límites: el superior y el inferior.

Para el límite superior la expresión es[1]:

$$\lambda_{aristas} = \left(1 - \phi_{gas}\right)\left(f_s\right)\frac{\lambda_p}{3} \tag{6.1.5}$$

donde f_s es la fracción de masa en las aristas. En este caso el factor 1/3 surge del hecho de que para la geometría de cubos alineados tan solo un tercio de las aristas están colocadas paralelas a la dirección del flujo del calor.

c) Conducción a través de las paredes y a través de las aristas.

Para el límite superior de una combinación de aristas y paredes de celda la conductividad térmica en la dirección perpendicular al gradiente de temperatura es muy alta, por lo que puede considerarse que tanto las paredes de celda como las aristas están bajo una gradiente de temperatura uniforme. Esto hace que la conductividad térmica global sea una simple superposición de las dos contribuciones anteriores, en la que además se debe tener en cuenta la fracción relativa de masa en las aristas (f_s) y en las paredes de celda ($1-f_s$). Con estas consideraciones la expresión para la conductividad térmica a través de la fase sólida es:

$$\lambda_s = \lambda_p \frac{1}{3}(f_s)(1-\phi_{gas}) + \lambda_p \frac{2}{3}(1-f_s)(1-\phi_{gas}) = \lambda_p (1-\phi_{gas})\frac{1}{3}(2-f_s) \qquad (6.1.6)$$

6.1.2.2. Espumas anisotropas.

Como ya hemos citado varias veces a lo largo de este trabajo muchas espumas poliméricas son anisotropas y este hecho va a tener influencia en sus propiedades térmicas. Para caracterizar la anisotropía de la estructura celular recurriremos al coeficiente de anisotropía, que definíamos en el capítulo 4 utilizando la notación a/b, donde a y b representan los tamaños de celda extremales en dos de las direcciones principales del material, siendo a el eje paralelo al gradiente de temperatura y b el eje perpendicular a dicho gradiente.

a) Conducción a través de las paredes de celda.

El modelo más simple que puede utilizarse es el de un cubo estirado con uno de sus ejes (eje a) paralelo al gradiente de temperatura. En este caso la conducción a través de las paredes de las celdas viene dada por[1]:

$$\lambda_{paredes} = \lambda_p (1-\phi_{gas})(1-f_s)2\frac{\frac{a}{b}}{2\frac{a}{b}+1} \qquad (6.1.7)$$

Esta ecuación proporciona valores demasiado altos para la conductividad térmica ya que supone que todas las celdas alargadas están paralelas al gradiente de la temperatura. Un modelo más adecuado es el desarrollado por Fricke[10] para la

conductividad eléctrica de una suspensión diluida de elipsoides, con su eje de simetría paralelo al campo aplicado; los elipsoides se encuentran en un medio continuo de diferente conductividad. Este modelo es una generalización del modelo de Maxwell (6.1.4) a un medio anisótropo y aplicado al problema análogo de la transmisión del calor da lugar a la expresión:

$$\lambda_{paredes} = \frac{2}{3}\left(1-\phi_{gas}\right)\left(f_s\right)\lambda_p\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{4}} \qquad (6.1.8)$$

que representa una pequeña modificación de la expresión para el caso isótropo incluida en el término $(a/b)^{1/4}$. Para el caso de poros alargados en la dirección paralela a la del gradiente de temperatura (a>b) la contribución debida a la conducción aumenta ligeramente.

b) Conducción a través de las aristas de las celdas.

La expresión que se obtiene para este caso viene dada por:

$$\lambda_{aristas} = \frac{1}{3}\left(1-\phi_{gas}\right)\left(f_s\right)\lambda_p\sqrt{\frac{a}{b}} \qquad (6.1.9)$$

que depende más fuertemente de la anisotropía de la estructura celular que el término anterior.

El resultado cualitativo es el mismo que para el caso de las paredes de celda; cuando las celdas están alargadas en la dirección del gradiente de temperaturas el término de conducción a través de la fase sólida crece respecto del que se tiene en el caso isótropo.

6.1.2.3. Expresión final para la conducción a través del gas y del sólido.

Para una espuma de baja densidad la contribución de la conducción del gas y el sólido a la conductividad se puede estimar usando la siguiente expresión.

$$\lambda_s + \lambda_g = \phi_{gas}\lambda_g + \lambda_p \frac{\left(1-\phi_{gas}\right)}{3}\left[f_s\sqrt{\frac{a}{b}} + 2\left(1-f_s\right)\left(\frac{a}{b}\right)^{1/4}\right] \qquad (6.1.10)$$

a) Valores numéricos de las conductividades a través del gas y del sólido.

Dos de los parámetros fundamentales en la ecuación anterior son la conductividad térmica del gas λ_g y la del polímero λ_p que forman el material. Resulta fundamental un estudio de los valores numéricos de estos parámetros en diferentes materiales de cara a la elección de buenos aislantes térmicos.

En la figura 6.1.1 se recogen los valores aproximados de la conductividad térmica de diferentes materiales sólidos[11]. La conductividad de los materiales poliméricos (LDPE, HDPE, PP, PS, PVC y PU) es muy inferior a la del resto de materiales. Dentro de los polímeros el mejor aislante térmico es el PVC seguido por el PS, destacable es el hecho de que dentro de las poliolefinas el PP es mejor aislante térmico que los polietilenos.

Por otro lado en la figura 6.1.2 hemos representado los datos de la conductividad térmica de diferentes gases en función de su peso molecular[12]. Cuando el peso molecular aumenta los gases son mejores aislantes térmicos, y ésta es la razón por la que las espumas procesadas a partir de CFCs tienen las conductividades térmicas más bajas. En la figura también se comprueba que las conductividades del aire y del nitrógeno son muy similares entre si, siendo la del CO_2 ligeramente inferior (a temperatura ambiente $\lambda_{aire} \approx \lambda_{N2}$=0.0263 W/mK, λ_{CO2}=0.016 W/mK).

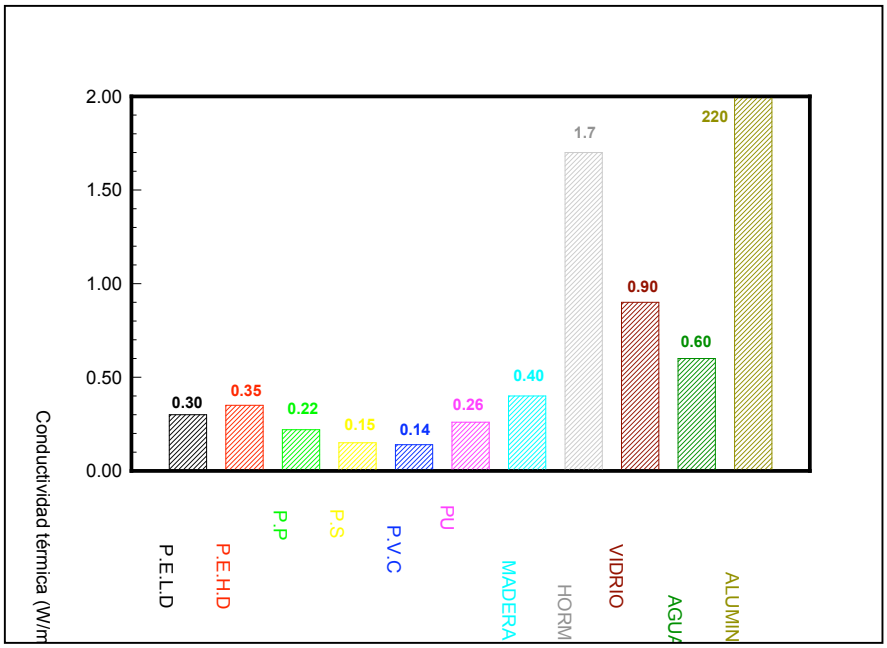


Figura 6.1.1. Conductividad térmica de diferentes materiales sólidos

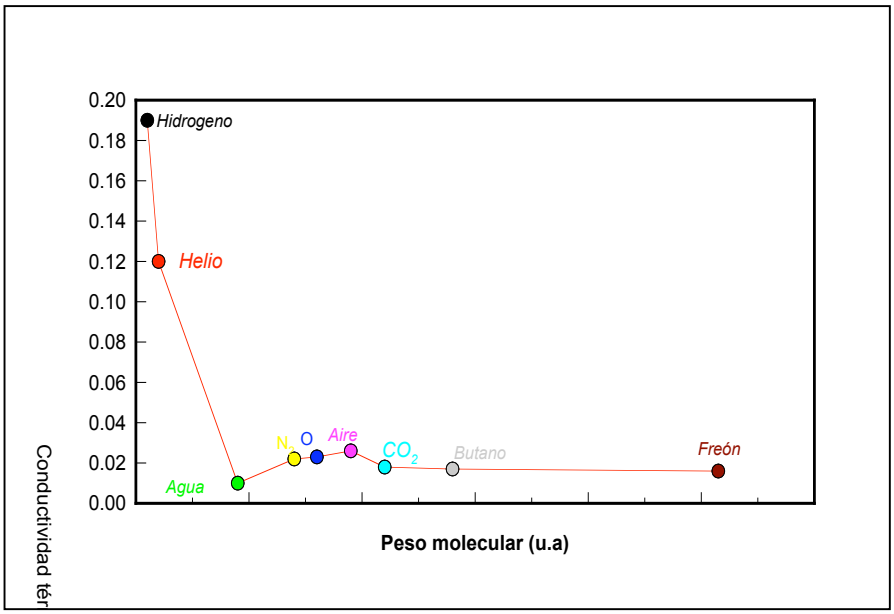


Figura 6.1.2. Conductividad térmica de algunos gases

b) Efecto de la anisotropía en la conducción a través de la fase sólida.

En la figura 6.1.3 se representa la influencia teórica de la anisotropía en el valor de la conductividad térmica a través del sólido. Puede observarse como cuando a/b crece, es decir las celdas se alargan en la dirección paralela a la del flujo de calor, el término de conducción crece. En nuestro caso como a/b<1 (celdas alargadas en la dirección perpendicular a la del gradiente de temperaturas) el término de conducción a través de la fase sólida decrece respecto al valor que tendríamos en el caso isótropo. Podemos dar una estimación de dicho decrecimiento sin más que utilizar la ecuación 6.1.10 y las características de la estructura celular que determinábamos en el apartado 5.3. Tomando AN=1.25, es decir a/b=0.8, o AN=1.10 (a/b =0.9) se pueden determinar los resultados numéricos para distintos valores de f_s. Dichos valores se presentan en la tabla 6.1.I.

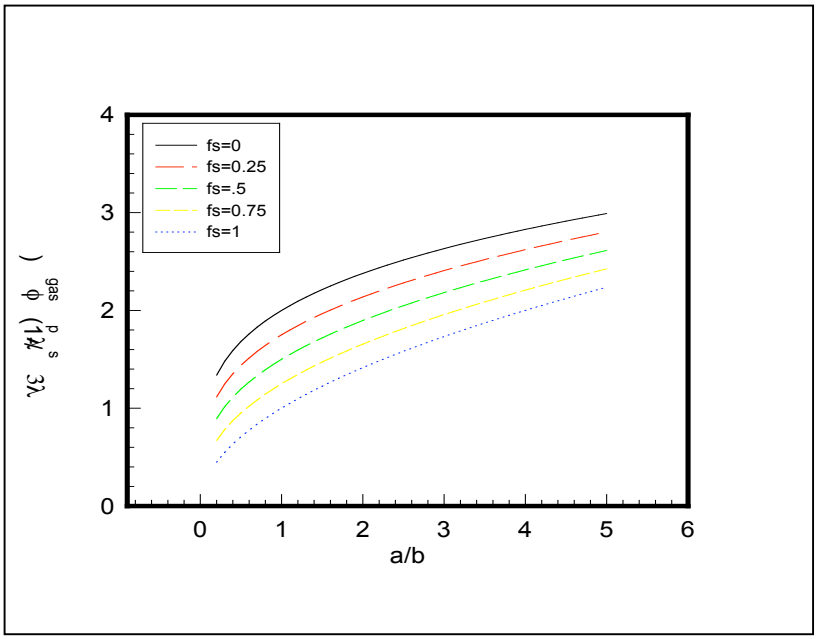


Figura 6.1.3: Efecto de la anisotropía en la conductividad térmica a través de la fase sólida para distintos valores de f_s

f_s	$\frac{3\lambda_s}{\lambda_p\left(1-\phi_{gas}\right)}$ a/b=1	$\frac{3\lambda_s}{\lambda_p\left(1-\phi_{gas}\right)}$ a/b=0.8	$\frac{3\lambda_s}{\lambda_p\left(1-\phi_{gas}\right)}$ a/b=0.9	% diferencia (a/b=1, a/b=0.9)	% diferencia (a/b=1, a/b=0.8)
0	2	1.95	1.89	2.6	5.4
0.25	1.75	1.70	1.64	2.9	6.2
0.50	1.5	1.45	1.39	3.5	7.1
0.75	1.25	1.20	1.14	4.1	8.5
1	1	0.95	0.89	5	10.6

Tabla 6.1.I. Valores numéricos del efecto de la anisotropía de la estructura celular sobre el término de conducción a través de la fase sólida.

Un somero análisis de estos resultados muestra que la diferencia entre tomar a/b =1 (caso isótropo) o a/b=0.8 (caso anisótropo), supone una reducción del termino de conducción de entre un 5 y un 11% para un coeficiente de anisotropía de 1.25, y de entre un 2.5 y un 5% para un coeficiente de anisotropía de 1.1. El cambio es tanto mayor cuanto mayor es la fracción de sólido contenida en las aristas de las celdas.

Si tenemos en cuenta que la contribución del término de conducción a través de la fase sólida suele constituir entre el 20 y el 30% de la conductividad térmica total, habría que multiplicar por los porcentajes anteriores para averiguar el efecto de la anisotropía en el flujo total. Los valores que se obtienen están entre el 0.75% y el 3%. Si consideramos lo que sucede cuando f_s es 0.5, que es nuestro caso, nos encontramos con que el efecto de la anisotropía en el termino de conducción a través de la fase sólida va a reducir la conductividad térmica total aproximadamente entre un 1 y un 2% respecto el valor que tendría en el caso isótropo.

6.1.2.4. <u>El término de radiación</u>.

En la mayor parte de los casos da cuenta del 20-30% de la transmisión de calor total en espumas de baja densidad, y además es el principal responsable de la dependencia de la conductividad térmica con el tamaño de celda. De hecho la existencia de dicho

término fue probada al comprobarse la variación de la conductividad térmica global con el tamaño de celda[13]. En estos trabajos el término de radiación se modelizó como la radiación a través de una serie de placas planas opacas, separadas una distancia igual al tamaño de celda. La expresión para la conductividad térmica asociada a dicho modelo es:

$$\lambda_r = 4\frac{\varepsilon}{2-\varepsilon}\sigma T^3 R \qquad (6.1.11)$$

donde ε es la emisividad de las paredes de celda, σ es la constante de Stefan-Boltzman, y R es el diámetro de las celdas. En este modelo es interesante observar que el término de radiación no depende de la densidad.

Investigaciones posteriores[14] mostraron que en espumas de PU las paredes de celda no eran totalmente opacas, lo que daba lugar a una flujo de calor por transmisión superior al que predice la expresión anterior.

Para tener en cuenta la radiación transmitida a través de las paredes y aristas de las celdas se debe introducir el coeficiente de extinción, K, que se define a través de la ley de Beer. Esta ecuación suministra el coeficiente de transmisión a través de la espuma, τ, en función de su espesor, x.

$$\tau = e^{-Kx} = e^{-\left(x/l_{mf}\right)} \qquad (6.1.12)$$

Por analogía con la teoría cinética de los gases, se introduce un recorrido libre medio l_{mf}=1/K, cuyo significado es la distancia media que recorren los fotones antes de ser absorbidos o difundidos por la interacción con las aristas o con las paredes de celda. El gas en el interior de la espuma se puede considerar transparente. Para espumas de poliuretano de baja densidad el coeficiente de extinción es del orden de 15 cm^{-1} o aún superior; admitiendo estos coeficientes se obtendrían valores de l_{mf} inferiores a 1mm, que van a ser bastante menores que el espesor de los materiales habituales.

De nuevo utilizando una analogía con la teoría cinética de los gases, cuando el recorrido libre medio es mucho menor que las dimensiones globales, el proceso de transmisión de calor puede modelizarse como un proceso de difusión, en el que el flujo es proporcional al gradiente del potencial, en este caso la emisividad del cuerpo negro σT^4.

a) La ecuación de Roseland.

Considerando la hipótesis anterior (transmisión como un proceso de difusión), se puede deducir la ecuación de Roseland que da cuenta de la conductividad térmica de una espuma debida a la radiación.

$$\lambda_r = \frac{16}{3K}\sigma T^3 \qquad (6.1.13)$$

Esquemáticamente los procesos que tienen lugar en el material pueden verse en la figura.6.1.4. Cada elemento en el material está absorbiendo, emitiendo y dispersando la radiación. Es interesante hacer notar la diferencia entre λ_r que varia con la inversa de K y el coeficiente de transmisión que varia con e^{-Kx}. El coeficiente de transmisión varia rápidamente con K porque mide como decrece la intensidad de una radiación externa que atraviesa la espuma; en contraste λ_r representa el flujo global de calor, que aparte de ser atenuado, también aumenta continuamente debido a la emisión de los elementos de la espuma.

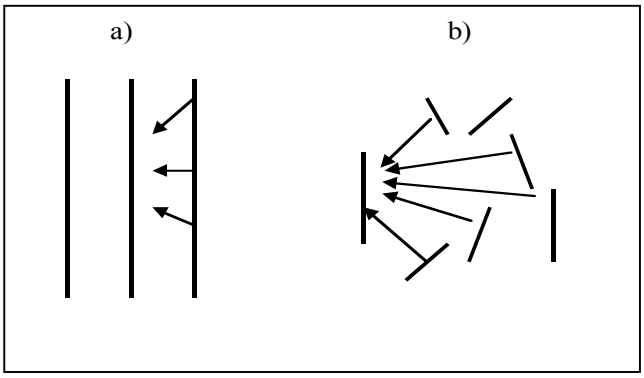


Figura 6.1.4. Mecanismos asociados a la radiación, a) Celdas paralelas, b) Orientación aleatoria de las celdas

b) Superposición.

Como ya quedó dicho, en la mayor parte de los casos se puede considerar que los términos de radiación y conducción son aditivos (ecuación 6.1), no obstante existen ciertas limitaciones. Por ejemplo dicha superposición no se puede aplicar en los límites de la espuma porque en dichos límites la ecuación de Roseland no es valida[15]. Esto implica que para espumas de bajo espesor, en las que las condiciones en la superficie pueden

afectar al flujo de calor total, no se puede aplicar la superposición. El efecto anterior es insignificante para valores de l_{mf} menores de 1/10 del espesor del material.

Tampoco es aplicable el principio de superposición, como se citó al principio del capítulo, cuando los materiales que rodean a la espuma tienen una emisividad muy baja.

c) Medición del coeficiente de extinción.

Las medidas del coeficiente de extinción son estándar y se basan en la aplicación de la ley de Beer. Medidas del coeficiente de transmisión de la espuma objeto de nuestro estudio como función de su espesor suministran el valor del coeficiente K. Estas experiencias se deberían realizar para diferentes longitudes de onda de la radiación incidente, en el rango en el cual existe suficiente radiación emitida (2000-500 cm^{-1}) (ley de Planck). Cuando el coeficiente depende fuertemente de la longitud de onda se puede determinar un valor medio mediante integración[16].

Los problemas de este tipo de experiencias son por una parte obtener laminas de muy pequeño espesor de una espuma dada, y por otra, el que se debe tener en cuenta la posible dispersión de la radiación por parte de la muestra[17].

d) Predicción del coeficiente de extinción.

Al igual que sucede en el estudio de la transmisión del calor por conducción, este estudio se divide en dos partes, dependiendo de sí se está determinando el coeficiente de extinción asociado a las aristas o el asociado a las paredes de celda. Este cálculo se aproxima suponiendo que las celdas tienen la forma de dodecaedros pentagonales.

Para el caso de las aristas, admitiendo que éstas son opacas, la expresión teórica para K resulta[1]:

$$K_{arista} = 4.10 \frac{\sqrt{\frac{f_s \rho}{\rho_s}}}{R} \qquad (6.1.14)$$

mientras que para el caso de las paredes de celda, K toma la siguiente forma[1]:

$$K_{paredes} = \left[\frac{(1-f_s)\rho}{\rho_s}\right] K_p \qquad (6.1.15)$$

donde K_p es el coeficiente de extinción para el polímero sólido. Esta expresión es valida para el caso de espesores de paredes de celda pequeños y en ella $K_{paredes}$ no depende del diámetro de celda.

En el caso en el que las paredes de celda sean más gruesas[1]

$$K_{paredes} = \frac{3.46}{R}\frac{\left(1-e^{-2K_p t}\right)}{\left(1+e^{-2K_p t}\right)} \qquad (6.1.16)$$

donde t es el espesor de las paredes de celda, que viene dado, para el caso de celdas con forma de dodecaedros pentagonales por[1]:

$$t = \frac{(1-f_s)\rho\, R}{(3.46)\,\rho_p} \qquad (6.1.17)$$

Veíamos en el estudio del término de conducción que existen resultados que justifican el efecto de la anisotropía en la contribución de los mecanismos de conducción. Un estudio similar, que de cuenta del efecto de dicha anisotropía en la transmisión por radiación, no se ha llevado a cabo hasta la fecha.

6.1.2.5. Conductividad térmica total.

Todos los resultados anteriores se resumen en que podemos estimar la conductividad térmica de una espuma de celda cerrada de baja densidad, sometida a un gradiente de temperaturas no muy alto, y dentro de los límites donde se puede aplicar el principio de superposición, mediante la expresión:

$$\lambda = \phi_{gas}\lambda_g + \lambda_p \frac{(1-\phi_{gas})}{3}\left[f_s\sqrt{\frac{a}{b}} + 2(1-f_s)\left(\frac{a}{b}\right)^{1/4}\right] + \frac{16\sigma T^3}{3K} \qquad (6.1.18)$$

donde el coeficiente de extinción K viene dado por.

$$K = 4.10\frac{\sqrt{\frac{f_s\rho}{\rho_s}}}{R} + \frac{3.46}{R}\frac{\left(1-e^{-2K_p t}\right)}{\left(1+e^{-2K_p t}\right)} \qquad (6.1.19)$$

6.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En esta serie de experiencias se escogieron un conjunto de muestras Alveolen, otro de muestras Alveolit y una muestra de tipo Alveolux. Se estudiaron un conjunto de espumas de diferentes densidades basadas en LDPE (NA, TA), y en mezclas de LDPE con LLDPE (NL y TL), de LDPE y HDPE (NT y TT), de LDPE y EVA (NEE), de LDPE y el copolímero VS (Hybrar) y finalmente en mezclas de los copolímeros EVA y EPR (NSR).

6.1.3.1. Efecto de la temperatura.

En primer lugar consideramos el efecto de la variable externa fundamental que genera el proceso de conducción, la temperatura. Los valores de la conductividad térmica para algunas de las muestras bajo estudio, en función de la temperatura en el rango entre 10 y 75ºC, se han representado en la figura 6.1.5. Puede apreciarse que en dicho rango la conductividad de estos materiales crece linealmente con la temperatura, siendo la pendiente de este incremento muy similar para todas las muestras estudiadas[18]. Si los datos anteriores se ajustan a rectas para las muestras basadas en polietilenos, se obtienen pendientes entre 2.24 10^{-4} W/mK^2 (muestra NT1006) y 2.87 10^{-4} W/mK^2 (muestra NA3308); dicha pendiente es algo menor para la muestra NEE y algo mayor para la NPA Si en el rango bajo estudio se considera el aumento de la conductividad térmica del aire como función de la temperatura se encuentra un crecimiento lineal con pendiente de 7.33 10^{-5} W/mK^2, bastante menor que las pendientes asociadas a nuestras espumas. Esto indica que el incremento de λ con T se debe, principalmente, a la conducción a través de la fase sólida y a la radiación.

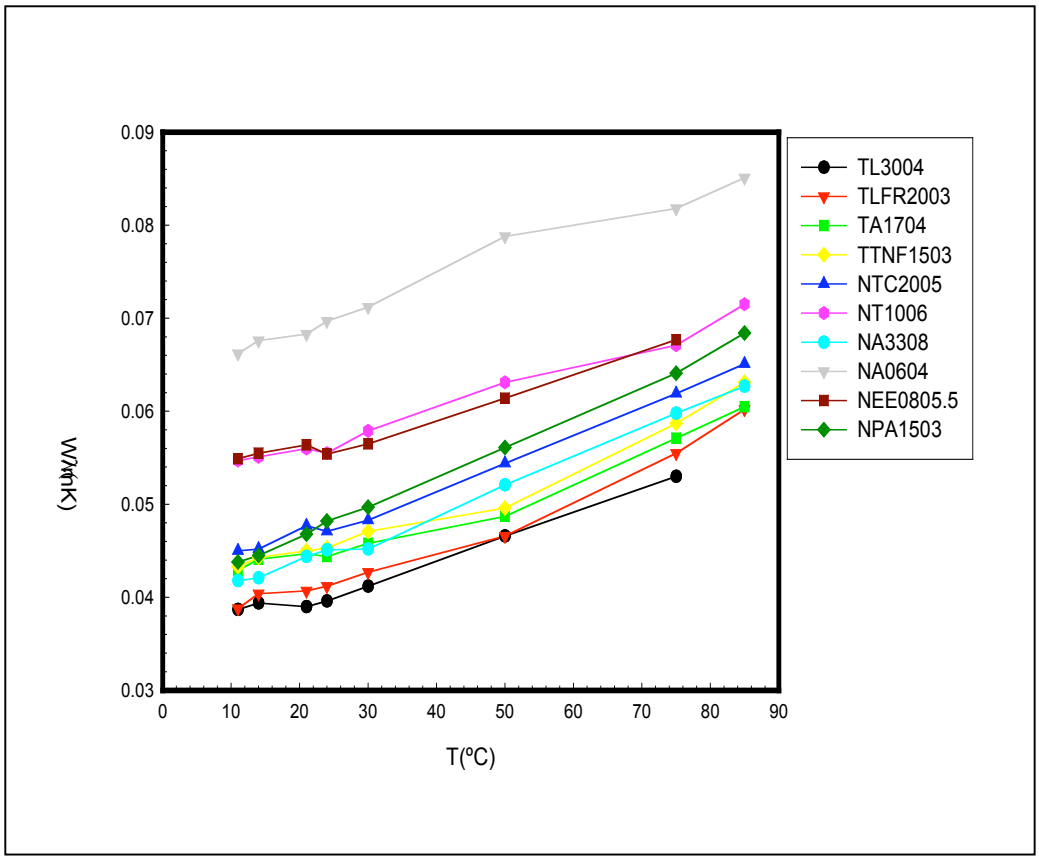


Figura 6.1.5. Conductividad térmica como función de la temperatura para diferentes espumas.

Las pendientes anteriores se pueden utilizar para estimar la conductividad térmica a una temperatura a partir de la medida de dicha conductividad a temperatura ambiente. Por otro lado, y para investigar el efecto de las características propias del material, nos hemos centrado en los resultados a temperatura ambiente (24ºC).

6.1.3.2. Resultados a 24ºC.

En la figura 6.1.6 se muestran los datos de conductividad a 24ºC de una serie de espumas en función de la densidad. Las principales conclusiones que se pueden obtener de esta figura son:

• Para cada tipo de material λ crece con la densidad de la espuma[18].

• Cuando nos fijamos en muestras de una mismo tipo la conductividad de las muestras N es mayor que la de las muestras T, es decir $\lambda_{NA}>\lambda_{TA}$, $\lambda_{NT}>\lambda_{TT}$, $\lambda_{NLB}>\lambda_{TL}$.

Además la muestra Alveolux presenta una conductividad térmica inferior que la que tendrían muestras Alveolen y Alveolit de la misma densidad. En general, podemos concluir que:

$$\lambda_{ALVEOLEN} > \lambda_{ALVEOLIT} > \lambda_{ALVEOLUX}$$

Debido a este resultado, para obtener el efecto de la composición química sobre la conductividad térmica de estos materiales, debemos comparar muestras realizadas con el mismo tipo de proceso de espumado.

• La conductividad de las muestras de basadas en los diferentes tipos de PE (100% LDPE, mezclas de LDPE con HDPE, y mezclas de LDPE con LLDPE), manufacturadas según el mismo tipo de proceso de espumado, presentan valores muy similares[18].

$$\lambda_{NA} \approx \lambda_{NLB} \geq \lambda_{NT}$$

$$\lambda_{TA} \geq \lambda_{TL} \approx \lambda_{TT}$$

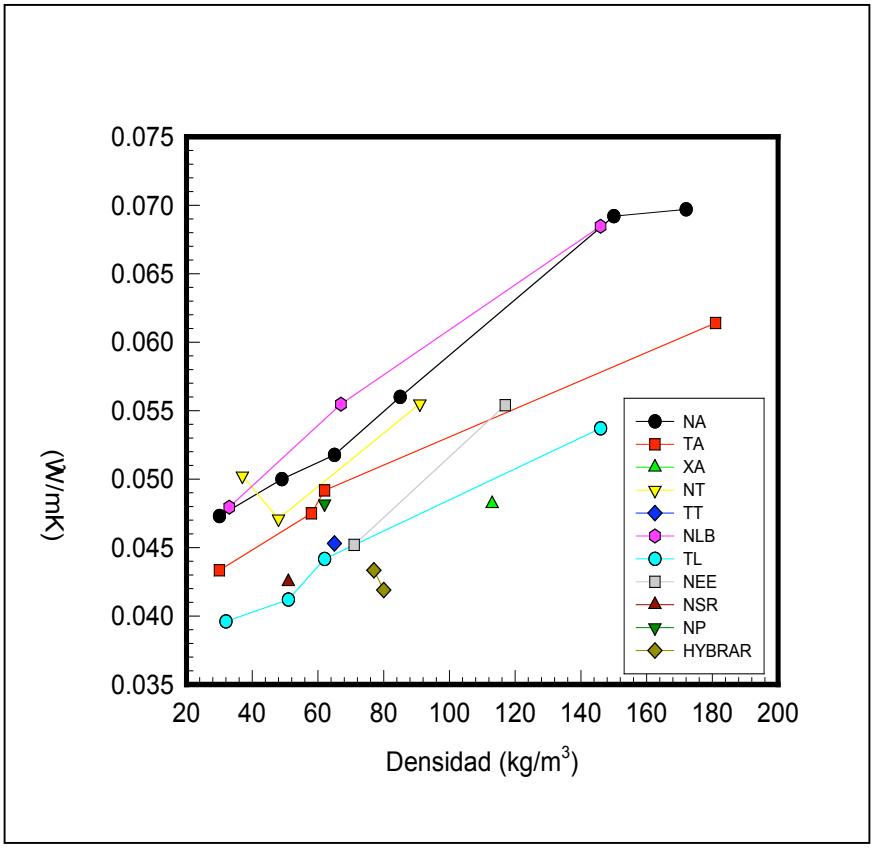


Figura 6.1.6. Conductividad térmica a temperatura ambiente (24ºC) como función de la densidad.

• Si comparamos los valores de λ para muestras preparadas industrialmente con el mismo tipo de proceso de espumado, similares densidades, pero diferente composición química se llega a la conclusión de que las muestras basadas en mezclas de LDPE con PP, EVA, VS, o EPR, son mejores aislantes térmicos que las muestras basadas en mezclas de diferentes tipos de PE.

6.1.3.3. Análisis de los resultados. Mecanismos de transmisión del calor.

Para entender las razones estructurales que justifican los resultados anteriores vamos a utilizar los modelos teóricos esquematizados en la sección anterior.

Si se tiene en cuenta que las celdas de nuestros materiales tienen diámetros mucho menores que los 4-5 mm necesarios para que exista convección, se puede suponer que la transmisión del calor debida este mecanismo es nula.

Consideremos en primer lugar la transmisión del calor debida a los mecanismos de conducción a través de la fase gaseosa y sólida. En particular nos centraremos en esta exposición en espumas basadas en polietileno con aire llenando sus poros. A este respecto debemos decir que aunque en la mezcla inicial de los gases de la expansión había nitrógeno y dióxido de carbono, la cantidad de este último es considerablemente inferior y además se ha probado que el coeficiente de difusión de este gas es muy alto[19,20,21,22], por lo que teniendo cuenta que las muestras se estudiaron tras un periodo de almacenaje superior a los seis meses y que la conductividad térmica del aire y del nitrógeno son prácticamente iguales, es una buena aproximación suponer que el gas en el interior de las celdas es aire

En la figura 6.1.7 se presentan los valores de la conductividad térmica predichos por el límite superior de la teoría de Russell (ecuación 6.1.2), los predichos por el modelo de Maxwell (6.1.4), y los del modelo simplificado (6.1.10) para diferentes valores de f_s y a/b. Se tomaron como valores iniciales para las constantes características del gas y de la matriz polimérica, $\lambda_p = \lambda_{PE}$=0.30 W/mK, $\lambda_g=\lambda_{aire}$=0.0263 W/mK y ρ_s=920 kg/m^3.

Los modelos de Maxwell y el límite superior del modelo de Russell dan predicciones muy similares entre si y ligeramente superiores a las del modelo simplificado para f_s=0. Para una densidad de 100 kg/m^3 la diferencia entre los modelos de

Russell y Maxwell es menor del 1%, siendo esta diferencia del 4% entre el límite superior del modelo de Russell y el modelo simplificado.

Dentro del modelo simplificado es claro que mientras la anisotropía (a/b) apenas afecta a los valores de $\lambda_s+\lambda_g$ la conductividad decrece claramente cuando aumenta la fracción de material en las aristas de las celdas. Para la densidad de 100 kg/m^3 las diferencias entre tener f_s=1 o f_s=0.5 son del orden del 12%, y entre f_s=1 y f_s=0 del 24%.

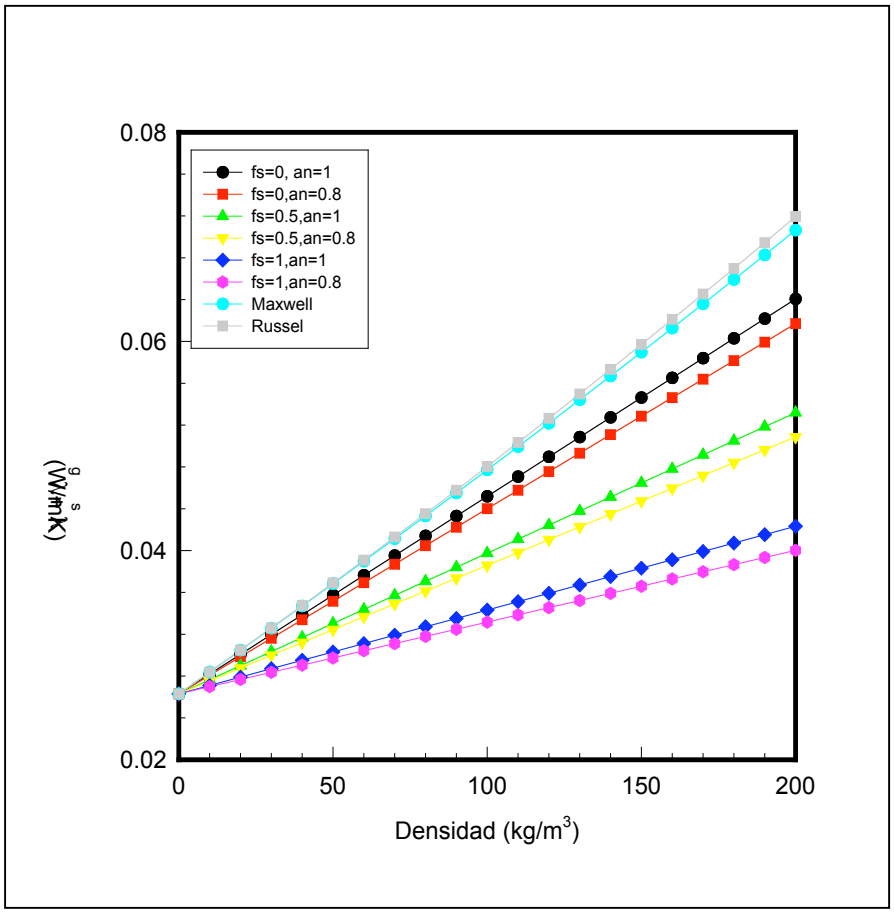


Figura 6.1.7. Modelos teóricos para las conductividad a través de la fase sólida y gaseosa.

Si consideramos las espumas basadas en los diferentes tipos de PE (NA, TA, NLB, TL, NT, TT y XA*), y comparamos los resultados experimentales para dichas muestras con los predichos por las teorías anteriormente citadas, podemos observar que

* Este material está basado en un copolímero de etileno y acetato de vinilo con bajo contenido de acetato por lo que en primera aproximación lo podemos comparar con las muestras de LDPE.

para bajas densidades (menores que aproximadamente 100 kg/m^3) todas presentan valores de su conductividad claramente superiores a los estimados por las teorías, mientras que para densidades superiores algunas de las muestras (muestras N) siguen manifestando valores mayores, tomando el resto (muestras T) valores similares a los predichos.

El resultado anterior no puede justificarse si utilizamos las misma teorías pero con diferentes valores para las propiedades del gas y de la matriz polimérica. La conductividad térmica del gas en los poros en ningún caso va a ser superior a la del aire puesto que la mezcla inicial de gases en los poros estaba compuesta, principalmente por N_2 y CO_2 que, por separado (y como consecuencia su mezcla), tienen valores de su conductividad térmica ligeramente inferiores a la del aire. Además debemos tener en cuenta que la cantidad de CO_2 es menor que la de N_2 y que, como se ha comentado anteriormente, el CO_2 se difunde muy rápidamente a través estructura celular.

Podemos además comprobar que el efecto de cambiar los valores de la conductividad térmica y densidad de la matriz no permite ajustar los datos experimentales mediante los modelos anteriores. Este resultado puede observarse en la figura 6.1.8, donde se presenta la conductividad asociada a la conducción a través de la matriz y polímero base para diferentes valores de ρ_s y λ_p, validos para diferentes tipos polietilenos, mediante el modelo simplificado con f_s=0. Resultados similares se obtienen utilizando los modelos de Maxwell y Russell. En esta figura además observamos que los cambios en la conductividad térmica del polímero base tienen mayor efecto en los valores de $\lambda_s+\lambda_g$ que los cambios en los valores de ρ_s

Los resultados previos nos indican que los materiales bajo estudio presentan un término adicional en su conductividad térmica asociado, en principio, al mecanismo de radiación. Este término dará cuenta de la conductividad térmica restante, y será el principal responsable de las diferencias entre las conductividades de las muestras N, T y X.

Una manera de estimar el término previamente citado es restar de los resultados experimentales los predichos para la conducción a través de la fase sólida y gaseosa por alguna de las teorías anteriores[23,18]. De los modelos descritos y teniendo en cuenta por una parte que el modelo de Russell da un límite superior para la conductividad y que por lo tanto el valor real debe ser ligeramente inferior, y por otra, la estructura celular de las

espumas (descrita en el apartado 5.3), se ha considerado razonable utilizar el modelo simplificado para predecir la conductividad por conducción a través de la fase gaseosa y sólida.

En dicho modelo se necesita conocer una serie de magnitudes que describen al polímero base y a la estructura celular. Las propiedades que hemos utilizado para caracterizar el material base de cada espuma se presentan en la tabla 6.1.II, y los parámetros que hemos utilizado para caracterizan la estructura celular se presentaron en el apartado 5.3. Estos últimos son: la fracción de material en las aristas de las celdas f_s, que tiene un valor aproximado de 0.5 para las muestras N y de 0.4 para las muestras T, mientras que para caracterizar la anisotropía, tomamos los valores medios de los que determinábamos para las espumas de tipo NA y TA (a/b=1/ 1.19 (NA) y a/b= /1.23 (TA)).

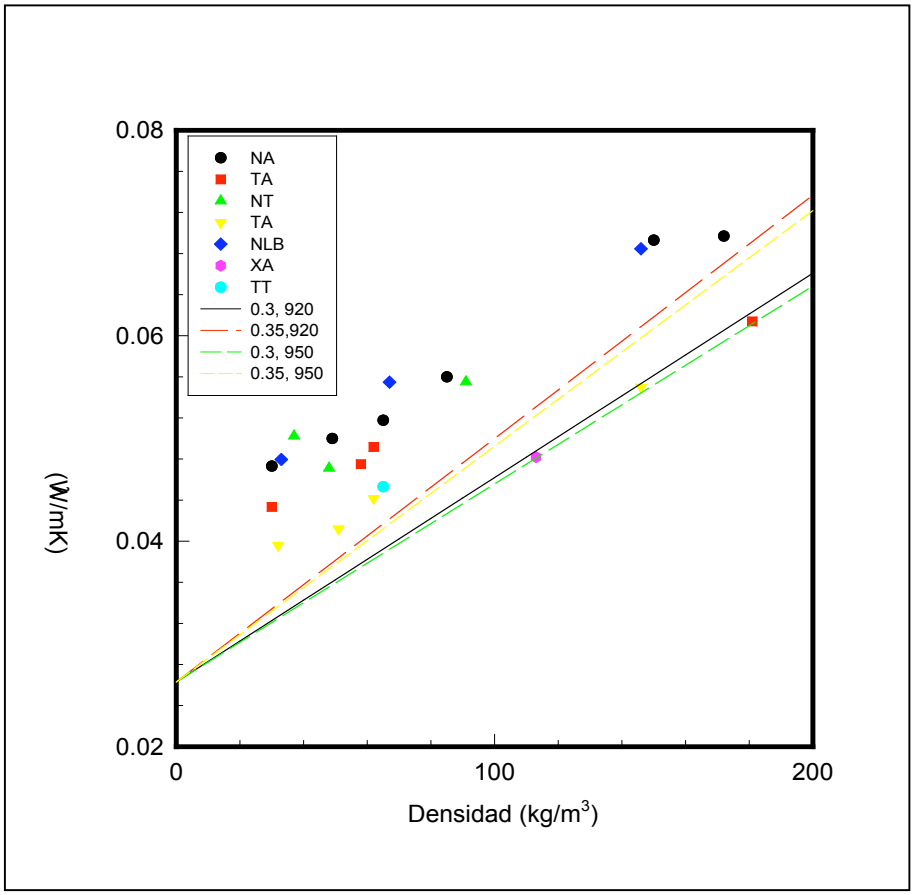


Figura 6.1.8. Resultados experimentales y modelos teóricos para las conductividades a través del sólido y del gas para diferentes valores de λ_p (0.30 y 0.35 W/mK) y ρ_s (920 y 950 kg/m^3)

Tipo de material	Densidad, ρ_s (kg/m^3)	λ_p (W/mK)
NA	923	0.300
TA	922	0.300
NLB	921	0.300
TL	921	0.300
NT	935	0.325(*)
TT	936	0.325(*)
XA	928	0.300

Tabla 6.1.II. Valores de la densidad y de la conductividad térmica del sólido para cada tipo de material. (*) El valor para la conductividad térmica del polímero base de las muestras NT y TT (mezclas al 50% de LDPE y HDPE) se estimó como valor medio de los valores típicos del LDPE (0.30) y del HDPE (0.35).

Si se hubiera elegido otro de los modelos (por ejemplo el de Maxwell o el simplificado con un valor ligeramente distinto de f_s), obtendríamos un cambio en los valores numéricos del término de radiación. No obstante, en primer lugar, dichos cambios no serán excesivos (recordemos que las diferencias entre unos y otros modelos no era grande si el cambio en f_s es pequeño) y, en segundo lugar, las tendencias observadas como función de la densidad serían las mismas.

En la figura 6.1.9 se presentan los valores resultantes de restar a la conductividad térmica experimental los valores predichos para la conducción a través de la fase gaseosa y sólida (λ_s+λ_g). Los resultados muestran que esta contribución resulta ser prácticamente constante con la densidad, siendo menor para las espumas Alveolit que para las espumas Alveolen (lo que debe ser así tal y como hemos calculado dicho término). Además la espuma Alveolux presenta el menor valor de dicha contribución.

Debemos por otro lado considerar los resultados anteriores desde el punto de vista teórico. Si para predecir teóricamente el término de radiación se utilizan valores de f_s=0.5 y f_s=0.4, las densidades del polímero base habituales y para los diámetros de las celdas los

valores medios de los obtenidos en el capítulo referente a la estructura celular (NA 290 micras y TA 173 micras), resulta que el valor del término de radiación predicho por los modelos basados en la ecuación de Roseland es muy inferior a nuestros resultados.

De hecho nuestros resultados muestran que el término de radiación no depende de la densidad y si calculamos el valor de K a partir de la ecuación de Roseland y los valores de la figura 6.1.9 , se obtienen que $K \approx 4\ cm^{-1}$ para las muestras NA y $K \approx 6cm^{-1}$ para las muestras TA, valores mucho menores que lo predichos por la ecuación 6.1.19, ya que la ecuación 6.1.14 da valores del coeficiente de extinción de unos 7 cm^{-1} para una espuma de LDPE de 50 kg/m^3. Estos resultados podrían tener varias explicaciones y entre ellas estarían:

a) El valor de f_s utilizado en la predicción de λ_g y λ_s es superior al verdadero. Si bien esto reduciría el término de radiación no lo haría lo suficiente como para poder ajustarlo mediante las expresiones teóricas anteriores.

b) El tratamiento que hemos seguido y que se ha aplicado con éxito a materiales basados en poliuretanos[23], no puede aplicarse para este tipo de materiales, bien por que las ecuaciones que predicen K no sean correctas, bien por que el coeficiente de extinción sea tan bajo que, debido al pequeño espesor de las muestras, no se cumpla la condición l_{mf} menor que 1/10 del espesor, necesaria para que se pueda aplicar tanto la ecuación de Roseland como la superposición.

La única manera de resolver estas cuestiones es tratar de medir experimentalmente el coeficiente de extinción de algunas de las espumas. Este coeficiente se determinó mediante experimentos de espectroscopia infrarroja por transmisión en materiales de diferente espesor. Los valores obtenidos para algunas espumas representativas fueron del orden de los 10 cm^{-1} (por ejemplo $K_{NA3308} \approx 11\ cm^{-1}$, NA2012 $\approx 12\ cm^{-1}$). Estos valores son extremadamente bajos y dan lugar a recorridos libres medios del orden de 0.1 cm. Si tenemos en cuenta que la mayor parte de los materiales estudiados tienen espesores menores de 1cm, resulta muy probable que la ecuación de Roseland no sea aplicable y tampoco el principio de superposición.

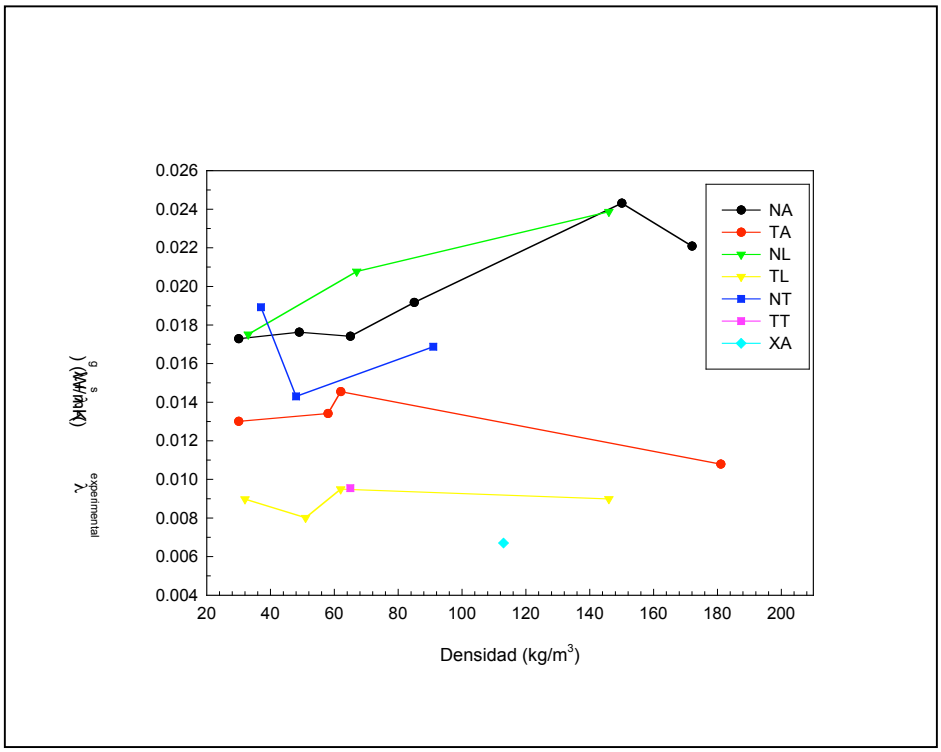


Figura 6.1.9. Diferencia entre la conductividad térmica experimental y la predicha para la conducción a través de la fase sólida y gaseosa para espumas basadas en polietilenos.

Por lo tanto, el término que hemos determinado como diferencia entre los resultados experimentales y las conductividades asociadas a la conducción a través del gas y del sólido, estaría asociado tanto a la radiación como a posibles interacciones entre los términos de conducción y radiacion y lo denotaremos en lo que sigue como término de radiación más interacciones o en forma simplificada término (r+i).

En todo caso y aunque existe una incertidumbre acerca de la naturaleza de este término, es claro que al menos en parte es debido a la radiación, y que además es el principal responsable de las diferencias en las conductividades térmicas de materiales con diferentes estructuras celulares.

Las espumas Alveolux tienen celdas de pequeño diámetro, que dan lugar a valores pequeños del termino (r+i) . Por otro lado las espumas Alveolit tienen celdas más pequeñas que las Alveolen, estando estas celdas orientadas en la dirección perpendicular a la del flujo de calor. Estos dos hechos hacen que el número de superficies que absorben y dispersan la radiación en la dirección del flujo sea mayor para las espumas Alveolit, resultado que explica la menor contribución del término (r+i) en este tipo de materiales.

Es de destacar que ambos factores, tamaño de celda y anisotropía, van en la misma dirección, mejorando el material como aislante térmico.

6.1.3.4. Contribución porcentual de cada mecanismo a la conductividad total. Métodos para disminuir la conductividad térmica del material.

Nuestro objetivo era comprender cuales eran las variables de las que depende la conductividad térmica de una espuma poliolefínica, para posteriormente poder optimizar estos materiales en sus funciones como aislante térmico. En los apartados anteriores se han presentado dichas dependencias, y ahora estamos en condiciones de tratar de optimizar las propiedades de estos materiales pensando en sus eventuales aplicaciones. Evidentemente es necesario conocer cual es la contribución porcentual de cada mecanismo de transmisión del calor a la conductividad total. En la figura 6.1.10 se muestran dichas contribuciones para algunas espumas significativas. Para el resto de muestras y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las secciones anteriores, es claro que los resultados serán equivalentes.

La figura muestra como la contribución de la fase gaseosa es la más importante (60-40%) para los materiales de baja densidad (<65 kg/m^3), seguida de la radiación+interacciones (30-40%), siendo el término de conducción a través de la fase sólida el menos importante (10-20%). Para los materiales más densos el comportamiento es muy diferente siendo las contribuciones de la conducción a través de la matriz polimérica y a través del gas las más importantes (35-45%) y la contribución del término de radiación+interacciones ligeramente inferior.

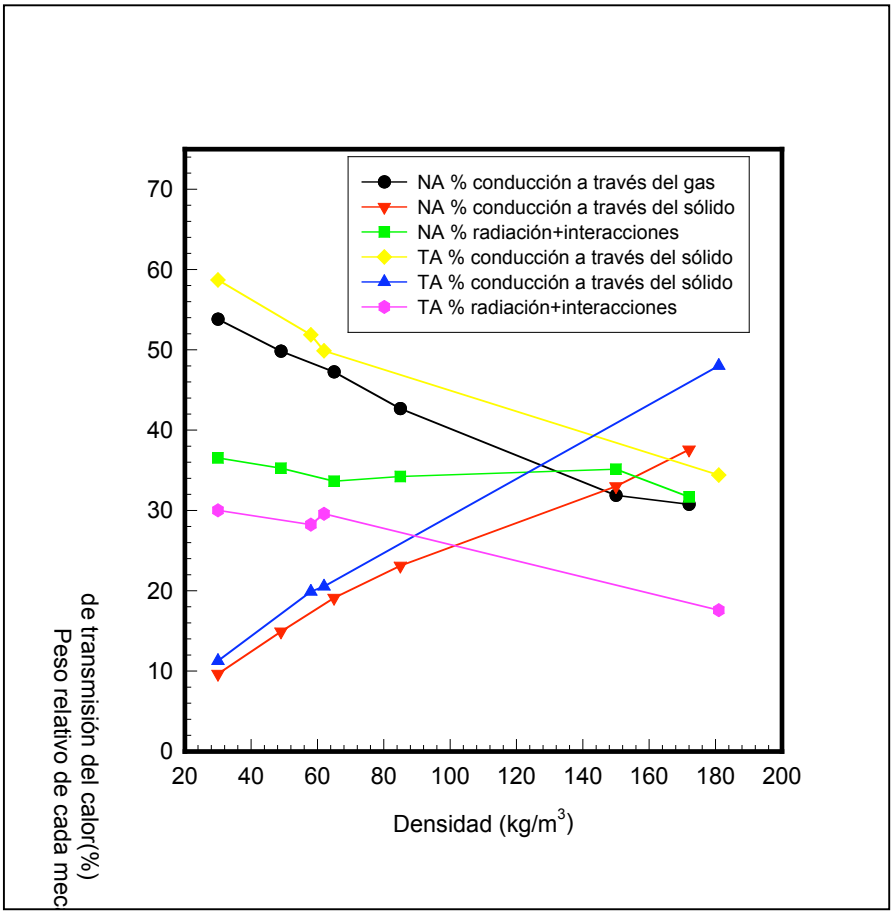


Figura 6.1.10. Contribución porcentual de cada mecanismo de transmisión del calor a la conductividad térmica total. Muestras TA y NA

Entonces, si lo que necesitamos es un buen aislante térmico, debemos escoger una espuma de baja densidad, ya que como ya hemos visto la conductividad térmica crece con la densidad. Para estos materiales es claro que de cara a optimizar las propiedades de la espuma, sería más efectivo actuar sobre el término de conducción a través de la fase gas o sobre el término (r+i), pues las modificaciones que se introducen en el término de conducción a través de la fase sólida, debido al poco peso de este término, se verían poco reflejadas en la conductividad térmica global.

Para modificar el término de conducción a través de la fase gaseosa se deberían tener celdas llenas por otro gas. Esto naturalmente significaría cambiar el tipo de agente espumante utilizado en la expansión del producto. El tipo de gases que interesan son aquellos de baja conductividad térmica, como por ejemplo gases de alto peso molecular (CFCs). Los principales problemas que surgen de este tipo de solución son, por una parte, los asociados a la necesidad de cambiar el método de procesado, por otra, los

inconvenientes relacionados con el hecho de que muchos de estos gases son reconocidos como peligrosos a nivel ambiental, y por último, el hecho constatado de que una espuma que contiene este tipo de gases sufre un incremento de la conductividad térmica con el tiempo, debido a la difusión de los gases internos hacía el exterior y la sustitución de estos por aire. Estas razones hacen que esta solución no sea interesante desde el punto de vista industrial.

Los hechos anteriores hacen que la mejora de las propiedades de estos materiales pasen por la reducción del término de radiación+interacciones.

El método más simple para reducir dicho término es la disminución del tamaño de celda; este hecho, en nuestro caso, es el principal responsable de que las espumas Alveolux sean mejores aislantes térmicos que las Alveolit o Alveolen. Además se debe considerar que celdas alargadas en la dirección perpendicular a la del flujo del calor tienden también a reducir el término anterior, y finalmente, no olvidemos que además este tipo de estructura también reduce el término de conducción a través de la fase gaseosa. Por lo tanto, un método para reducir el término (r+i), y como consecuencia la conductividad global, es la obtención de materiales con celdas lo más pequeñas posibles y alargadas en la dirección perpendicular a la del flujo de calor. En nuestro caso y si comparamos las conductividades térmicas de muestras NA y TA de bajas densidades ($<65 kg/m^3$) encontramos una variación de aproximadamente un 22% en el término de (r+i) que lleva a una variación de un 6% en la conductividad total.

Otros métodos alternativos para disminuir el término de radiación+interracciones pasarían por aumentar el coeficiente de extinción de las paredes de las celdas, mediante un cambio en la formulación del polímero base. Otro método interesante podría ser introducir en las paredes de las celdas placas opacas (negro de carbono, aluminio), este método funcionaría solo para bajas concentraciones del material opaco, ya que si se introducen altas cantidades la mejora experimentada en el término de radiación se vería compensada por el aumento del término de conducción a través de la fase sólida[1].

La otra opción, que nos permitiría mejorar las características como aislantes térmicos de estos materiales, es la modificación del término de conducción a través de la fase sólida. Como hemos visto en los apartados anteriores, este término es muy sensible tanto a la conductividad térmica del polímero base, como a la fracción de polímero en las

aristas de las celdas, siendo menos sensible a la anisotropía de la estructura celular y a la densidad del polímero base. Cualitativamente necesitaríamos utilizar un polímero de baja conductividad térmica y alta densidad, con una estructura celular con la mayor cantidad de masa posible en las aristas de las celdas, y finalmente con las celdas alargadas en la dirección perpendicular a la del flujo de calor.

Estas modificaciones, lógicamente, tendrían un mayor efecto para las espumas más densas, ya que para éstas este término tiene una importante contribución a la conductividad térmica global.

La discusión previa justifica el que las muestras basadas en mezclas de PP y LDPE, EVA y LDPE o VS y LDPE, tengan menor conductividad térmica que las muestras basadas en polietileno. La razón fundamental está asociada al hecho de que estos materiales PP, EVA y VS son mejores aislante térmicos que el PE, aunque probablemente exista además una contribución adicional, que no podemos evaluar, relacionada con el hecho de que estos polímeros deben presentar diferentes coeficientes de extinción.

Por otro lado, y teniendo en cuenta los razonamientos anteriores, no es de extrañar que los materiales basados en diferentes tipos de polietilenos sean prácticamente equivalentes como aislante térmicos. Al presentar estructuras celulares similares, materiales de la misma densidad tendrán conductividades térmicas distintas únicamente debido a las diferencias en el término de conducción a través de la fase sólida y a la radiación, que como hemos visto, y al menos a bajas densidades, tienen poco peso en la conductividad total.

Este resultado es muy interesante ya que espumas basadas en diferentes tipos de PE y que son equivalentes desde el punto de vista térmico, van a presentar importantes diferencias en otras propiedades (mecánicas) lo que, en principio, da libertad para elegir entre unos y otros en lo referente a su conductividad térmica. La elección dependería de otros eventuales requerimientos en una posible aplicación.

6.1.4. RESUMEN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Hemos estudiado la conductividad térmica de un conjunto de espumas con diferentes densidades, composiciones químicas, y estructuras celulares, estableciendo una serie de tendencias que nos permiten determinar que materiales son los mejores aislantes térmicos. En este sentido hemos probado que los mejores aislantes son materiales de baja densidad, con celdas de pequeño diámetro y alargadas en la dirección perpendicular a la del flujo de calor, y basados en PP, o en los copolímeros EVA o VS. Además se ha demostrado que los materiales basados en diferentes tipos de polietileno presentan conductividades térmicas muy similares, hecho este que da cierta libertad en la elección del material óptimo para una aplicación dada.

Otro hecho importante es que, en el rango entre los 10 y los 75ºC, la conductividad térmica de estos materiales crece linealmente con la temperatura, con pendientes muy similares para todos las espumas basadas en polietilenos.

Para comprender mejor nuestros resultados experimentales, hemos presentado los resultados principales de algunas de las teorías más modernas que se usan para predecir la conductividad térmica de los materiales celulares. Esto nos ha permitido establecer la influencia cuantitativa en la conductividad térmica global de las espumas de variables como la conductividad térmica del gas, la conductividad térmica del polímero sólido, el grado de anisotropía o la fracción de sólido en las aristas de las celdas f_s, etc.

De la comparación entre los resultados obtenidos a partir del modelo de Roseland y el valor de la conductividad térmica experimental menos la conductividad térmica debida a la conducción, hemos podido concluir que en este tipo de materiales de bajo espesor (<1cm) y bajo coeficiente de extinción (del orden de 10 cm^{-1} para materiales de baja densidad), no se puede aplicar dicho modelo y posiblemente tampoco el principio de superposición, por lo que parece razonable suponer que además de los mecanismos de conducción y radiación, debe admitirse la presencia de interacciones entre los términos.

Este resultado no impide establecer las tendencias citadas previamente acerca del efecto de la densidad, composición química y estructura celular sobre el comportamiento de las espumas, pero da pie para iniciar un nuevo campo de investigación, muy poco tratado hasta la fecha, que debería definir por una parte como es el término de radiación para materiales de bajo espesor, y por otra el efecto de las interacciones entre los

mecanismos de conducción y radiación en las características como aislantes térmicos de espumas de bajo espesor.

---

[1] Glicksman, L. R. in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Chapman and Hall, London, 1994.

[2] Leach, A. G., *J. Phys. D: Appl. Phys*., **26**, 733, 1993.

[3] Collishaw, P. G., Evans J. R. G., *J. Mater. Sci.*, **29**, 486, 1994.

[4] Kuhn, J., Ebert, H. P., Arduini-Schuster, M. C., Büttner, D. and Fricke, J., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **35**, 1795, 1992.

[5] Rohsenow, W. M, Hartnett, J. P. and Ganic, E. N., *"Handbook of Heat Transfer Fundamentals"*, 2nd ed, McGraw-Hill, New York, 1985.

[6] Holman, J. P. (ed.), "*Heat Transfer"*, McGraw-Hill, New York, 1981.

[7] Russel, H. W., "*Principles of Heat Flow in Porous Insulators*", *J. Amer. Ceramic Societ*, **18**, 1, 1935.

[8] Jackson, G.V. and Leach, G.A., *J. Phys. D: Appl. Phys*., **26**, 740, 1993.

[9] Maxwell, J. C., *"Treatise on Electricity and Magnetism",* 3rd de, Vol 1, Clarendon Press, Oxford, p. 440, 1892.

[10] Fricke, H., *Physical Review*, **24**, 575, 1924.

[11] Vishu, S.(de.), *"Handbook of Plastics Testing Technology"*, John Wiley and Sons Inc., 1984.

[12] Weast, R. C., "*Handbook of Chemistry and Physics*", 53er ed., The Chemical Rubber Co., Ohio, 1972-1973.

[13] Ball, G. W., Hurd, R. and Walker, M. G., *J. Cellular Plastics*, **66**, 66, 1970.

[14] Shueltz, M. A and Glicksman, L. R., *J. Cellular Plastics*, **20**, 114, 1984.

[15] Viskanta, R., Grosh, R. J., *J. of Heat Transfer*, **84**, 63, 1962.

[16] Hottel, H. C., Sarofim, A. F., *"Radiative Transfer",* McGraw Hill, New York, 1967.

[17] Fine, H. A., Jury, S. H., Yarbrough, D. W. and McElroy, D. L., *"Analysis of Heat Transfer in Building Thermal Insulation*", Report No. ORNL/TM-7481, Oak Ridge, TN, 1980.

[18] Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Souto, J., Saja de, J.A., *Polymer Testing.,***16**, 287, 1997.

[19] Biesmans, G., De Vos, R., Rosbotham, I. D., *Cellular Polymers*, **13**, 292, 1994.

[20] Biesmans, G., De Vos, R., Rosbotham, I. D., *Journal of Cellular Plastics*, 30, 539, 1994.

[21] Briscoe, B.J., Chaudhary, B.I., Sawas, T., *Cellular Polymers*, **12**, 171, 1993.

[22] Hoogendoorn, C. J., *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A. (Ed.)., Chapman and Hall, London, 1994.

[23] Cunningham, A. and Sparrow, D. J., *Cellular Polymers*, **5**, 327, 1986.

CAPÍTULO 6

PROPIEDADES TÉRMICAS

Expansión Térmica

6.2. EXPANSIÓN TÉRMICA.

6.2.1. INTRODUCCIÓN.

Como ya hemos citado a lo largo de este trabajo, las espumas de poliolefinas se utilizan en el embalado de productos microelectrónicos[1]. Además, aparte de las aplicaciones clásicas que ya fueron citadas en el capítulo 2, a estos materiales se les puede encontrar en aplicaciones relacionadas con las industrias de la automoción y construcción como por ejemplo: revestimientos interiores, salva aguas, techos en automóviles, substrato en materiales tipo "sandwich", tubos para aislamiento térmico, etc[2]. Estas aplicaciones tienen en común algunos requerimientos fundamentales que debe cumplir el material como son el tener un bajo coeficiente de expansión térmica, buenas propiedades de termoconformado, una alta estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas y una larga duración bajo condiciones extremas.

Por otra parte, y a pesar del interés aplicativo de este tema, conviene decir que apenas existen autores en la bibliografía que hayan estudiado la expansión térmica de las espumas de celda cerrada. Por esta razón no se han determinado hasta la fecha las relaciones entre esta propiedad concreta y la estructura de estos sólidos

Teniendo en cuenta los dos puntos anteriores, en este apartado de nuestra investigación estudiamos, con una doble intención, como se expanden los materiales celulares de celda cerrada basados en poliolefinas; en primer lugar tratamos de encontrar que tipos de materiales, desde el punto de vista de su dilatación térmica, son óptimos para las aplicaciones previamente citadas y en segundo lugar determinamos los mecanismos físicos que definen el coeficiente de expansión térmica de estos productos.

6.2.2. MATERIALES

Como a lo largo de todo este trabajo, también esta vez, nos hemos centrado en el estudio de las muestras NA y TA. No obstante también se han considerado materiales basados en otras composiciones químicas, como mezclas de LDPE y HDPE (NT o TT), de LDPE y EVA (NEE, NE), de EVA y EPR (NSR) y de LDPE y el copolímero VS (Hybrar).

6.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En la figura 6.2.1 se ha representado la evolución del coeficiente lineal de expansión térmica (α) como función de la temperatura, en la dirección del espesor, para las muestras TA. En primer lugar, se observa que dicho coeficiente tiene un comportamiento similar al del flujo de calor observado en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta coincidencia es fácilmente comprensible si se tiene en cuenta que el coeficiente de expansión térmica y el calor específico a presión constante son derivadas de la función de Gibbs del mismo orden (ambas propiedades son derivadas de segundo orden), y por lo tanto, responden frente a las transiciones térmicas con el mismo tipo de cambios en la forma de las curvas.

Así, la fusión de la fase cristalina del polímero base se traduce en un pico en la expansión térmica en el rango entre 30ºC y 120ºC, y el hombro que aparecía en los termogramas, y que asociábamos a un fenómeno de envejecimiento físico, también se observa a aproximadamente 50ºC.

Por otra parte, es interesante destacar que el punto de fusión, que hemos determinado en el máximo del pico de fusión en la curva de expansión térmica en función de la temperatura (tabla 6.2.I), es ligeramente inferior al obtenido en las experiencias de calorimetría diferencial de barrido, siendo las diferencias tanto mayores cuanto menor es la densidad de los materiales estudiados. Este resultado desde un punto de vista práctico indica que los materiales más densos tienen una mayor resistencia térmica.

Para obtener información acerca del efecto de la densidad sobre el coeficiente de expansión térmica, es necesario estudiar dicho coeficiente fuera de las zonas donde existen relajaciones de la matriz polimérica. Esto es así debido a que en dichas zonas podríamos tener otros efectos que enmascararían la dependencia con la densidad de la propiedad bajo estudio.

Muestras	Punto de fusión por DSC (ºC)	Punto de fusión por TMA (ºC)	Diferencia (ºC)
NA3606.5	107.9	98	9.9
NA3308	108.9	99	9.9
NA2012	110.0	96	14.0
NA1408	107.7	101	6.7
NA1106	108.9	99	9.9
NA0806	108.9	108	0.9
NA0605	110.0	107	3.0
TA4004.5	104.4	92	12.4
TA3005	104.3	91	13.3
TA2005	104.2	95	9.2
TA1504.5	105.3	97	8.3
TA1002	105.3	103	2.3
TA0504	106.5	105	1.5

Tabla 6.2.I. Puntos de fusión obtenidos mediante DSC y TMA y diferencia entre ambos

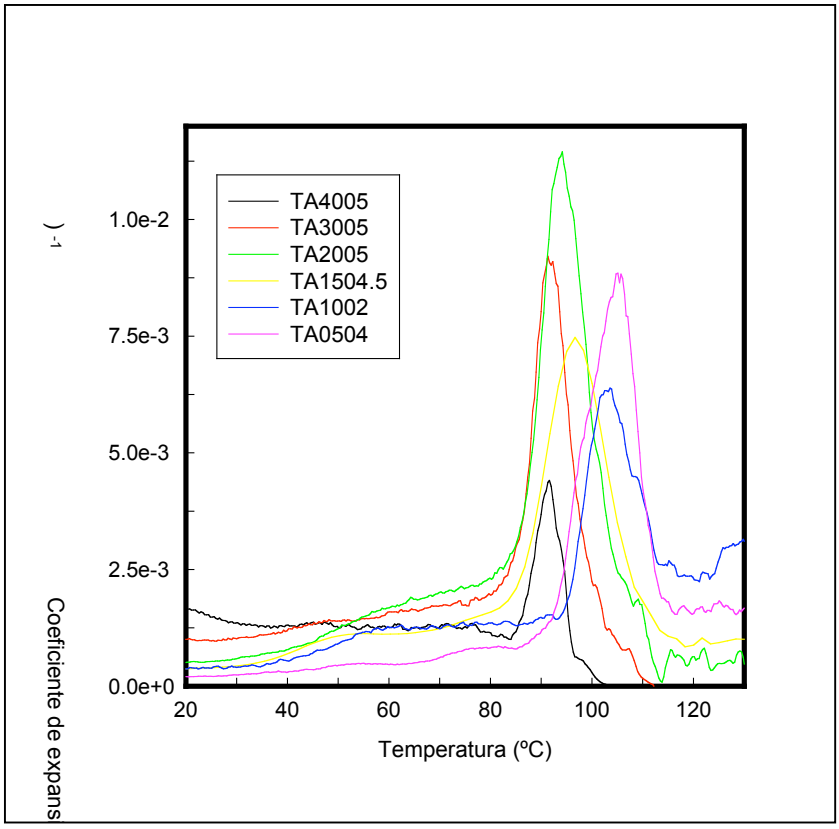


Figura 6.2.1. Coeficiente lineal de expansión térmica como función de la temperatura (muestras TA).

Los resultados de dichos experimentos, que se realizaron entre 5 y 25ºC, para las muestras TA y NA, se presentan en la figura 6.2.2. El comportamiento de ambos tipos de materiales es análogo; α decrece con la densidad en todo el rango de densidades estudiado, siendo este decrecimiento muy rápido a bajas densidades (menores de aproximadamente 60 kg/m^3) y más lento para densidades superiores[3]. Este resultado difiere considerablemente del encontrado por otros autores para materiales de celda abierta[4], para los cuales el coeficiente de expansión térmica no depende de la densidad

Por otra parte el coeficiente de expansión térmica de las muestras TA es mayor que el de las muestras NA a bajas densidades, decreciendo estas diferencias cuando la densidad crece, de lo que deducimos que esta propiedad también depende del tipo de procesado de la espuma[3].

Si estudiamos el coeficiente de expansión térmica a mayores temperaturas, podemos observar que mientras las tendencias anteriores se mantienen hasta 45ºC, el comportamiento a 65ºC es más complejo, posiblemente debido a que a esta temperatura ha comenzado la fusión de algunos de los cristales del material.

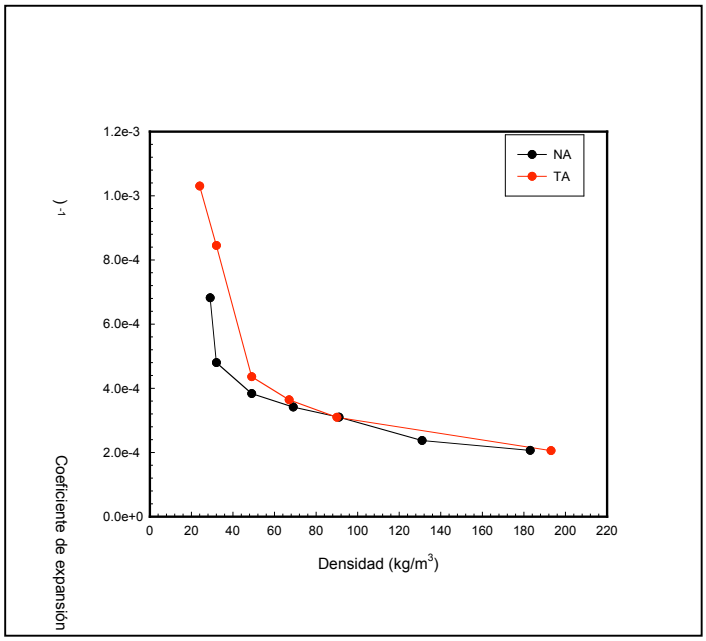


Figura 6.2.2. Coeficiente de expansión térmica como función de la densidad (muestras TA y NA).

Por otro lado, queríamos también considerar el efecto de la composición química. De acuerdo con los resultados anteriores debíamos comparar el comportamiento de materiales de densidades similares y manufacturados según el mismo proceso. En las figuras siguientes (6.2.3 y 6.2.4) se muestra lo que sucede cuando se introduce EVA, HDPE o el copolímero VS en espumas basadas en PE.

Vemos como los materiales basados en mezclas de HDPE y LDPE presentan un coeficiente de expansión térmica ligeramente inferior al de los materiales basados en LDPE. Por otra parte las muestras basadas en mezclas de LDPE y EVA, EVA y EPR o LDPE y el copolímero VS, dan lugar a espumas que tienen mayores coeficientes de expansión térmica que las muestras estándar basadas en LDPE[5]. En general se va a cumplir que el coeficiente de expansión térmica va a ser mayor para los materiales menos rígidos, tendencia que también se cumple para polímeros sólidos.

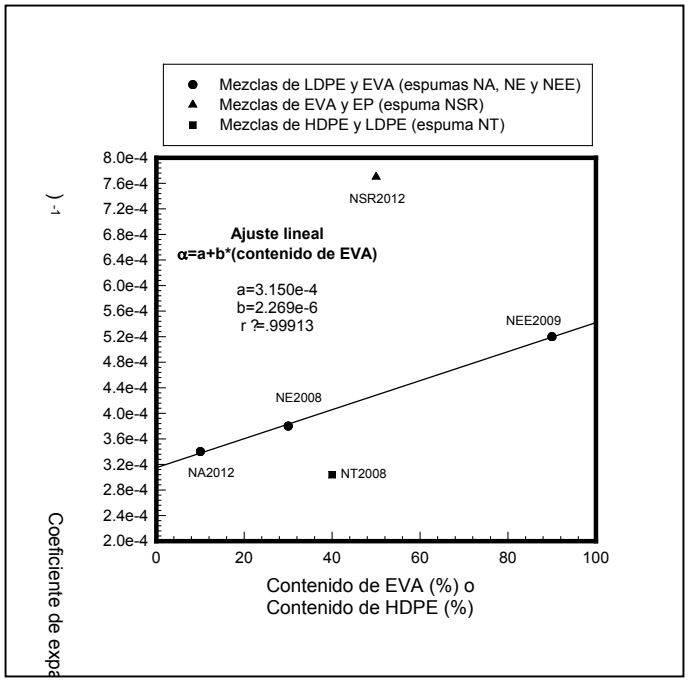


Figura 6.2.3. Efecto del contenido de EVA en espumas de similares densidades basadas en mezclas de LDPE y EVA(NA2012, NE2008, NEE2009). Efecto del copolímero EPR en la expansión térmica (muestra NSR2012). Efecto del contenido de HDPE en mezclas de LDPE y HDPE (muestra NT2008)

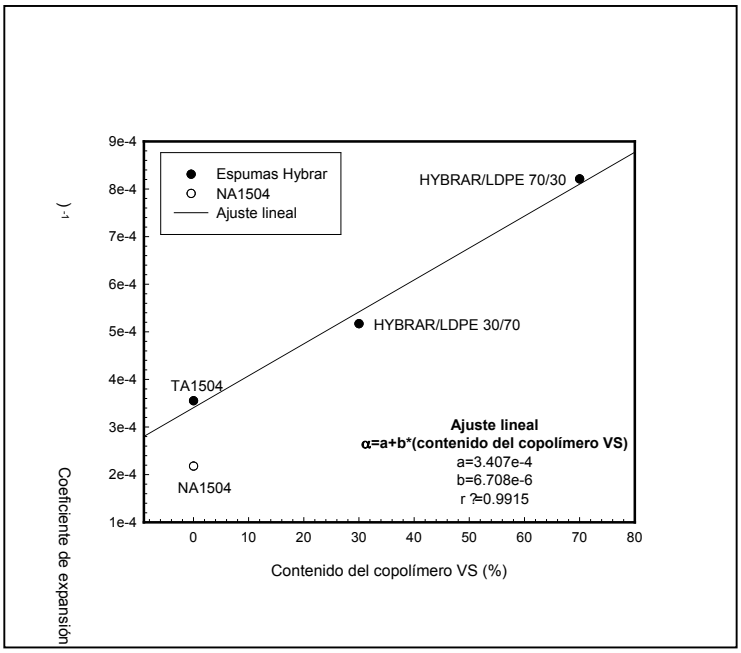


Figura 6.2.4. Coeficiente de expansión térmica como función del contenido de copolímero VS en muestras con densidades similares (TA1504, HYBRAR/LDPE 30/70, HYBRAR/LDPE 70/30 y NA1504). El ajuste lineal se obtiene utilizando el dato para la muestra TA1504 ya que ésta se obtiene a partir del mismo tipo de LDPE que las HYBRAR

6.2.4. DISCUSION.

Los materiales de dos fases tienen propiedades físicas intermedias entre las propiedades de cada uno de sus dos componentes, fase sólida continua y fase gaseosa discontinua en nuestro caso. Esto significa que la propiedad física considerada debería tender a aquella del gas cuando la densidad relativa (ρ/ρ_s) tiende hacia cero y debería tender hacía la del sólido cuando la densidad relativa tiende hacia 1. Si nos fijamos en nuestros resultados a temperatura ambiente vemos que este comportamiento se cumple, ya que para muy bajas densidades (cercanas a cero) el coeficiente de expansión térmica tanto de las muestras TA como de las muestras NA sería mayor que 1.0 10^{-3} K^{-1}, valor que resulta muy similar al coeficiente lineal de expansión térmica del aire a temperatura ambiente[6] (1.2 10^{-3} K^{-1}), mientras que para altas densidades el coeficiente de expansión térmica es aproximadamente 2.0 10^{-4} K^{-1}, valor que está dentro del rango de valores

típicos que podemos encontrar en la bibliografía para polietilenos de baja densidad[7] (desde 1.2 10^{-4} hasta 2.2 10^{-4} K^{-1}) y que coincide con los valores que obtuvimos para el coeficiente de expansión térmica de las planchas sólidas TA y NA origen de espumas similares a las estudiadas. Medidas análogas a las realizadas sobre las espumas se llevaron a cabo sobre las planchas sólidas NA3610, NA3607, TA3506, TA3605 y TA1002, cuya caracterización microscópica se presentó en el apartado 5.1. El valor medio de los coeficientes de expansión obtenidos fue de 2.1 10^{-4} K^{-1}.

Debido a los diferentes mecanismos físicos que controlan cada propiedad el comportamiento de cada una de ellas entre los dos límites anteriores varía. Así, si en el apartado anterior veíamos que la conductividad térmica tenia un comportamiento aproximadamente lineal con la densidad, resultado fruto de una complicada combinación de tres mecanismo físicos de transmisión del calor. En éste, vemos que la expansión térmica presenta un comportamiento muy diferente y que se aleja bastante de la linealidad. La explicación de los resultados experimentales pasa por admitir que la expansión del gas en el interior de las celdas es un mecanismo que debe tenerse en cuenta, y que va a ser el principal responsable del importante aumento del coeficiente de expansión a bajas densidades. Ésta es la diferencia principal con las espumas de celda abierta en las que, debido a la libertad de movimiento del gas, no existe el mecanismo anterior por lo que el coeficiente de expansión térmica no depende de la densidad, y su valor coincide con el del polímero base del que está fabricada la espuma.

Las siguientes ecuaciones se han utilizado por diversos autores para ajustar los resultados experimentales de la conductividad térmica (ecuaciones 6.2.1 y 6.2.4)[8], constante dieléctrica (ecuación 6.2.2)[1] y módulo de elasticidad (ecuación 6.2.3)[9].

Modelo lineal
$$K = K_a\left(1-\frac{\rho}{\rho_s}\right)+K_{po}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right) \qquad (6.2.1)$$

Modelo logarítmico
$$K = 10^{\left(\log K_a\left(1-\frac{\rho}{\rho_s}\right)+\log K_{po}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)\right)} \qquad (6.2.2)$$

Ley potencial
$$K = K_{po}\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^n \qquad (6.2.3)$$

Modelo de volumen inverso $$\frac{1}{K} = \frac{1 - \rho/\rho_s}{K_a} + \frac{\rho/\rho_s}{K_{po}} \qquad (6.2.4)$$

Donde K representa cualquier propiedad física, K_a y K_{po} representan dicha propiedad para el aire y el polímero sólido, ρ es la densidad de la espuma, ρ_s es la densidad del polímero base y n es una constante de ajuste.

Con ninguna de las ecuaciones anteriores fue posible ajustar nuestros resultados experimentales, por lo que tuvimos que buscar otra dependencia funcional. El mejor ajuste que hemos podido encontrar es a través de una ley empírica de tipo exponencial[3]:

$$\alpha = \alpha_1 \exp\left(\frac{-\rho}{c}\right) + \alpha_2\left(1 - \exp\left(\frac{-\rho}{c}\right)\right) \qquad (6.2.5)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica y α_1, α_2 y c son constantes de ajuste. El primer término en la ecuación anterior estaría relacionado con la contribución del gas a la expansión total, mientras que el segundo estaría vinculado a la contribución del polímero base. Los resultados experimentales y sus correspondientes ajustes, utilizando la expresión anterior, se han representado en la figura 6.2.5.

La ecuación anterior puede interpretarse teniendo en cuenta que la contribución del gas a la expansión global del material decrece de forma exponencial con la densidad, lo que hace que a relativamente bajas densidades (del orden de 60 kg/m^3) el coeficiente de expansión de la espuma tome un valor muy similar al del polímero base del que está formada.

Por otro lado, hemos visto como el coeficiente de expansión térmica de las muestras NA y TA, cuando comparamos muestras de similares densidades, es diferente en el rango de bajas densidades. Este resultado puede deberse a dos razones completamente diferentes:

• Por un lado, el hecho ya probado en el apartado 5.2 que nos decía que las muestras TA y NA estaban basadas en polietilenos de baja densidad ligeramente

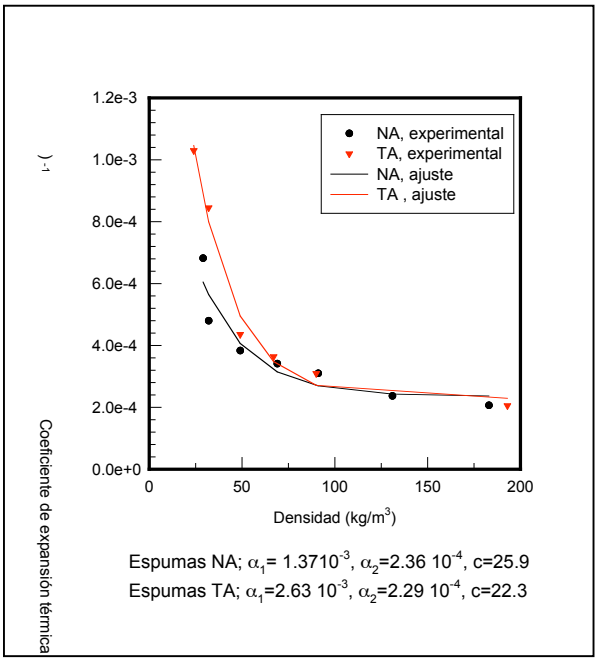


Figura 6.2.5. Resultados experimentales entre 5 y 25 º C y ajuste mediante la ecuación 6.2.5.

diferentes (diferente grado de entrecruzamiento y diferentes morfologías de la fase cristalina).

• Por otro, el resultado probado en el apartado 5.3 que mostraba la diferente estructura celular de ambos tipos de materiales (diferente distribución de tamaños de celda, diferente tamaño medio de celda, diferente forma de las celdas, y diferente tamaño medio de las paredes de las celdas)

Para comprender el resultado anterior debemos adelantar un resultado que veremos posteriormente en el capítulo dedicado a las propiedades mecánicas (apartado 7.1) y es el hecho de que las muestras NA presentan una mayor resistencia mecánica que las TA, incluso a bajas deformaciones. Podemos, de este modo, dar una visión microscópica sencilla de lo que estaría sucediendo en cada celda.

Cuando la temperatura aumenta la expansión térmica debida a la expansión del gas en el interior de las celdas está relacionada con dos fuerzas que aparecen en cada celda. Una de ellas está causada por la propia expansión del gas, que tiende a expandir la espuma; la otra es la resistencia de las paredes de las celdas a ser deformadas. El que la resistencia a la deformación de las muestras NA sea considerablemente superior a la de las muestras TA a bajas deformaciones, justificaría el que las muestras TA tengan un

coeficiente de expansión superior al de las muestras NA. Para las muestras de mayor densidad, la resistencia a la deformación de las espumas TA y NA sigue siendo diferente, pero como la contribución relativa de la expansión del gas a la expansión global va a ser menor, tendremos que las muestras NA y TA, de altas densidades (mayores de 60 kg/m^3), presentaran coeficientes de expansión muy similares.

Por otro lado, el origen físico de las diferencias observadas entre los puntos de fusión obtenido por DSC o por TMA, para las espumas de baja densidad, también podría relacionarse con la diferente resistencia de las paredes de las celdas en muestras de alta o baja densidad. Debido a los esfuerzos internos que sufren las paredes de las celdas por acción de la expansión del gas el reblandecimiento de la matriz polimérica, causada por la fusión de algunos de sus cristales, se tiene que reflejar en las medidas de expansión térmica a menores temperaturas en muestras con menor resistencia mecánica, es decir menos densas. Un problema análogo a éste se presentará en el estudio de los resultados dinámico mecánicos, por lo que en el apartado 7.4 se volverá a considerar esta última explicación.

	Tipo de proceso	**Composición química**	**Densidad**
α (entre 5 y 25ºC)	• α(T)> α(N) densidades menores de 60 kg/m^3 • α(T)≈ α(N) densidades mayores de 60 kg/m^3	• Si depende, mayor para materiales basados en polímeros menos rígidos	•Decrece con la densidad muy rápidamente a bajas densidades y lentamente a altas densidades

Tabla 6.2.II. Dependencia del coeficiente de expansión térmica entre 5 y 25ºC con las características fundamentales de la espuma.

6.2.5. RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

La evolución del coeficiente de expansión térmica con la temperatura presenta el mismo tipo de evolución que el del flujo de calor en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido, ya que dicho coeficiente y el calor específico a presión constante son derivadas de la función de Gibbs del mismo orden. Esto hace, que a partir de medidas del coeficiente de expansión térmica se pueda caracterizar la fusión del polímero base.

Nuestros resultados experimentales en experimentos entre 5 y 25ºC, es decir fuera del rango donde aparecen transiciones del polímero base, muestran que podemos dividir las muestras en dos grupos, dependiendo de su densidad.

• Para bajas densidades, menores de aproximadamente 60 kg/m^3, el coeficiente de expansión térmica es bastante mayor que el del material sólido. Este resultado se debe a que en este rango de densidades la expansión del gas en el interior de las celdas influye considerablemente en al respuesta global del material. Además el coeficiente de expansión térmica de las muestras T es mayor que el de las muestras N lo que se debe a la diferente resistencia a la deformación de ambos tipos de espumas. Las explicaciones del porque las muestras TA y NA presentan diferentes resistencias a la deformación y por lo tanto diferentes coeficientes de expansión térmica se presentarán en el apartado 7.1.

• Para espumas de mayor densidad, mayor de aproximadamente 60 kg/m^3, el coeficiente de expansión térmica tiende a aproximarse al correspondiente al polímero base, y no existen diferencias apreciables entre el coeficiente de expansión de muestras N y T de la misma densidad y composición química. Este hecho se debe a que el efecto de la expansión del gas en la expansión global del material decrece rápidamente cuando crece la densidad de la espuma, por lo que a densidades relativamente bajas el comportamiento de la espuma y del correspondiente polímero sólido es muy similar.

Por último se ha demostrado que el efecto de la composición química en la expansión térmica es análogo al que presentan los polímeros sólidos origen de las espumas, siendo mayor dicho coeficiente para los materiales conformados a partir de polímeros menos rígidos.

El comportamiento anterior es valido hasta temperaturas del orden de los 50ºC. Para mayores temperaturas aparecen efectos relacionados con la fusión del polímero base, lo que da lugar a un comportamiento más complejo. Por otra parte resulta evidente que las muestras más densas presentan una mayor resistencia térmica.

Desde el punto de vista aplicativo, los resultados anteriores nos pueden servir de guía para la elección de un material en usos como las mencionados al principio de este apartado.

En ningún caso va a ser interesante la elección de un material de baja densidad, ya que su coeficiente de expansión térmica es muy elevado y su resistencia térmica menor (con respecto al del polímero base).

Pero por otra parte, parece evidente que podemos elegir materiales con densidades mayores de 60 kg/m^3 ya que todos ellos presentan valores de su coeficiente de expansión térmica muy similares a los del polímero base. Este resultado es muy interesante puesto que cualquier material con una densidad superior a ese valor límite aproximado va a presentar unas propiedades muy similares, desde el punto de vista de su expansión térmica, por lo que podremos elegirle de acuerdo con otros requerimientos de la aplicación concreta.

Además hemos visto que no existe una diferencia importante entre elegir un material de tipo T o N.

Por último, y respecto a la composición química del material a elegir, la disminución del coeficiente de expansión térmica pasaría por la elección de una matriz sólida lo más rígida posible, por ejemplo basada en HDPE o en PP. Las muestras basadas en cauchos no van a ser interesantes desde este punto de vista.

---

[1] Hedrick, J., Labadie, J., Russel, T., Hofer, D., Wakharker, V., *Polymer*, **34**, 4717, 1993.

[2] Alveo Technical Documentation, Bahnhofstrasse 7, Luzern, Suiza.

[3] Rodríguez-Pérez, M. A., Alonso, O., Duijsens, A., Saja de, J. A., *J. Polym. Sci. Polym, Phys. Ed.,* in press, 1998.

[4] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, p. 207, England, 1988.

[5] Rodríguez-Pérez, M.A., Duijsens, A., Saja de, J.A., *J.Appl.Polym.Sci.*, **68**, 1237,1998.

[6] Weast, R. C., "*Handbook of Chemistry and Physics*", 53er ed., The Chemical Rubber Co., Ohio, 1972-1973.

[7] Vishu, S.(de.), *"Handbook of Plastics Testing Technology"*, John Wiley and Sons Inc., 1984.

[8] Leach, A. G., *J. Physiol. D: Appl. Phys*., **26**, 733, 1993.

[9] Krayink, A. M., Warren W. L., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A., Chapman and Hall, London, 1994.

CAPÍTULO 7

PROPIEDADES MECÁNICAS

Caracterización general del comportamiento mecánico

7.1. CARACTERIZACIÓN GENERAL DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO (ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación).

En general las espumas poliméricas poseen estructuras altamente desordenadas, compuestas de materiales viscoelásticos no lineales y en sus usos reales se las somete a solicitaciones externas de muy diferentes clases: altas deformaciones, altas velocidades de deformación, diferentes temperaturas, etc.. A pesar de que existe un constante progreso en este campo, hoy en día, no existen modelos ni resultados que tengan en cuenta todos los factores anteriores[1]. Por otro lado, si se considera el amplio mercado asociado con los plásticos celulares, la comprensión de las propiedades mecánicas de estos materiales para la optimización de sus aplicaciones es claramente insuficiente.

Con estos precedentes nos proponemos, como parte de esta investigación, realizar un estudio de comportamiento de las espumas Alveo para cuatro tipos de solicitaciones externas: compresión a bajas velocidades de deformación, compresión durante un cierto periodo de tiempo (fluencia), impacto por caída de dardo, y vibraciones de baja frecuencia.

En el estudio de estas propiedades debemos tener en cuenta que los resultados obtenidos van a depender de las condiciones de experimentación. En este sentido ya habíamos dividido las variables de las que dependían las propiedades del material en dos grandes grupos (figura 2.5): aquellas relacionadas con el ambiente y condiciones en las que el material iba a ser aplicado y las características de la estructura interna del material.

7.1.1. EFECTO DE LAS VARIABLES EXTERNAS.

En este tipo de experimentos, las variables externas que condicionan la respuesta de estos materiales son la historia mecánica de la muestra[2], la velocidad de deformación[3,4] y la temperatura[5] a la que se encuentre la espuma. Veamos algunos ejemplos del efecto de cada una de ellas en las propiedades mecánicas del material.

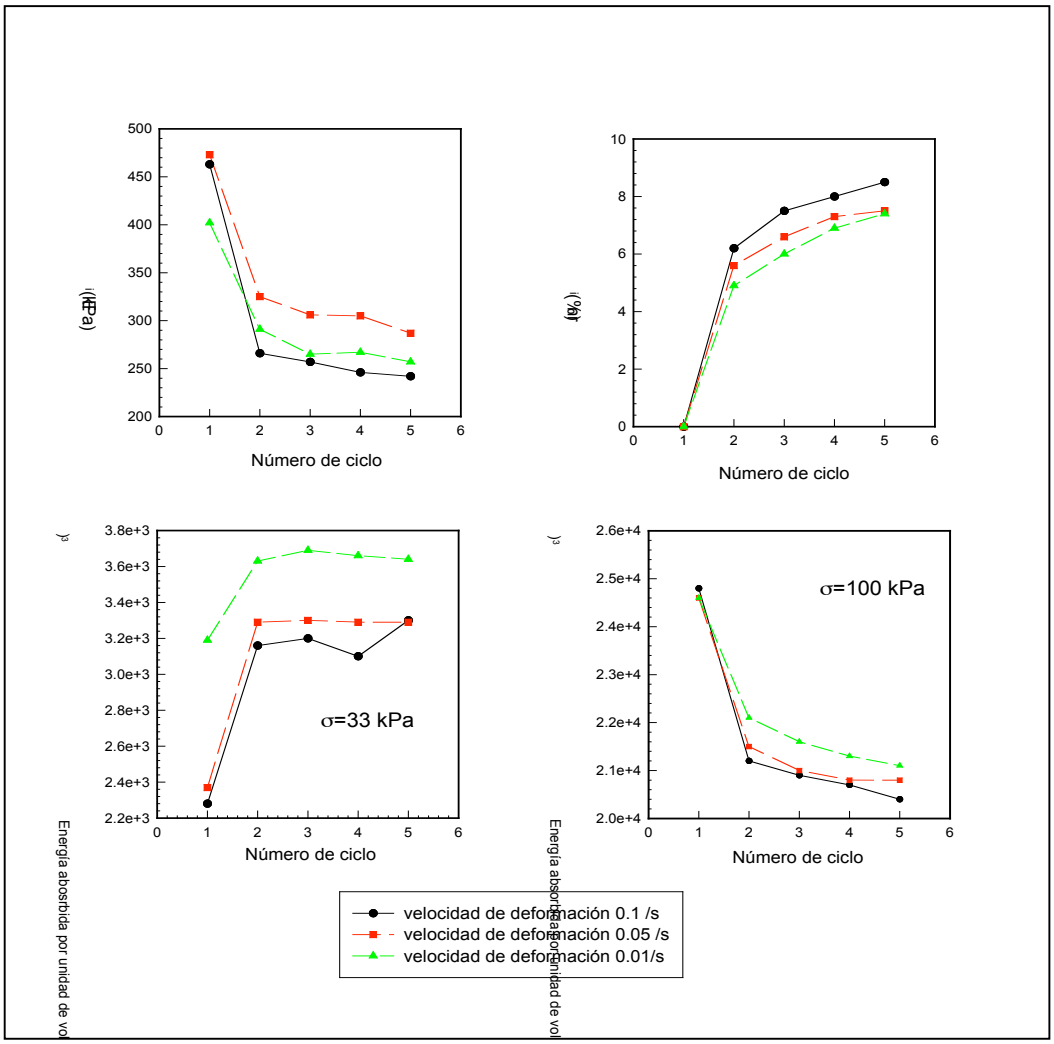


Figura 7.1.1. Efecto del número de ciclo en las propiedades de un material típico (NA3308(g))

a) Historia mecánica.

Con este concepto nos referimos a la influencia que sobre el comportamiento del material tiene el haberle sometido a solicitaciones mecánicas previas. Para estudiarlo se realizaron una serie de ciclos de esfuerzo-deformación sobre el material, y se analizó el cambio en las propiedades del mismo en función del número de ciclo. Un ejemplo típico (muestra NA3308 (g)) se ha representado en figura 7.1.1. En ella se observa el cambio en la pendiente de la parte inicial de las curvas esfuerzo-deformación, de la energía absorbida y de la deformación residual, como función del número de ciclo.

Un resultado, de gran importancia práctica, que se puede deducir de la observación de dicha figura es que el comportamiento mecánico del material es muy

diferente tras el primer ciclo. Para cualquier velocidad de deformación la pendiente de la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación decrece un 40% entre el primer y el segundo ciclo, variando muy poco a partir de este segundo ciclo[6]. Un comportamiento similar se encuentra cuando estudiamos otras propiedades, como por ejemplo la energía absorbida para dos esfuerzos diferentes o la deformación no recuperada.

El resultado anterior, en nuestra opinión, puede ser de gran utilidad en las investigaciones y ensayos industriales, pues evidencia que los datos obtenidos en el primer ciclo de carga no pueden utilizarse para el diseño de aplicaciones en las cuales el material vaya a estar sujeto a varios ciclos de carga[7]. Por lo tanto es necesaria una caracterización mecánica que tenga en cuenta la historia mecánica a la que se va a someter el material.

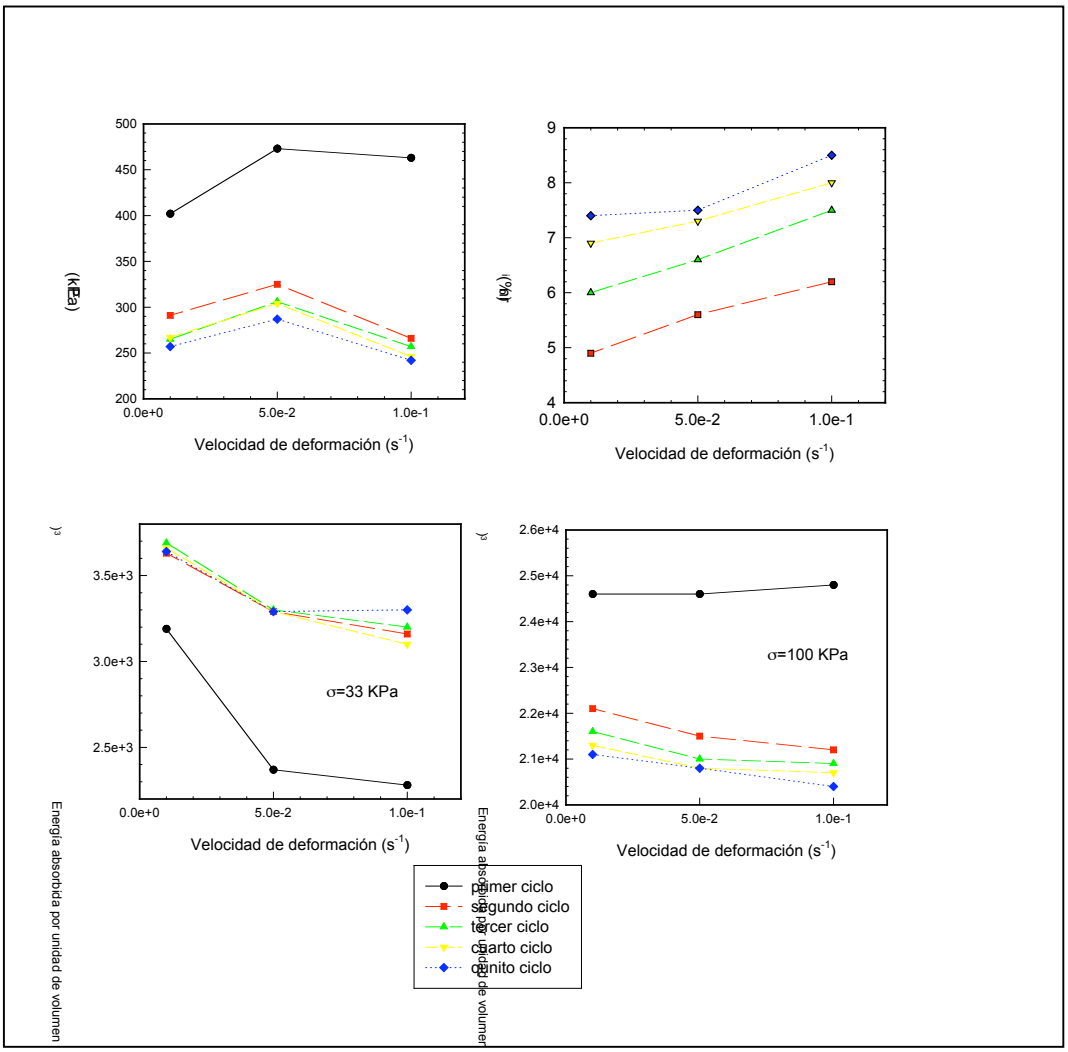


Figura 7.1.2. Efecto de la velocidad de deformación en las propiedades mecánicas. Espuma NA3308(g)

b) Velocidad de deformación.

Un ejemplo significativo del efecto de la velocidad de deformación sobre las magnitudes estudiadas (E^i, nr^i y W^i) puede verse en la figura 7.1.2. Mientras que E^i no parece depender de dicha velocidad de deformación, W^i decrece ligeramente con dicha velocidad y nr^i crece ligeramente. En todo caso y en el rango de velocidades de deformación estudiadas se comprueba que la dependencia de las propiedades con la velocidad de deformación son pequeñas.

c) Temperatura.

A modo de ejemplo, en la tabla 7.1.I se presentan algunos datos del cambio en las propiedades mecánicas básicas del material cuando su temperatura varía entre 25ºC a 50ºC.

	T=25 ºC				**T=50 ºC**			
Muestra	**E^1 (10^5 Pa)**	**E^5 (10^5 Pa)**	**σ^1_c (10^3 Pa)**	**nr^5 (%)**	**E^1 (10^5 Pa)**	**E^5 (10^5 Pa)**	**σ^1_c (10^5 Pa)**	**nr^5 (%)**
NT2008	17.3	6.1	77	19.5	13.8	5.1	3.6	21.8
NA1504	14.5	5.8	89	11.7	11.9	5.4	--	14.4
NA3308(v)	4.3	2.2	26	8.3	2.8	1.7	0	13.1
NLB1408	16.8	6.4	92	15.8	13.0	5.3	17	18.3
NSR1410	5.2	3.1	29	3.3	2.7	1.8	3.6	9.9
NEE1408	11.9	5.2	56	6.1	7.3	3.0	11.5	9.4

Tabla 7.1.I. Propiedades mecánicas a dos temperaturas para algunas de las muestras estudiadas

Naturalmente la pendiente inicial de la curva esfuerzo-deformación decrece con la temperatura, y la deformación residual crece con dicha temperatura. El efecto de esta magnitud es diferente, dependiendo de la composición química y densidad de la espuma. Además el rango de temperaturas en el que el material puede usarse decrece cuando la espuma está bajo un esfuerzo mecánico.

Un estudio más completo de la evolución de las propiedades mecánicas con la temperatura se ha presentado en el apartado dedicado a la caracterización dinámico mecánica de estos materiales (apartado 5.2) y se ampliará más adelante en el apartado 7.4.

7.1.2. EFECTO DE LA ESTRUCTURA INTERNA DEL MATERIAL.

Ya hemos visto que la respuesta mecánica del material está subordinada al número de ciclo. Por esta razón, resulta importante estudiar la dependencia de las propiedades mecánicas con las características propias de cada material, no sólo en el primer ciclo sino también en ciclos posteriores. Nosotros hemos elegido como datos representativos de las propiedades de cada muestra las correspondientes a los ciclos primero y quinto. (E^1, E^5, σ^1_c, σ^5_c y nr^5).

Los datos correspondientes al primer ciclo nos interesan por una serie de motivos:

En primer lugar son los datos que habitualmente encontramos en la bibliografía; en segundo porque nos dan las propiedades mecánicas del material sin ninguna deformación previa (aparte de las que pudiera haber sufrido durante su transporte y almacenado), por lo que son los valores que mejor pueden correlacionarse con los modelos teóricos que tratan de predecir el comportamiento mecánico de los materiales celulares. Por último, en un capítulo posterior, compararemos los módulos de elasticidad obtenidos en ensayos de impacto con los de ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación; para efectuar dicha comparación necesitaremos los resultados medidos en primer ciclo.

En relación con los valores asociados al quinto ciclo, debemos decir que son más reales cuando lo que se pretende es obtener información acerca del cambio en las propiedades mecánicas de este tipo de productos, en aplicaciones en las que las espumas vayan a estar sometidas a cargas repetidas.

7.1.2.1. <u>Algunos aspectos relacionados con el comportamiento mecánico general de estos materiales.</u>

Algunos aspectos fundamentales de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales se obtienen a partir de la observación de las curvas esfuerzo-deformación en

compresión. En la figura 7.1.3 se muestran dichas curvas para algunas de las muestras de tipo NA. Todas las curvas tienen la misma forma y en ellas podemos distinguir tres zonas diferentes, que corresponden con diferentes modos de deformación de la estructura celular.

Zona I: Zona lineal

A bajas deformaciones (menores de un 5% aproximadamente) el material presenta un comportamiento lineal, que como han demostrado otros autores y para el caso de materiales de celda cerrada, se debe a la flexión de las paredes y aristas de las celdas, al estirado de las paredes de dichas celdas y a la compresión del gas que hay en su interior[8,9,10,11,12,13].

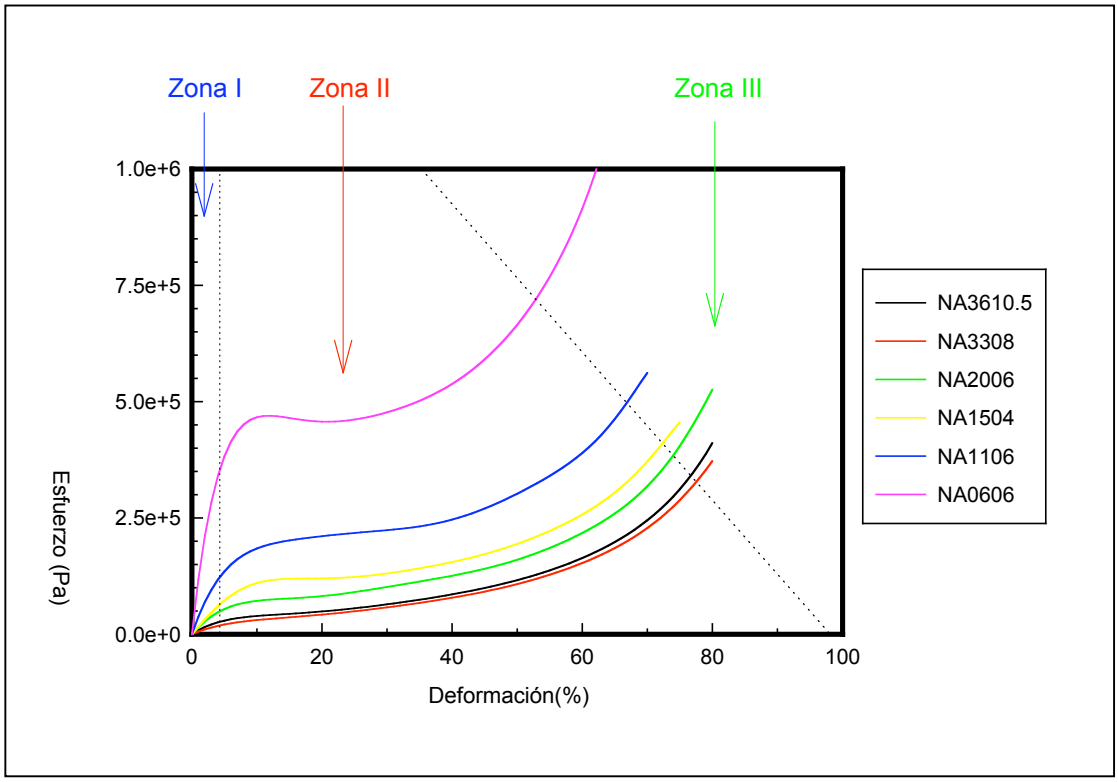


Figura 7.1.3. Típico ejemplo de curvas esfuerzo-deformación para un conjunto de muestras con diferentes densidades, con la misma composición química y tipo de procesado. En numeración romana se indican las tres zonas del comportamiento mecánico de cada material.

Zona II: Zona después del colapso.

Para mayores deformaciones la espuma es más fácil de deformar, es decir el incremento en el esfuerzo necesario para conseguir el mismo cambio en la deformación es menor comparado con el que se necesitaba en la región lineal. En este rango de deformaciones se suele decir que la estructura celular ha colapsado[4,8,9,10,11,12,13]; dicho colapso provoca que la muestra se deforme sin ningún incremento en el esfuerzo para materiales de celda abierta[14], mientras que para materiales de celda cerrada el esfuerzo sigue aumentando debido a la resistencia mecánica que ofrece el gas al ser deformado[14]. El punto en la curva esfuerzo-deformación a la que sucede dicho colapso se denomina punto de colapso y los esfuerzos y deformaciones a las que sucede se denominan esfuerzo de colapso σ_c y deformación de colapso ε_c.

El mecanismo responsable del fenómeno depende de la naturaleza del material que forma las paredes de las celdas; así podemos tener:

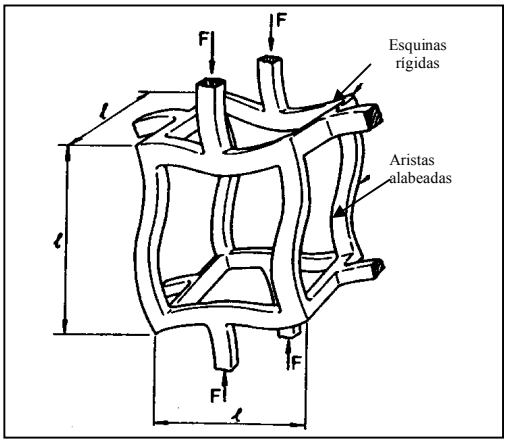


Figura 7.1.4. Colapso elástico de una espuma de celda abierta

<u>*Colapso elástico:*</u> Se da en materiales basados en polímeros elásticos, cauchos, materiales entrecruzados, etc. y se debe al alabeo ("buckling") de las paredes de las celdas paralelas a la dirección de aplicación del esfuerzo[4,10,15]. Aunque este tipo de materiales se deformen por encima de su punto de colapso elástico las mayor parte de la

deformación es recuperable. Un ejemplo de como es el mecanismo anterior para una espuma de celda abierta se muestra en la figura 7.1.4.

Colapso plástico: Lo presentan espumas fabricadas a partir de materiales que tienen un punto de fluencia (polímeros rígidos o metales)[4,15]; este tipo de colapso da como resultado el que la curva esfuerzo-deformación presente una menor pendiente que en la zona lineal y, en este caso, las deformaciones una vez que se ha superado el límite de colapso no son recuperables. El mecanismo que da lugar a este tipo de colapso es la formación de "plastic hinges" cuando se supera el punto de fluencia del polímero que forma la espuma[4,15].

El colapso plástico se detecta en la curva esfuerzo-deformación por la existencia de un pequeño pico, es decir un punto en la curva para el cual el esfuerzo necesario para seguir deformando el material decrece (punto de fluencia). Esquemáticamente este tipo de colapso se representa en la figura 7.1.5 para un material de celda abierta.

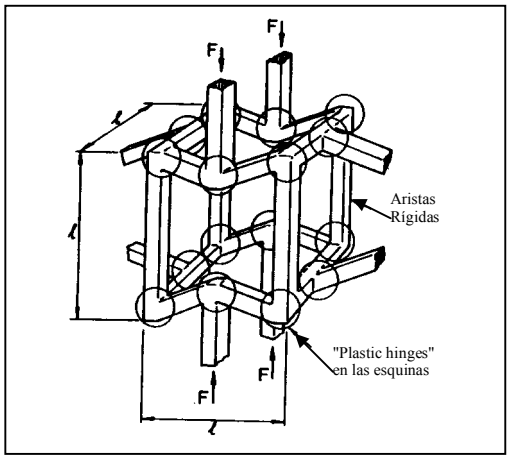


Figura 7.1.5. Colapso plástico de una espuma de celda cerrada

Colapso frágil: Este tipo de colapso se da en espumas basadas en materiales frágiles (cerámicas, vidrios y polímeros frágiles) y el mecanismo que lo genera es la ruptura de las paredes de las celdas[4,15]. En la figura 7.1.6 se representa, de manera simplificada, como es el mecanismo anterior para una espuma de celda abierta.

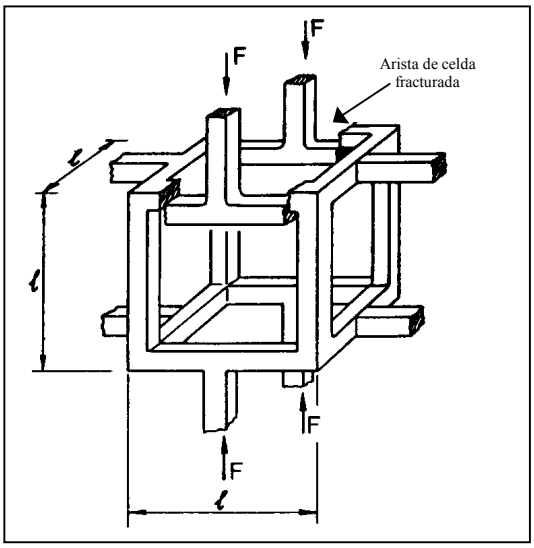


Figura 7.1.6 Colapso frágil de una espuma de celda abierta

Zona III: Zona de densificación.

Por último y a más altas deformaciones, las celdas se encuentran totalmente colapsadas de forma que las caras superiores empiezan a tocar con las inferiores[9,16]. En este punto las propias caras de las celdas comienzan a ser comprimidas. Cuando se llega a este grado de deformación se dice que el material ha densificado (densificación), y este hecho se refleja en la curva esfuerzo-deformación por un rápido incremento del esfuerzo. Al punto donde comienza la densificación se le denomina deformación de densificación y se le denota por ε_D, Cuando la deformación tiende hacia el 100% la pendiente de la curva esfuerzo-deformación tiende hacia el módulo de elasticidad del polímero base.

Los límites de esta zona, y por lo tanto también los límites de la zona anterior dependen de la densidad (ver figura 7.1.3). Para bajas densidades la densificación comienza a mayores deformaciones que para las espumas de alta densidad. Esto naturalmente se debe al diferente volumen de gas presente en cada tipo de material. En

principio debería esperarse que la deformación de densificación coincidiera con la fracción de gas en el material ϕ_{gas}. Experimentalmente se ha encontrado que la densificación ocurre a deformaciones ligeramente menores. Un ajuste de datos experimentales muestra que dichos puntos se describen bien utilizando la siguiente expresión[16].

$$\varepsilon_D = 1 - 1.4\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right) \qquad (7.1.1)$$

Una vez que hemos dividido las curvas esfuerzo-deformación en tres zonas, y que hemos identificado de manera cualitativa los mecanismos fundamentales que controlan el comportamiento de este tipo de material en cada zona, pasaremos a analizar, para nuestras espumas, cada una de ellas por separado.

7.1.2.2. Zona lineal.

a) Modelos Teóricos.

Al igual que hicimos en el capítulo dedicado a la conductividad térmica, resulta muy interesante, de cara a la mejor comprensión de nuestros resultados experimentales, presentar modelos teóricos que traten de predecir el comportamiento de materiales celulares en esta zona de deformación.

La primera investigación con cierto éxito fue llevada a cabo por Gent y Thomas[17], que admitieron un mecanismo de deformación basado en el estirado de las aristas de las celdas y que predijeron una relación lineal entre el módulo de elasticidad y la densidad del material. Posteriormente Ko[18] demostró la relación entre la geometría de la estructura celular, los mecanismos de deformación y la rigidez de las espumas de celda abierta, así obtuvo que el módulo de elasticidad era proporcional a la densidad o a la densidad al cuadrado dependiendo de si el mecanismo principal de deformación era el estirado de las aristas de las celdas o su flexión. Menges y Kinpschild[19,20] fueron los primeros en comprobar experimentalmente (mediante microscopía electrónica) que la flexión de las aristas y paredes de las celdas, en una espuma de celda cerrada, era un factor fundamental que se debía tener en cuenta.

El modelo que más éxito ha tenido, que ha sido ampliamente citado en la bibliografía y que tiene en cuenta los tres mecanismos fundamentales (flexión de las aristas de las celdas, estirado de las paredes de las celdas y presión del gas en el interior de las celdas) es el modelo de Gibson y Ahsby (GA)[8]. Los tres mecanismos de deformación de cada celda se representan esquemáticamente en la figura 7.1.7. Estos autores analizaron el comportamiento de diferentes materiales celulares mediante un modelo de estructura celular muy sencillo[21], como es el de una estructura formada por celdas cúbicas, unidas entre si como se muestra en la figura 7.1.8. Mediante este modelo se pueden relacionar las dimensiones de las celdas con la densidad relativa y por tanto expresar todas las propiedades del material en términos esta densidad.

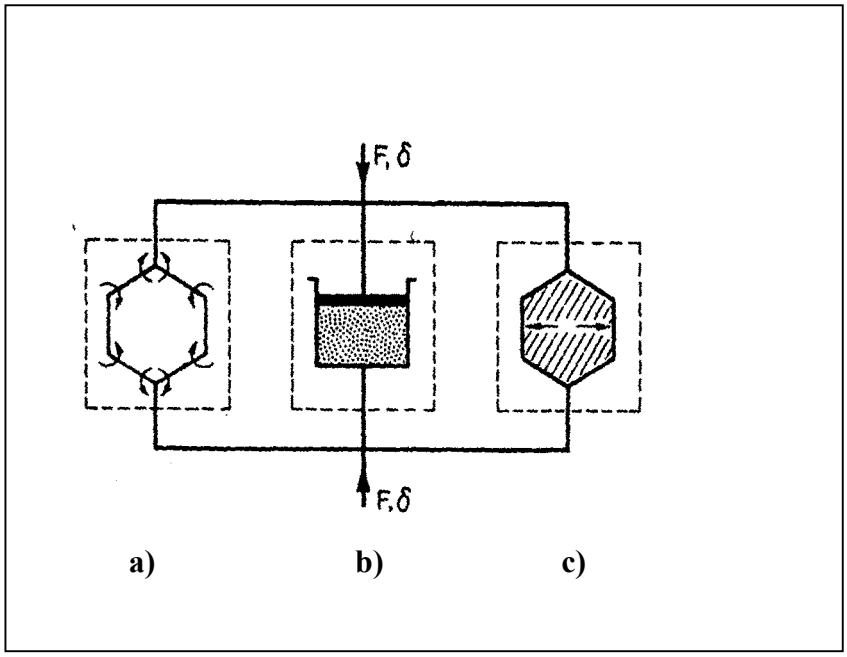


Figura 7.1.7. Mecanismos de deformación en una espuma de celda cerrada. a) flexión de las aristas de las celdas, b) presión del gas en el interior de las celdas, c) estirado de las paredes de las celdas

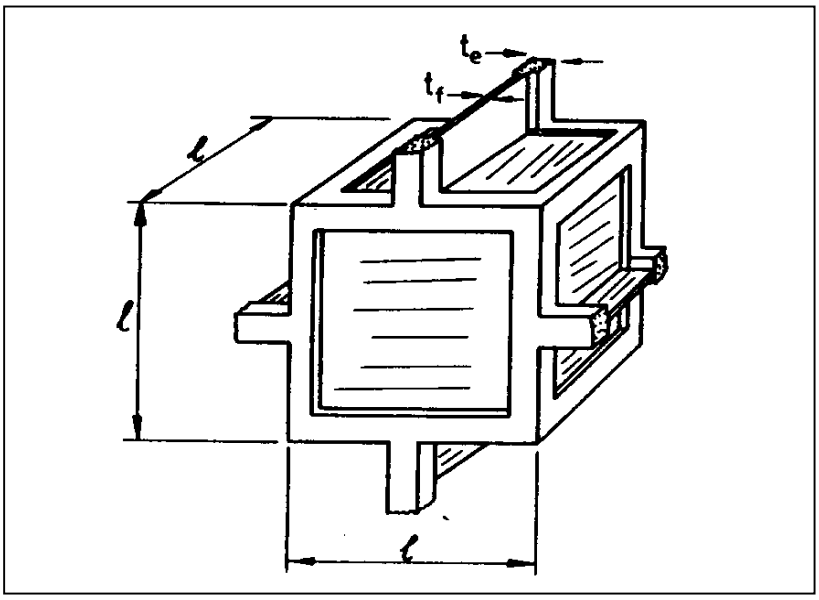


Figura 7.1.8. Geometría de las celdas cerradas en el modelo de Gibson y Ahsby

Uno de los resultados fundamentales es el cálculo del módulo de elasticidad de un material celular en términos de los siguientes parámetros: densidad relativa (ρ/ρ_s), fracción de material en las aristas de las celdas (f_s), coeficiente de Poisson (ν), módulo de elasticidad del material que forma las paredes de las celdas (E_s) y presión del gas en el interior de las celdas (p_0).

$$E^1 = C\,E_s\left\{f_s^2\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 + (1-f_s)\frac{\rho}{\rho_s} + \frac{p_0(1-2\nu)}{(1-\rho/\rho_s)}\right\} \qquad (7.1.2)$$

Donde en esta expresión C es una constante global que va a da cuenta de las posibles variaciones en el módulo debido a variaciones en la geometría de las celdas.

Cada uno de los tres términos que aparecen en la ecuación anterior se asocia uno de los mecanismos previamente citados. Con el fin de comprender mejor nuestros resultados experimentales es interesante evaluar los valores predichos por el modelo así como el peso relativo de cada término en el valor final del módulo de elasticidad.

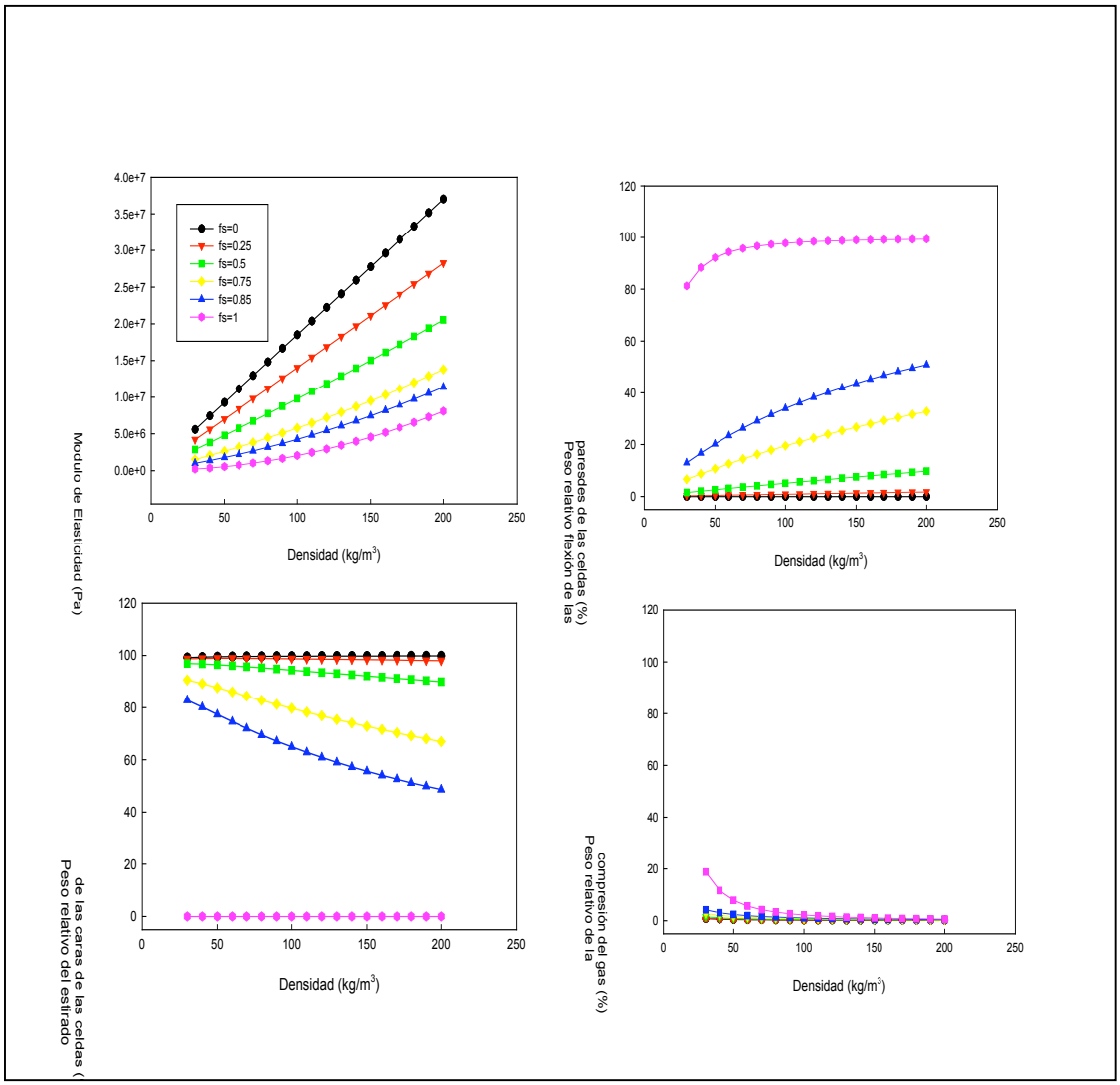


Figura 7.1.9. Contribución relativa de cada mecanismo de deformación en el módulo de elasticidad (modelo de Gibson y Ahsby)

Para ello utilizamos datos numéricos relacionados con nuestros materiales: f_s=0, fs=0.25, f_s=0.5, f_s=0.75, f_s=0.85 y f_s=1, ρ_s=920 kg/m^3, E_s= 170 MPa, ν=0.30, C=1, y p_0=101 KPa.

La figura 7.1.9 muestra que las predicciones teóricas dan cuenta del incremento del módulo de elasticidad con la densidad y predicen, para un valor constante de la densidad, un amplio abanico de valores dependiendo del valor de f_s.

Los materiales con mayor módulo son aquellos para los que f_s es próximo a cero, es decir materiales en los que el polímero se reparte uniformemente en las paredes y aristas de las celdas; además para este tipo de espumas las predicciones del modelo

anterior indican que el módulo de elasticidad crece linealmente con la densidad, siendo el mecanismo de deformación que más peso tiene el estirado de las paredes de las celdas.

En cambio, los materiales con f_s próximo a uno tienen un comportamiento similar al de las espumas de celda abierta, ya que la mayor parte del polímero se encuentra concentrado en las aristas de dichas celdas y es la flexión de las mismas el principal mecanismo de deformación. Esto incluye un menor módulo de elasticidad que el de materiales de menor valor de f_s, y un comportamiento cuadrático con la densidad.

Materiales con valores intermedios de f_s, presentan comportamientos intermedios entre los dos límites anteriores, pudiendo ajustarse la evolución de E con ρ mediante una ley potencial, con un exponente que debería estar comprendido ente uno y dos[1,9].

$$E=a\rho^n \qquad (7.1.3)$$

Por otro lado y para cualquier valor de f_s la contribución relativa de la compresión del gas al módulo de elasticidad del material es muy pequeña. (menor del 10%).

Por último, el modelo anterior no establece ningún tipo de dependencia con parámetros relacionados con la estructura celular, como por ejemplo, el tamaño y forma de las celdas, dejando dicha dependencia en términos de una constante C.

Es interesante citar en este punto que el modelo anterior, a pesar de su sencillez, ha sido utilizado en los últimos años[22,23], para la predicción e interpretación de las propiedades mecánicas de diferentes materiales celulares. Incluso las expresiones de dicho modelo se han empleado para estimar el valor de f_s en algunos sistemas celulares[23]. A pesar de este éxito relativo no debemos olvidar, por otra parte, que se están despreciando efectos como el hecho de que la geometría real de un material celular es mucho más compleja que el simple conjunto de cubos[4], base del modelo de GA, y los posibles efectos cooperativos que puedan estar sucediendo entre diferentes celdas, es decir como la deformación de una celda afecta a las vecinas[4]. Hasta la fecha no se ha encontrado un modelo único y coherente que permita predecir las propiedades mecánicas de estos materiales, y las tendencias actuales buscan la ayuda de la simulación por ordenador para tratar de avanzar en este punto.

Por otro lado es claro el interés de disponer de ecuaciones sencillas que estimen, aunque sea de manera aproximada, el comportamiento de estos materiales en el diseño de productos reales.

b) Resultados experimentales.

La propiedad física característica de la zona lineal es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación, que para el primer ciclo coincide con el módulo de elasticidad de la espuma.

En la figura 7.1.10 presentamos los datos del módulo de elasticidad (E^1) para un conjunto de las muestras estudiadas.

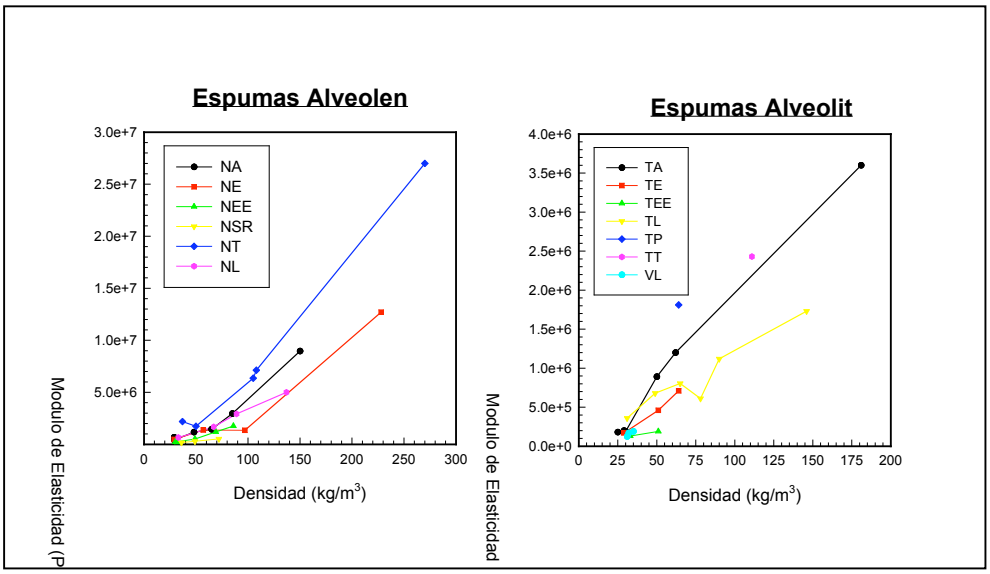


Figura 7.1.10. Módulo de elasticidad de las espumas Alveolen (N) y Alveolit (T).

Los principales resultados que obtenemos de la figura anterior son:

• En primer lugar se observa como para muestras de un mismo tipo (misma composición química y misma densidad) el módulo de elasticidad crece claramente cuando crece la densidad de la espuma.

• Se observan además diferencias entre los módulos de elasticidad de muestras basadas en diferentes composiciones químicas. Las tendencias observadas para materiales de densidades similares y espumadas utilizando el mismo proceso son:

Muestras N: E^1 (NT)> E^1 (NA)≈ E^1 (NLB)> E^1 (NE)> E^1 (NEE)> E^1 (NSR)

Muestras T: E^1 (TP)≈E^1 (TT)> E^1 (TA)> E^1 (TL)> E^1 (TE)≈ E^1 (VL)>E^1(TEE)

• Por último, si comparamos el módulo de elasticidad de muestras T y N con el mismo tipo de composición química y misma densidad, encontramos otro resultado interesante: las muestras N son más rígidas que las T.

$E^1(N)>E^1(T)$

En la figura 7.1.11 se han representado dos ejemplos: muestras NA comparadas con las muestras TA y muestras NL comparadas con las muestras TL donde se puede comprobar la afirmación anterior.

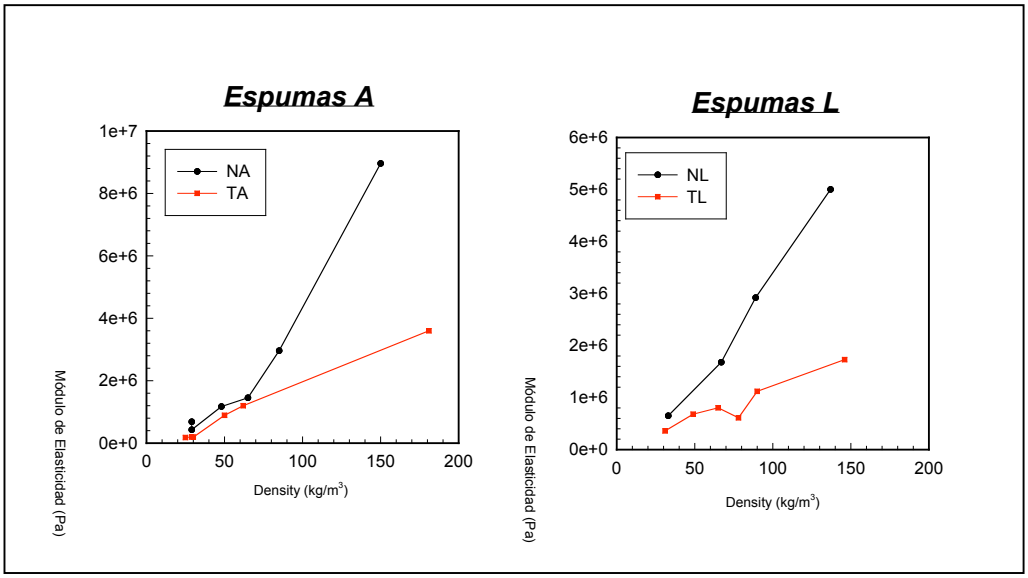


Figura 7.1.11. Diferencia entre los módulos de elasticidad de muestras T y muestras N.

Consideremos a continuación las posibles razones estructurales que justifican los resultados anteriores.

Recordemos que en este rango de deformaciones los mecanismos que controlan el comportamiento del material eran la flexión de las aristas de las celdas, el estirado de las paredes de las celdas y la compresión del gas en el interior de las celdas. Si el gas en el interior del material está a presión atmosférica, en el rango de deformaciones considerado (muy bajas deformaciones), la contribución de dicho término al módulo de elasticidad del material va a ser muy pequeña. En esta situación la resistencia de las elementos de la estructura celular a ser flexionados y estirados van a ser los mecanismos fundamentales responsables de la resistencia mecánica del material[24]. Naturalmente estas dos resistencias dependen del tamaño de las celdas y de sus paredes, por ejemplo la resistencia de una barra de longitud l y espesor t a ser deformada en flexión depende del cociente t/l elevado a la cuarta potencia[15]. Así pues, el hecho de que el módulo de elasticidad del material se incremente con la densidad está asociado a que las dimensiones de las celdas y de sus paredes, y consecuentemente la resistencia de éstas a ser deformadas, cambia con la densidad.

De acuerdo con las ideas expuestas anteriormente resulta interesante caracterizar el comportamiento de cada tipo de material mediante el ajuste de tipo exponencial considerado previamente (ecuación 7.1.3). En la tabla 7.1.II presentamos los datos de dichos ajustes para algunos de los materiales (aquellos para los cuales tuvimos un número suficiente de muestras para hacer dicho ajuste).

Tipo de muestra	a (10^5 Pa)	n
NA	6.193e-3	1.905
TA	6.603e-2	1.209
NL	4.733e-2	1.417
TL	1.667e-1	0.923
NT	6.567e-2	1.486
NE	5.466e-4	2.275
NEE	1.265e-3	2.142

Tabla 7.1.II. Ajuste del comportamiento del módulo de elasticidad a una ley de tipo potencial

Los resultados de la tabla indican que el exponente de la ecuación anterior para las muestras N es mayor que dicho exponente para las muestras T. Por otro lado resulta interesante destacar que los ajustes anteriores no pueden extrapolarse hasta la densidad del polímero base, puesto que predicen valores incorrectos. Esto simplemente es un reflejo de que los mecanismos de deformación que controlan el comportamiento de nuestros materiales, son muy diferentes de los que controlan el de los materiales celulares con bajo contenido de gas (materiales porosos) o el del material sólido.

El razonamiento anterior, referente a que la resistencia mecánica del material está controlada por la propia resistencia de los elementos que lo forman, también explica el que materiales basados en diferentes composiciones químicas tengan diferentes módulos de elasticidad, lo que se debe a la diferente resistencia intrínseca de las paredes de las celdas a ser deformadas. Si consideramos las muestras basadas en los diferentes tipos de polietilenos y copolímeros de etileno y acetato de vinilo, realizadas a partir del mismo tipo de proceso, podemos correlacionar el módulo a diferentes densidades con la cristalinidad del material que forma la espuma. En la figura 7.1.12 se ha representado un ejemplo de dicha correlación para las muestras N. El módulo crece de manera aproximadamente lineal con la cristalinidad del material base, siendo la pendiente del ajuste lineal mayor para las muestras más densas.

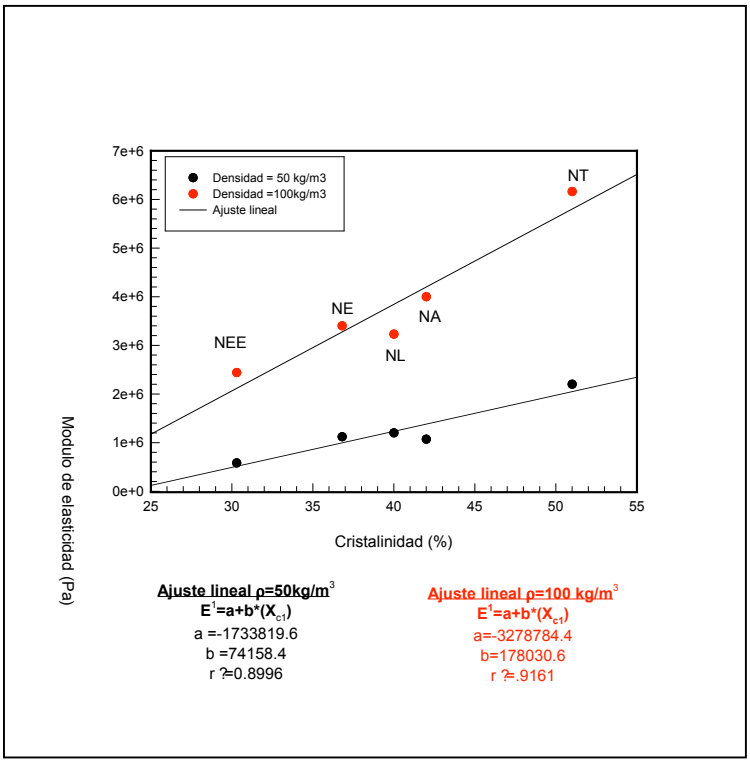


Figura 7.1.12. Módulo de elasticidad en función de la cristalinidad para muestras Alveolen de la misma densidad.. Los datos numéricos del módulo, para ambas densidades, se obtuvieron a través de ajustes potenciales de la dependencia del módulo con la densidad (tabla 7.I.II), y las cristalinidades son las que se corresponden con cada tipo de material (tabla 5.2.III).

El último resultado que tenemos que explicar son las razones estructurales por las que las muestras N presentan un módulo de elasticidad superior al de las muestras T. Al igual que en los resultados de conductividad térmica y expansión térmica debemos considerar dos posibles contribuciones, por una parte las diferencias ya comentadas acerca del polímero base, y por otra las relacionadas con la diferente estructura celular de ambos tipos de materiales.

Una manera de eliminar las posibles dependencias relacionadas con los polímeros base de cada espuma es utilizar, como magnitudes características del material, su módulo relativo (E/E_s) y densidad relativa (ρ/ρ_s)[7]. En la tabla 7.1.III mostramos los datos numéricos aproximados de las densidades y módulos de elasticidad de cada tipo de

material. A partir de ellos se han calculado los módulos relativos y densidades relativas de cada tipo de espuma.

Tipo de espuma	ρ_s (kg/m^3)	E_s (MPa)
NA	923	200
TA	922	170
NL	921	180
TL	921	165
NE	924	155
TE	928	125
NEE	925	50
TEE	925	50
NT	935	470
TT	936	500

Tabla 7.1.III. Módulos de elasticidad y densidades aproximadas de los polímeros base utilizados en el espumado de cada tipo de material. Datos suministrados por Sekisui Alveo BV.

Como se observa en la figura 7.1.13, los datos del módulo relativo frente a la densidad relativa muestran similares tendencias a las observadas en la figura 7.1.12 a través de las que establecíamos, en primer lugar, que las muestras N presentan mayores valores del módulo que las T, y en segundo término, que la evolución con la densidad del comportamiento de las muestras N era más rápida que el de las muestras T. El que estas tendencias se sigan observando cuando lo que consideramos es la evolución del módulo relativo, es una primera prueba de que parte de las diferencias entre el comportamiento de muestras N y T se debe a la diferente estructura celular de ambos tipos de materiales. Recordemos que las diferencias entre las estructuras celulares de muestras T y N estaban principalmente relacionadas con el distintos tamaño de celda, fracciones de sólido en las paredes de las celdas, coeficientes de anisotropía y tamaño de las paredes de las celdas.

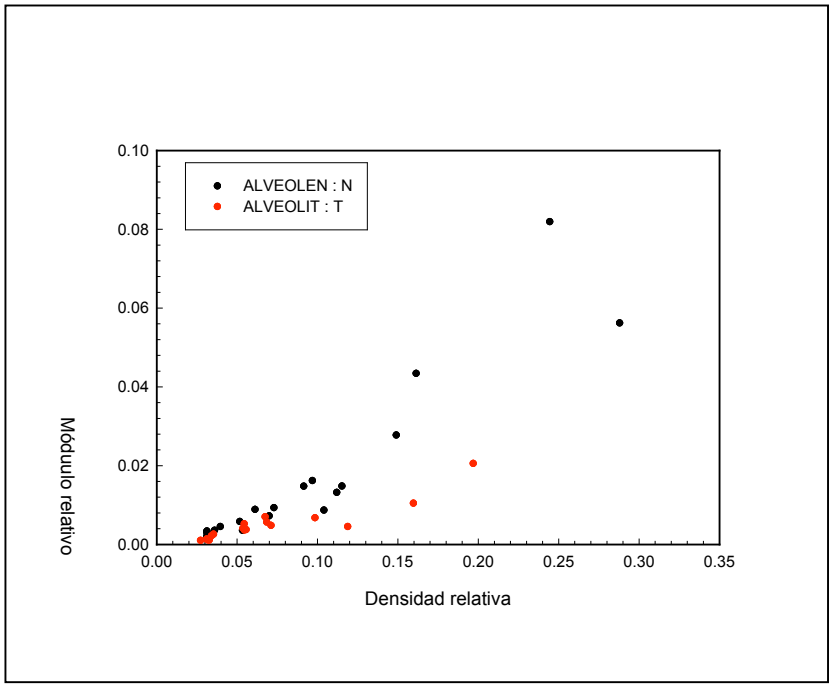


Figura 7.1.13. Módulo relativo en función de la densidad relativa para muestras Alveolen y Alveolit

Analicemos los posibles efectos que cada una de las diferencias microestructurales anteriores podrían tener en el módulo de elasticidad de nuestros materiales.

Hemos visto, en el apartado 5.3, que los valores aproximados para f_s de las muestras N y T eran 0.5 y 0.4 respectivamente; esto según lo escrito anteriormente implicaría que, a igualdad de otras magnitudes, el módulo de las muestras T debería ser mayor que el de las N, lo que no sucede. Además si obtenemos valores de f_s partiendo del modelo GA con C=1, tenemos que el valor obtenido para las muestras N (≈0.9) es muy superior al medido experimentalmente y no podemos obtener ningún valor para las muestras T pues éstas no pueden ajustarse mediante el modelo anterior; los valores del módulo predichos por el modelo son, para cualquier valor de f_s, superiores a los medidos experimentalmente.

Ahora bien, recordemos que la constante global C, se introducía para dar cuenta de los posibles efectos de la estructura celular. Podemos ajustar nuestros datos experimentales a dicha ecuación, considerando como parámetros de ajuste f_s y C. Si hacemos esto para tres rangos de densidades obtenemos los valores de la tabla 7.1.IV.

Rango de densidades	C(N)	f_s (N)	C(T)	f_s (T)
Todo el rango	0.72	0.85	0.30	0.83
ρ/ρ_s <0.2	1.34	0.99	0.30	0.83
ρ/ρ_s<0.1	1.32	0.97	0.28	0.75

Tabla 7.1.IV. Ajuste de nuestros resultados experimentales al modelo de Gibson y Ahsby (GA).

En todos los casos C es muy superior para las muestras N que para las T, y el valor de f_s si bien es claramente mayor que los predichos experimentalmente es ligeramente mayor para las muestras N que para las T. Por otro lado un resultado importante muestra que el comportamiento para densidades relativas menores de 0.1 (92kg/m^3) se mantiene cuando se aumenta dicha densidad relativa hasta valores de 0.2 (180 kg/m^3); el comportamiento, por encima de ese valor, no es demasiado fiable para las muestras N pues solo tenemos dos valores del módulo de elasticidad por encima de dichas densidades. El que los ajustes sean similares para diferentes rangos de densidades nos está indicando que los mecanismos de deformación son equivalentes para todos los materiales estudiados, y que la microestructura de las celdas es también similar. Además el que la constante C sea claramente superior para las muestras N que para las T es una segunda prueba de que la diferente estructura celular de las espumas es una de las causas que justifica los diferentes módulos de elasticidad.

Por otra parte, este resultado macroscópico concuerda perfectamente con los resultados microscópicos que daban un valor aproximadamente constante de f_s con la densidad. No obstante debemos añadir que no parece posible obtener un valor exacto de f_s mediante el modelo anterior, al menos para las espumas estudiadas.

Otros autores han demostrado previamente[15,24], tanto teórica como experimentalmente, que el módulo de elasticidad apenas depende del tamaño de celda, por lo que creemos que ésta tampoco va a ser la razón fundamental que explique nuestros resultados experimentales.

En nuestra opinión, la explicación de nuestros resultados a bajas deformaciones pasa por considerar el posible efecto que la forma y el espesor de las paredes de las celdas pueden tener sobre la resistencia mecánica del material.

Por una parte, parece razonable admitir que una celda alargada en la dirección perpendicular a la de aplicación de los esfuerzos tenga una resistencia mecánica menor que una celda alargada en la dirección paralela a dicho esfuerzo. Esto se puede comprobar fácilmente sin más que estudiar, para nuestros materiales, la respuesta mecánica en las tres direcciones principales. En la figura 7.1.14 vemos que el módulo de elasticidad es mayor cuando el esfuerzo se realiza en la dirección paralela a la de mayor dimensión de las celdas[25,26,27]. Este hecho podría ser una primera fuente para el diferente módulo de elasticidad de las muestras N y T, ya que las primeras tienen celdas menos alargadas y en consecuencia más resistentes en la dirección perpendicular de aplicación de los esfuerzos.

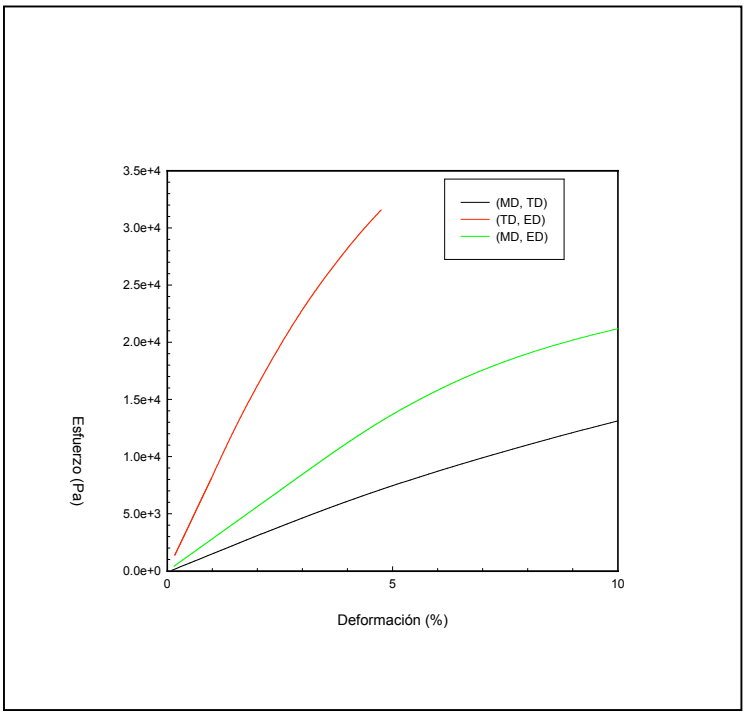


Figura 7.1.14. Curvas esfuerzo-deformación de la espuma TA3005 obtenidas desde diferentes direcciones. La nomenclatura utilizada para describir las direcciones es la misma utilizada para las experiencias de WAXD. (figura 4.4)

Por otra parte una magnitud fundamental que controla la resistencia de las caras de las celdas a ser deformadas es el cociente entre su espesor (t) y su longitud (l)[15]. Ya demostrábamos en el apartado 5.3 que el cociente t/l crecía con la densidad, tanto para las muestras N como para las T, siendo este incremento mayor para las N. De hecho el

cociente t/l era muy similar para muestras T y N a bajas ρ, aumentando la diferencias ente unos y otros materiales a medida que crecía la densidad. Este resultado podría ser, una de las contribuciones que justificarían porque la diferencia entre los módulos de muestras N y T se incrementa con la densidad.

Finalmente, y aunque hayamos discutido las diferencias vinculadas a efectos relacionados con la estructura celular, no se deben olvidar que debe existir una contribución asociada a diferencias relacionadas con los diferentes polímeros base utilizados en la fabricación de las muestras N y T.

7.1.2.3. Esfuerzo de colapso y zona tras colapso.

Hemos visto que a bajas deformaciones la respuesta del material estaba controlada, principalmente, por mecanismos relacionados con la deformación de la estructura celular, sin que la compresión del gas en el interior de los poros tuviera un efecto importante. Este hecho cambia cuando las deformaciones son mayores (por encima de la deformación de colapso), debido a dos razones: por un lado la estructura celular ha colapsado, por lo que es menos resistente a las deformaciones, por otro el aumento de la deformación comprime el gas en el interior de las celdas, que comienza a tener un efecto considerable en la respuesta del material.

En las condiciones de nuestros ensayos, escala de tiempos del orden del minuto, se ha comprobado que no existe difusión del gas en el material y que el experimento se realiza bajo condiciones isotermas, debido a que el gas está en contacto con el polímero que tiene una mucho mayor capacidad térmica que el gas[21,28]. Bajo estas condiciones el gas en las celdas, supuesto ideal, verificaría la ley de Boyle, a partir de la cual se puede demostrar que la presión del gas p en una espuma de densidad ρ, coeficiente de Poisson ν, y deformada en compresión una cantidad ε, viene dada por:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1 - \rho/\rho_s}{(1-\varepsilon)(1+\nu\varepsilon)^2 - \rho/\rho_s} - 1 \qquad (7.1.4)$$

Donde p_0 es la presión del gas en la espuma sin deformar, y ρ_s es la densidad del polímero base. El esfuerzo σ que se debe aplicar en los límites superior e inferior del material es $p-p_a$ donde p_a es la presión atmosférica (101 kPa). Suponiendo que la presión inicial en las celdas es igual a la presión atmosférica, p_a, y que la estructura polimérica colapsa a un esfuerzo constante σ_c (esfuerzo de colapso), el esfuerzo en compresión vendrá dado por:

$$\sigma = \sigma_c + p_a \left(\frac{1 - \rho/\rho_s}{(1-\varepsilon)(1+\nu\varepsilon)^2 - \rho/\rho_s} \right) - p_a \qquad (7.1.5)$$

Si esta relación se cumple una representación del esfuerzo en función de $\varepsilon/(1-\varepsilon-\rho/\rho_s)$, daría una línea recta con pendiente inicial p_a $(1-2\nu)$, donde a la variable $\varepsilon/(1-\varepsilon-\rho/\rho_s)$ se la denomina deformación volumétrica del gas y p_a $(1-2\nu)$ se puede considerar como una presión efectiva del gas en las celdas.

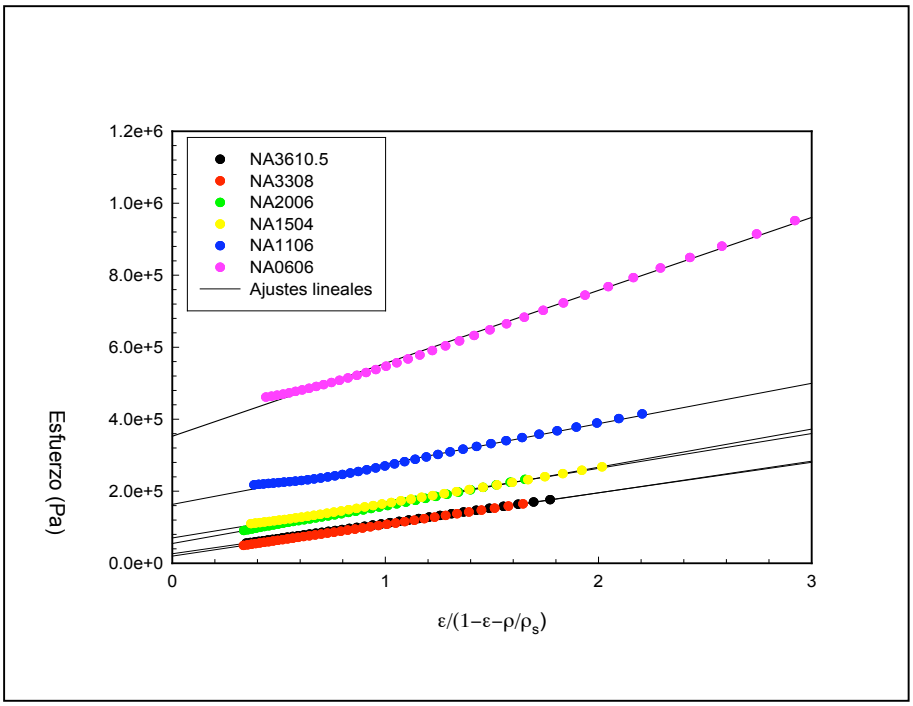


Figura 7.1.15. Ejemplo de los ajustes lineales en la zona tras colapso para los datos experimentales del esfuerzo frente a la deformación volumétrica del gas. Muestras NA.

En la figura 7.1.15, y a modo de ejemplo, se presentan los resultados experimentales y los ajustes correspondientes para algunas de las muestras estudiadas (NA). Es evidente que el comportamiento experimental es lineal y que por ello el modelo anterior lo podemos utilizar para caracterizar nuestros materiales. Estos ajustes se realizaron para valores de las deformaciones entre un 20 y un 50%, que se encuentran dentro de la zona de colapso de estas espumas

La ordenada en el origen σ_c, da cuenta del esfuerzo necesario para colapsar la estructura celular, mientras que la pendiente da cuenta de la presión efectiva del gas en las celdas, así como del coeficiente de Poisson del material a elevadas deformaciones.

Es importante destacar que la mayor parte de nuestros materiales presentan un colapso de tipo elástico, que se refleja en que no existe un pico de fluencia en la curva de esfuerzo-deformación. Sólo alguno de ellos, los basados en materiales rígidos y de mayor densidad, presentan un colapso de tipo plástico (espumas NA0606, NT0405, NE0405 y NLA0705.5). En este sentido es importante citar que para un conjunto de espumas poliméricas de diferentes densidades, basadas en el mismo polímero rígido, existe una densidad de transición por debajo de la cual el colapso de la estructura celular es elástico y por encima del cual es plástico[22]. Este es debido a que a bajas densidades el colapso elástico puede preceder al plástico. Este comportamiento lo tienen nuestras espumas, puesto que por ejemplo las muestras NA de densidades menores de aproximadamente 85 kg/m^3 tienen un colapso de tipo elástico. Mientras que las espumas con densidades en el entorno de 150 kg/m^3 presentan un colapso de tipo plástico. Es decir, este tipo de materiales presentarán una densidad de transición entre 85 y 150 kg/m^3. Similares resultados se encuentran para las muestras NT, NE y NL.

Los valores del esfuerzo de colapso para algunas de las muestras estudiadas se representan como función de la densidad en la figura 7.1.16. Los resultados fundamentales que podemos establecer son:

- El esfuerzo de colapso aumenta con la densidad

- Las tendencias observadas como función de la composición química son las mismas que obtuvimos al estudiar el módulo de elasticidad.

• El esfuerzo de colapso es mayor para las muestras N que para las T, y la evolución con la densidad de dicho esfuerzo es más rápida para las muestras N.

Por lo tanto el esfuerzo de colapso tiene el mismo comportamiento cualitativo que el módulo de elasticidad, lo que no debe sorprendernos ya que está propiedad, en el caso de que tengamos un colapso de tipo elástico, está controlada por la resistencia de las paredes de las celdas al alabeo, que tiene el mismo tipo de comportamiento que la resistencia a la flexión o al estirado. Por esta razón, el mismo tipo de razonamientos que justificaban el comportamiento del módulo de elasticidad justifican el del esfuerzo de colapso.

El comportamiento con la densidad relativa del esfuerzo de colapso normalizado por el módulo de elasticidad de la matriz polímerica, puede ajustarse a una ley de tipo potencial, $\frac{\sigma_c}{E_s} = a\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^n$. En la tabla 7.1.IV se muestran las constantes de dicho ajuste para muestras N y T.

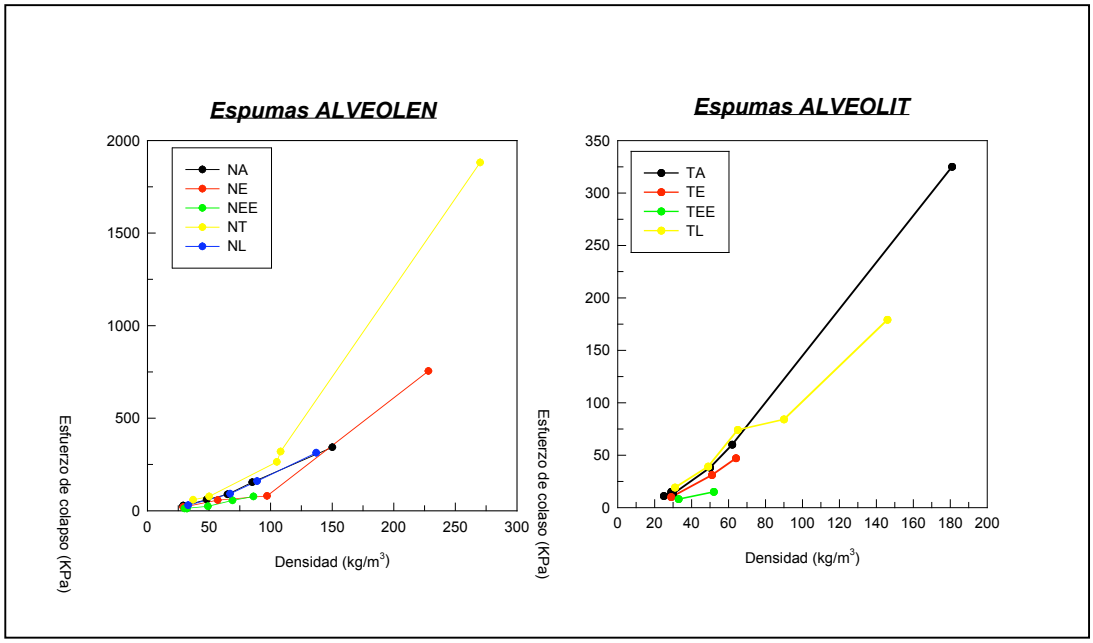


Figura 7.1.16. Esfuerzo de colapso en función de la densidad para las muestras Alveolit y Alveolen.

Tipo de material	a (10^3Pa)	n
N	6,339e-2	1.926
T	2.395e-2	1.596

Tabla 7.1.IV. Ajustes para el esfuerzo de colapso normalizado por el módulo de elasticidad del polímero base en función de la densidad.

Un resultado interesante surge de comparar el comportamiento de muestras NA y TA a diferentes niveles de deformación. Si consideramos las diferencias entre las muestras NA y TA a tres niveles de deformación diferentes, bajas deformaciones (módulo de elasticidad), deformaciones medias (esfuerzo de colapso), y altas deformaciones (60%), observamos que las diferencias decrecen cuanto mayor es el valor de deformación; así pasamos de valor medio de las diferencias del 49% a bajas deformaciones, a un valor del 31% a medias deformaciones y a un diferencia del 17% a altas deformaciones. Este resultado está de acuerdo con nuestros razonamientos anteriores puesto que cuanto mayor es la deformación la contribución del gas a la respuesta del material es mayor; por ello las diferencias entre muestras N y T, que estaban asociadas a la diferentes resistencia de los elementos que constituyen la estructura celular, tienen menos peso en la respuesta global de la espuma.

El otro parámetro de interés que debemos considerar en este apartado, es la presión efectiva del gas en las paredes de las celdas, $p_a(1-2\nu)$. Dicha magnitud se representa como función de la densidad, para algunos de los materiales estudiados, en la figura 7.1.17.

A bajas densidades, menores de aproximadamente 100kg/m^3, el valor de la presión efectiva del gas en el interior de las celdas es menor que el valor de la presión atmosférica. Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta que los valores obtenidos en los ajustes eran iguales a $p_a(1-2\nu)$, por lo que un valor no nulo del coeficiente de Poisson podría justificar el bajo valor de las pendientes anteriores. A pesar de que en algunos estudios se ha supuesto que el coeficiente de Poisson de este tipo de materiales a altas deformaciones era nulo[29], durante nuestra experimentación se observó que las espumas de baja densidad se expandían en la dirección perpendicular a la de aplicación de

los esfuerzos, lo que se ve confirmado por los resultados de los ajustes anteriores que dan lugar a un coeficiente de Poisson no nulo.

A partir de las pendientes de los ajustes y del valor de la presión atmosférica p_a =101 Kpa se puede estimar, para las espumas de baja densidad, el valor de ν a altas deformaciones. Los valores obtenidos están comprendidos entre 0.10 y 0.16, en el rango de los encontrados en la bibliografía para materiales de celda cerrada basados en poliolefinas[21,28].

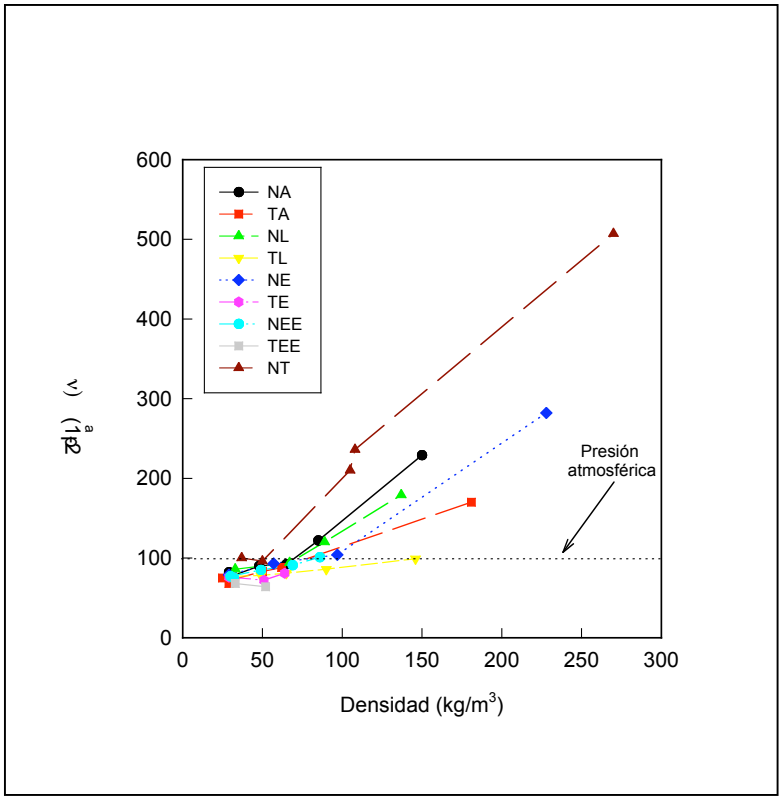


Figura 7.1.17. Presión efectiva del gas en las celdas como función de la densidad

Por otro lado, para mayores deformaciones (>100kg/m^3) las presiones efectivas del gas son mucho mayores del valor esperado asociado a la presión atmosférica; esto se explica teniendo en cuenta que para los materiales más densos la zona de la curva tras colapso no solo está controlada por la presión del gas en las celdas sino que además cuando la densidad crece las caras de las celdas también están soportando cierta carga. El hecho de que este resultado se deba al polímero base se ve apoyado porque los valores de

la presión efectiva del gas en los poros son mayores cuanto más rígido es el polímero base que forma la espuma.

7.1.2.4. Densificación.

Cuando las deformaciones son suficientemente altas, las paredes superiores e inferiores de las celdas comienzan a tocarse, con lo que empieza a deformarse el material polimérico que forma dichas paredes. Mencionamos anteriormente que este efecto lleva a lo que se denomina densificación de la espuma. No existe una manera única de definir la deformación a la que comienza la densificación, puesto que se pueden seguir varios criterios. Nosotros hemos utilizado el siguiente: la deformación de densificación ε_D es el valor de la deformación para la cual la primera derivada de la curva esfuerzo-deformación (con la deformación expresada en tanto por uno) alcanza un valor de 2 10^6 Pa.

En la figura 7.1.18 presentamos los resultados para los valores de la deformación de densificación como función de la densidad de las espumas. Se observa como dicha deformación de densificación decrece cuando la densidad aumenta, tal y como ya habíamos comentado en un apartado anterior de este mismo capítulo.

La evolución con la densidad es ligeramente diferente para cada tipo de material siendo la pendiente de un ajuste lineal ε_D frente a ρ ligeramente mayor en valor absoluto para las espumas basadas en polímeros más rígidos.

A modo de ejemplo los ajustes lineales para las muestras TA y NA son:

$$\varepsilon_D = 86 - 0.223\rho \quad r^2 = 0.996 \;\; Espumas\, NA$$
$$\varepsilon_D = 90 - 0.212\rho \quad r^2 = 0.996 \;\; Espumas\, TA$$

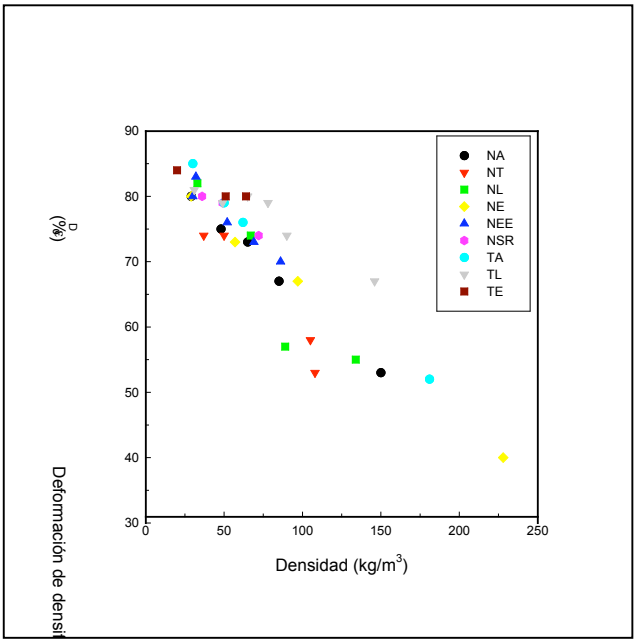


Figura 7.1.18. Deformación de densificación como función de la densidad para algunas de las espumas estudiadas

7.1.2.5. Comportamiento en los siguientes ciclos.

Deformación residual, nr^5.

El comportamiento de la deformación residual en el quinto ciclo, nr^5, se presenta en la figura 7.1.19 para el conjunto de las muestras estudiadas. Se pueden establecer los siguientes resultados.

• La deformación residual crece cuando la densidad aumenta.

• Si comparamos muestras de la misma densidad y manufacturadas con el mismo tipo de proceso, obtenemos las siguientes tendencias.

nr^5 (NT)> nr^5 (NA)≈ nr^5 (NL)> nr^5 (NE)> nr^5 (NEE)> nr^5 (NSR)

nr^5 (TT)> nr^5 (TP)> nr^5 (TA)≈ nr^5 (TL)> nr^5 (VL)> nr^5 (TE)> nr^5 (TEE)

que son las mismas observadas en el comportamiento del módulo de elasticidad.

• Las muestras T presentan menores valores de la deformación residual que las N; es decir tras los esfuerzos mecánicos realizados durante nuestros experimentos las muestras T se recuperan mejor que las N (figura 7.1.20).

nr^5(N)> nr^5 (T)

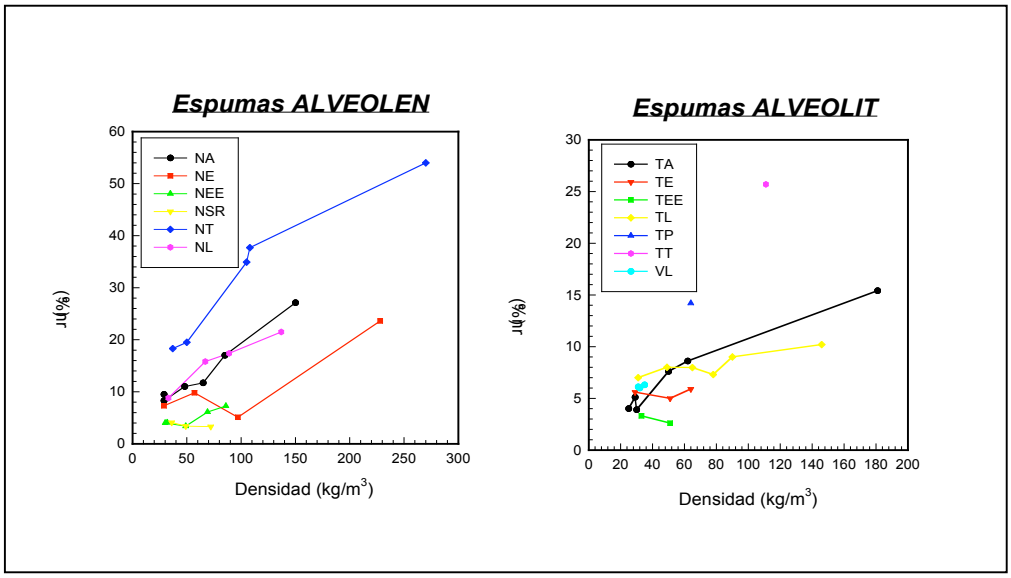


Figura 7.1.19. Deformación residual de las muestras Alveolen y Alveolit

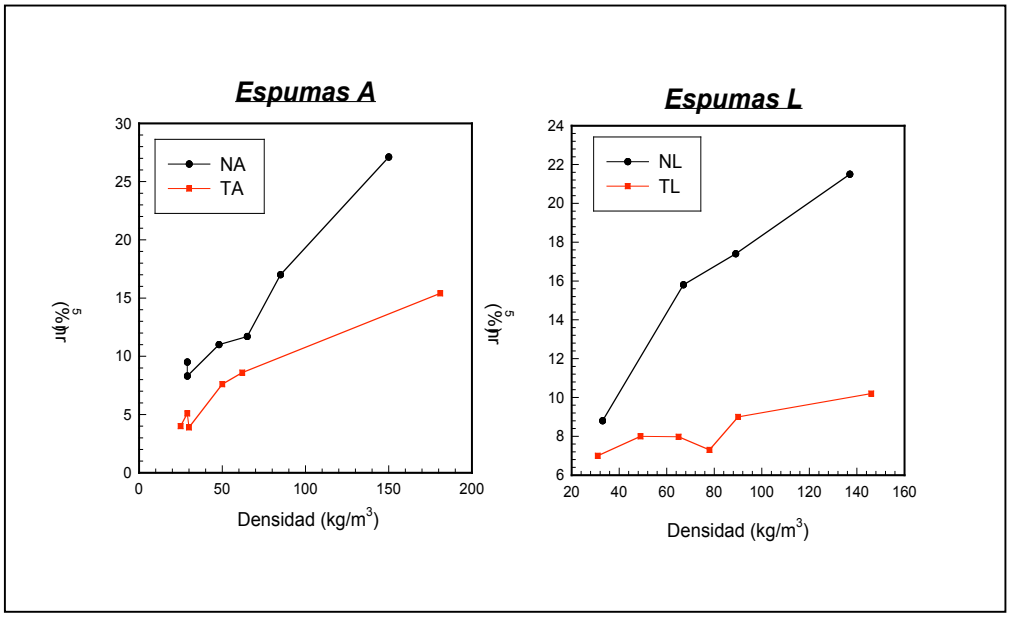


Figura 7.1.20. Diferencia entre las deformaciones residuales de muestras N y T

Vemos que las tendencias obtenidas son las mismas que las observadas para el módulo de elasticidad, lo que parece indicar que los mecanismos que controlan la recuperación de estos productos están relacionados con los citados en los apartados anteriores.

Las fuerzas que podrían influir en la recuperación de estos materiales estarían relacionadas con dos posibles mecanismos. Por una parte, el gas en el interior de las celdas es comprimido durante la carga, y cuando la carga externa cesa dicho gas ejercerá un esfuerzo sobre las paredes de las celdas que tiende a recuperar al material, por otra, las paredes de las celdas tenderán en parte a recuperarse debido a su carácter viscoelástico [30,31].

En términos generales, debemos esperar que ambos mecanismos operen en el tipo de experimentos realizados. La recuperación viscoelástica de las paredes de las celdas va a depender de la naturaleza del polímero base que forma la espuma. Como los experimentos se realizaron en una escala de tiempo del orden del minuto es improbable que haya habido una importante difusión del gas[21,28], lo que hace que el mecanismo de recuperación asociado a la fase gaseosa vaya a jugar también un papel fundamental. Para cada material la recuperación global va a depender de ambos factores.

Las muestras más densas presentan un menor contenido de gas y además unas paredes de celdas más resistentes a la deformación; ésta es la razón por lo que, para estos materiales, el mecanismo de recuperación asociado al gas en el interior de las celdas va a jugar un papel menos importante. Además los materiales más densos tienen una menor deformación de densificación, lo que significa que para el mismo valor de la deformación macroscópica, la paredes y aristas de las celdas están más deformadas y en algunos casos su tipo de colapso es plástico. Éstas serían las razones por la que los materiales más densos presentan una menor capacidad de recuperación.

Por otro lado, el hecho de que las tendencias observadas con la composición química sean las mismas que las observadas para el módulo de elasticidad y esfuerzo de colapso no deben sorprendernos, pues los polímeros más rígidos son los menos elásticos y por lo tanto tienen una menor capacidad de recuperación.

Por último, las diferencias entre muestras T y N, de nuevo debemos interpretarlas como una combinación de los dos efectos ya considerados previamente; por una parte las ligeras diferencias entre los polímeros base utilizados y por otra las diferentes estructuras celulares. En este sentido debido a la menor resistencia mecánica de la estructura celular de las muestras T, el esfuerzo asociado a la recuperación del gas es más efectivo en este tipo de espumas.

Esta discusión la ampliaremos en el apartado dedicado al comportamiento del comportamiento en fluencia y recuperación de estos materiales (apartado 7.2).

Propiedades Mecánicas en el quinto ciclo

Como explicamos en las primeras paginas de este apartado, las propiedades de estos materiales dependen de la historia mecánica a la que son sometidos, y en este sentido es importante conocer cual es la magnitud del cambio en dichas propiedades y de que dependen. Una manera sencilla de evaluar numéricamente dichos cambios es a través del cambio porcentual entre el primer y el quinto ciclo (la ecuación 7.1.6 da cuenta del cambio porcentual del esfuerzo de colapso) de algunas de las magnitudes básicas que caracterizan el comportamiento mecánico de la espuma. Por ejemplo, la pendiente de la parte inicial de la curva esfuerzo-deformación, el esfuerzo de colapso y la deformación de densificación.

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_c^1 - \sigma_c^5}{\sigma_c^1} 100 \qquad (7.16)$$

En las figuras 7.1.21 y 7.1.22 hemos representado, para diferentes tipos de espumas, los cambios en la pendiente de la zona inicial de la curva esfuerzo-deformación y en el esfuerzo de colapso como función de la densidad.

Los resultados para el módulo de elasticidad indican cambios que van desde un 10% hasta un 80%, dependiendo de la densidad, composición química y tipo de procesado. Los resultados que se obtienen para los distintos tipos son coherentes con los expuestos en el apartado anterior respecto a los valores numéricos de la deformación no recuperada. Así, el cambio de las propiedades es más intenso para los materiales más rígidos (NT y TT) y menos intenso para los materiales basados en cauchos (NEE, NSR). En términos generales los materiales menos densos presentan una menor variación (densidades menores de aproximadamente 50 kg/m^3), mientras que dichos cambios se estabilizan para mayores densidades. Cuando lo que comparamos son materiales Alveolen y Alveolit, obtenemos que el cambio de las propiedades de las espumas Alveolit es ligeramente inferior al de las Alveolen. Las razones microestructurales que explican estos

resultados serían análogas a las que explicarían el comportamiento de la deformación no recuperada.

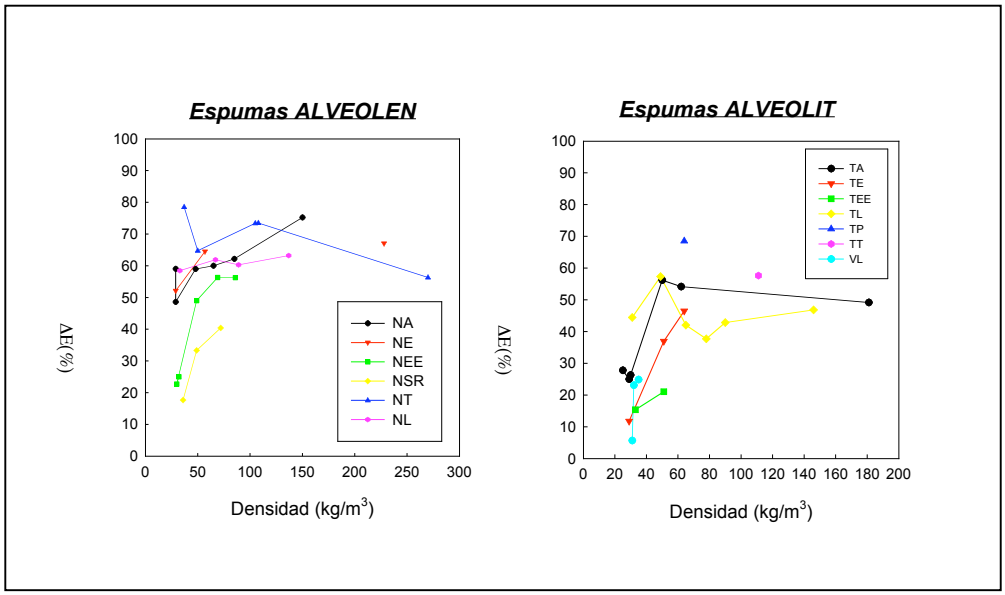


Figura 7.1.21. Cambio porcentual entre el primer y el quinto ciclo de la pendiente de la zona inicial de la curva esfuerzo-deformación como función de la densidad. Espumas Alveolit y Alveolen.

Cuando lo que consideramos es el variación en el esfuerzo de colapso (figura 7.1.22), se obtienen resultados análogos a los anteriores, con la diferencia de que el valor del cambio en el esfuerzo de colapso no depende de la densidad de las espumas. Por último la modificación de los valores de la deformación de densificación es nulo ya que para altas deformaciones el comportamiento de la espuma es el mismo para los diferentes ciclos.

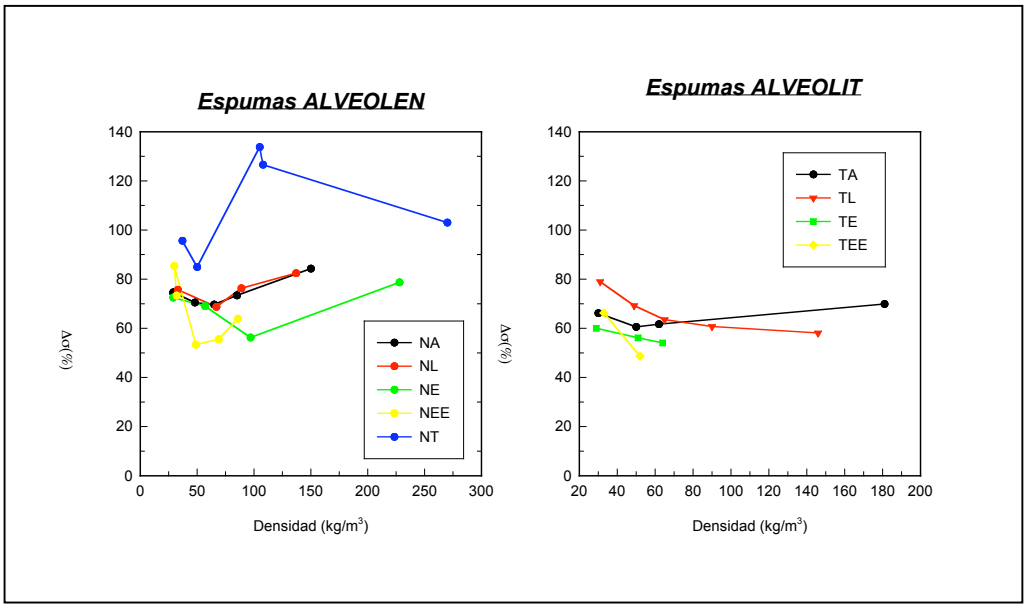


Figura 7.1.22. Cambio porcentual entre el primer y el quinto ciclo del esfuerzo de colapso como función de la densidad. Espumas Alveolit y Alveolen

7.1.2.6. Absorción de energía.

a) Espuma óptima para cada composición química (diagramas de absorción de energía).

En esta sección comparamos la energía absorbida por los diferentes tipos de espumas, utilizando los diagramas de absorción de energía que definíamos en el capitulo dedicado a las técnicas experimentales(capítulo 4). En las tablas 7.1.V y 7.1VI incluimos para cada tipo de material la relación entre la energía W y el esfuerzo σ (W=a+bσ) para la espuma optima y para los ciclos primero y quinto.

Utilizando las tablas anteriores se puede comparar el comportamiento de cada tipo de material para cualquier nivel del esfuerzo aplicado. En las figuras 7.1.23 y 7.1.24 se presentan los datos para dos esfuerzos concretos 4 10^5 y 7 10^5 Pa. Para cada tipo de material y cada esfuerzo incluimos la máxima energía que es posible absorber y la expansión o rango de expansiones de la espuma que tendría ese comportamiento óptimo*.

* Recordemos que la densidad del material se podía estimar dividiendo 1000 entre el grado de expansión.

De dichas figuras y en lo que se refiere a la capacidad de absorción de energía de cada tipo de material se pueden establecer las siguientes conclusiones.

Primer ciclo	Tipo de material	a	b	r^2
ALVEOLEN	NA	-11621	0.371	0.999
	NE	-15509	0.362	0.999
	NEE	-8709	0.334	0.998
	NSR	-4545	0.273	---
	NT	119.7	0.334	0.999
	NL	-11857	0.371	0.999
ALVEOLIT	TA	-8466	0.332	0.999
	TE	-6671	0.306	0.999
	TEE	-4880	0.299	---
	TL	-11635	0.363	0.999

Tabla 7.I.V. Relación entre W y σ para la espuma óptima. Datos para el primer ciclo.

Quinto ciclo	Tipo de material	a	b	r^2
ALVEOLEN	NA	17341	0.124	0.985
	NE	4882	0.187	0.995
	NEE	-5298	0.262	0.999
	NSR	-5167	0.258	---
	NT	34842	0.104	0.999
	NL	6515	0.185	0.997
ALVEOLIT	TA	-1116	0.216	0.997
	TE	-4436	0.248	0.999
	TEE	-4080	0.267	----
	TL	-3072	0.248	0.998

Tabla 7.1.VI. Relación entre W y σ para la espuma óptima. Datos para el quinto ciclo.

b) Efecto de la composición química.

Primer ciclo:

• Las espumas NT son las mejores. El material óptimo, para cada esfuerzo, tiene una menor densidad y absorbe la misma cantidad de energía que las espumas NA o NL.

• Las espumas NA y NL tienen un buen comportamiento, similar al de las espumas NT aunque el material óptimo tiene una densidad mayor.

• Las espumas TL también presentan un buen comportamiento, cercano al de las espumas NA o NL, aunque de nuevo el material óptimo es más denso.

• El resto de materiales absorbe menos energía

• La densidad óptima para cada esfuerzo es menor para los tipos basados en polímero más rígidos.

Quinto ciclo:

•Las espumas con un comportamiento más elástico (TEE, NEE, NSR y TE) absorben más energía que el resto de materiales.

• Las espumas NT y NA tienen un mal comportamiento en el quinto ciclo.

• El comportamiento de las espumas TL y NL es intermedio entre el de las espumas elásticas y el de las espumas más rígidas.

Efecto del proceso de espumado

• En términos generales en el primer ciclo, las espumas N tienen un comportamiento mejor que el de las espumas T, puesto que es posible absorber más energía mediante el uso de un material óptimo menos denso.

• El comportamiento en el quinto ciclo es el opuesto y las espumas T absorben más energía que las N en este ciclo.

c) Otros materiales.

Es interesante comparar el comportamiento anterior con el de materiales fabricados a partir de otros polímeros. Así por ejemplo, hemos comprobado que espumas de densidades similares basadas en otros materiales, como por ejemplo poliestireno o polimetacrilamida[7], absorben más energía que las espumas de poliolefinas en el primer ciclo, pero estos materiales tienen un muy mal comportamiento en los ciclos siguientes. Un ejemplo de lo anterior se muestra en la figura 7.1.25.

Por otro lado otros materiales basados en Poliuretano, EPDM, las espumas Hybrar o las espumas VL presentaron un comportamiento peor que el de las mejores espumas Alveo.

Un resultado interesante se obtiene al comparar el comportamiento de una muestra de PE no entrecruzada con las espumas entrecruzadas de Alveo. Si bien el comportamiento en el primer ciclo es muy similar, el comportamiento en el quinto ciclo de la muestra no entrecruzada es peor, lo que posiblemente se debe a la ruptura de alguna de las celdas durante el primer ciclo de carga.

Los resultados anteriores sugieren ciertas tendencias que podrían utilizarse para mejorar las propiedades de estos materiales y para el tipo de experimentos realizados. En este sentido.

• El comportamiento manifestado en el primer ciclo mejoraría mediante el uso de materiales Alveolen basados en un polietileno de alta densidad al 100%.

• Un buen comportamiento general, tanto en el primer como en ciclos posteriores, podría conseguirse mediante materiales Alveolen o Alveolit basados en un polietileno lineal de baja densidad al 100%.

• Materiales basados en mezclas de un polímero rígido (HDPE) y uno blando (EVA o EPR) podrían mostrar un buen comportamiento general.

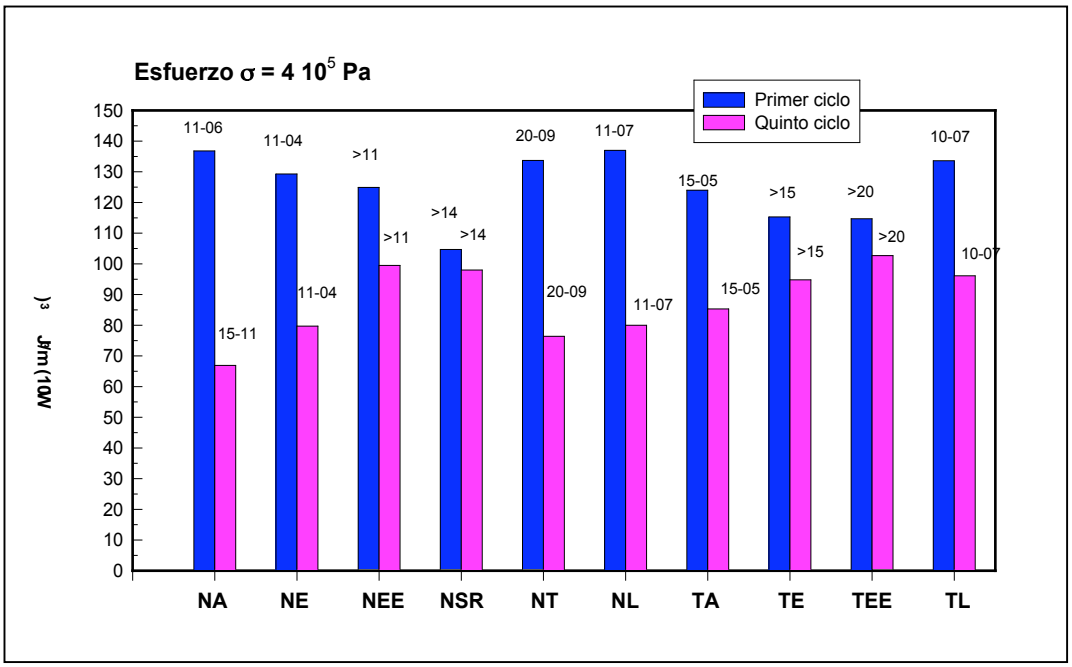


Figura 7.1.23. Energía que absorbe la espuma óptima para cada tipo de material y para un valor del esfuerzo de 4 10^5 Pa.

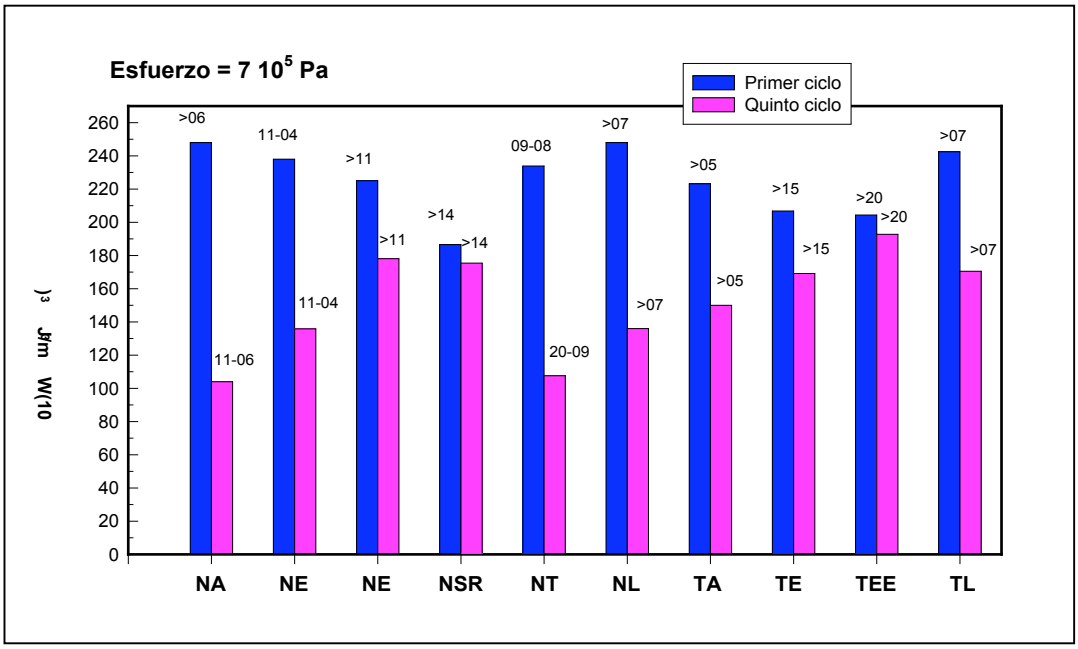


Figura 7.1.24. Energía que absorbe la espuma óptima para cada tipo de material y, para un esfuerzo de 7 10^5 Pa.

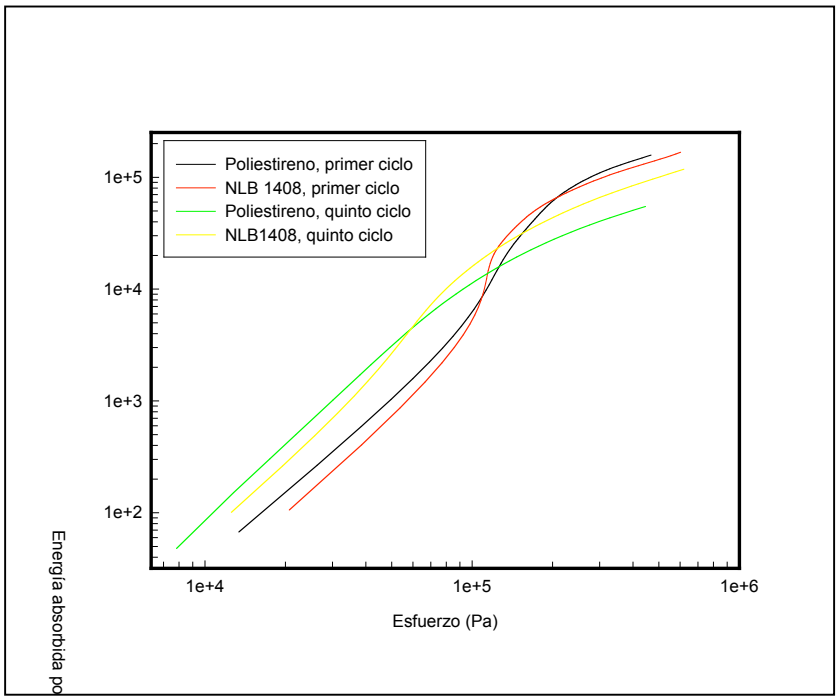


Figura 7.1.25. Energía que absorbe un material poliolefínico frente a la que absorbe una espuma de poliestireno (20 kg/m^3) como función del esfuerzo. Datos para el primer y el quinto ciclo.

7.1.3. RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se ha caracterizado el comportamiento mecánico, a bajas velocidades de deformación, de un conjunto de las espumas objeto de esta investigación en función de las variables externas que condicionan el comportamiento mecánico y en términos de su microestructura.

Un primer hecho a tener en cuenta es el importante efecto de la historia mecánica sobre el comportamiento de este tipo de materiales, que hace que sea necesaria una caracterización donde no sólo se considere los datos durante el primer ciclo de carga.

El comportamiento mecánico de estos materiales depende del nivel de deformación, y en este sentido existen tres zonas diferentes, controladas por diferentes mecanismos de deformación (zona lineal, zona tras colapso, y zona de densificación). Hemos estudiado el comportamiento de estas espumas en cada una de las tres zonas para así identificar los factores que juegan un papel fundamental en cada una ellas.

En la zona lineal hemos comparado nuestros resultados con los de uno de los modelos más ampliamente utilizados en el estudio de los materiales celulares (modelo de

Gibson y Ahsby). Los resultados obtenidos demuestran que es la resistencia de los elementos que forman la estructura celular, así como la forma de dichas celdas, quienes controlan el valor del módulo de elasticidad. Esto justifica el incremento del módulo con la densidad, la dependencia con la composición química y el que las muestras Alveolen sean más rígidas que las Alveolit.

Además, se ha demostrado que en nuestras espumas, dada su anisotropía, es necesario incluir una constante en el modelo de GA. También se ha verificado que mediante el modelo citado no se pueden obtener valores correctos para f_s y por último, que el comportamiento de todas las espumas es el mismo en todo el rango de densidades bajo estudio. Este último resultado sugiere que tanto los mecanismos de deformación como la microestructura de los materiales estudiados son los mismos en el rango de densidades considerado.

El comportamiento en la zona de colapso se puede describir a través de un modelo en el que se supone que la compresión del gas es isoterma y que no existe difusión del gas. A través de dicho modelo se pueden determinar tanto el esfuerzo de colapso como la presión efectiva del gas en las celdas. Para materiales de baja densidad la anterior presión efectiva permite estimar el coeficiente de Poisson de las espumas, mientras que para materiales de alta densidad los valores de la presión efectiva permiten demostrar que parte de la carga que soporta el material proviene de la resistencia de la estructura celular.

El colapso de la estructura celular sigue un comportamiento similar al del módulo de elasticidad, lo que indica que esta magnitud está controlada por los mismos mecanismos que el módulo. Prácticamente todos los materiales presentan un colapso de tipo elástico y sólo los materiales más densos basados en polietilenos presentan colapso plástico.

La contribución del gas al comportamiento mecánico se incrementa cuando aumenta las deformaciones aplicadas, resultado que justifica el que las diferencias entre muestras N y T se reduzcan cuanto mayor es el grado de deformación.

La deformación de densificación decrece con la densidad, lo que se debe al menor contendido de gas en los materiales más densos.

El comportamiento de los materiales en los ciclos siguientes al primero es muy importante y un parámetro clave, relacionado con dicho comportamiento, es la

deformación residual. La capacidad de recuperación de este tipo de materiales está controlada, principalmente, por la capacidad de recuperación de las paredes de las celdas y por la recuperación asociada al gas comprimido en el interior de las mismas. Estos dos mecanismos justifican el incremento de la deformación residual con la densidad, así como su dependencia con la composición química y con el tipo de material (N o T).

Una característica significativa es el cambio de las propiedades entre el primer y el quinto ciclo. Dicho cambio se estabiliza para densidades mayores de 50 kg/m^3 para el módulo de elasticidad y es constante para el esfuerzo de colapso. La dependencia con la composición química y el tipo de material es análoga a la encontrada para la deformación residual.

Por último, mediante los diagramas de absorción de energía, hemos determinado para cada tipo de material y para un esfuerzo cualquiera, el material óptimo, es decir él que más energía absorbe para dicho valor del esfuerzo. Estos resultados, que son válidos a bajas velocidades de deformación, nos han permitido establecer una serie de tendencias que permiten sugerir productos que podrían tener mejores propiedades.

---

[1] Hilyard, N.C., Cunningham A., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[2] Ozkul, M. H., *Polym. Eng. Sci*., **34**, 794, 1994**.**

[3] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, p. 170, England, 1988.

[4] Mills, N.J., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[5] Loveridge, P., and Mills, N. J., *Cellular Polymers*, **10**, 393, 1991.

[6] Rodríguez-Pérez, M. A., Velasco, J.I., Arencón, D., Almanza, O., Saja de, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.,* (in press 1998).

[7] Zangh, J. and Ahsby, M. F., in *"Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials"*. Sieradzki, J., Green, D. J and Gibson, L. J., eds.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., Vol 207., Boston, 1991.

[8] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, p. 122, England, 1988.

[9] Weaire, D. and Fortes, M.A., *Advances in Physics*, **43**, 685, 1984.

[10] Mackenzie, R. K., *Acoustics Bulletin*, March /April, **29**, 1994.

[11] Wegner, L. D., Gibson, L. J., *Acta metall. mater.*, **43**, 1651, 1995.

[12] Gibson, L. J. and Ahsby, M.F., *Proc. R. Soc. Lond.*, **382**, 43, 1982.

[13] Fátima, M., Fortes, M.A., *J. Matter. Sci. Lett.*, **12**, 1408, 1993.

[14] Lacosta Berna, J.M, *Revista de Plásticos Modernos*, **435**, 289, 1992.

[15] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, p. 128, England, 1988.

[16] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, p. 142, England, 1988.

[17] Gent, A. N and Thomas, A. G., *Rubber Chem. Tech.,* **36**, 597, 1963.

[18] Ko, W. L., *J. Cellular Plastics*, **1**, 45, 1965.

[19] Menges, G. and Knipschild, F., *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 623, 1975.

[20] Menges, G. and Knipschild, F. in "*Mechanics of Cellular Plastics"*, Hilyard N. C. (Ed), Macmilan, New York, p 22, 1982.

[21] Mills, N. J. and Gilchrist, A., *Cellular Polymers*, **16**, 87, 1997.

[22] Clutton, E. Q. and Rice, G. N., *Cellular Polymers*, **11**, 429, 1992.

[23] Chen, C.P. Anderson W.B., Lakes R.S., *Cellular Polymers*, **13**, 16, 1994.

[24] Brezny R., Green D. J. *Acta. metall. mater.,* **38**, 2517, 1990.

[25] Huber, A. T. Gibson, L. J., *J. Matter. Sci.*,**23**, 3031, 1988.

[26] Cowin, S. C. *Journal of Materials Science*, **26**, 5155, 1991.

[27] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, p. 182, England, 1988.

[28] Mills, N. J. and Gilchrist, A., *Journal of Cellular Plastics*, **33**, 1997.

[29] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, p. 140, England, 1988.

[30] Mills, N. J., and Hwang, M. H., *Cellular Polymers*, **9**, 259, 1989.

[31] Loveridge, P., Mills, N. J., *Cellular Polymers*, **10**, 393, 1991.

CAPÍTULO 7

PROPIEDADES MECÁNICAS

Ensayos de Fluencia y Recuperación

7.2. ENSAYOS DE FLUENCIA Y RECUPERACIÓN.

7.2.1. INTRODUCCIÓN.

Los ensayos de fluencia (creep) son interesantes desde dos puntos de vista[1]. Por un lado, se debe considerar que este tipo de experimentos son muy importantes dentro del marco de la viscoelasticidad de los materiales, ya que informan de su comportamiento en función de una de las variables viscoelásticas fundamentales, el tiempo de aplicación de esfuerzo; por otro y desde el punto de vista aplicativo este tipo de ensayos son fiel reflejo del tipo de solicitaciones a las que, en muchos casos, se somete a los materiales poliméricos y en particular a nuestras espumas. En esta segunda línea es importante destacar que en muchas de sus aplicaciones las espumas están sometidas a esfuerzos durante periodos de tiempo más o menos largos; por ejemplo materiales usados en embalajes, materiales para absorción de vibraciones o para suelos, etc.. Ante este tipo de situaciones deben tenerse en cuenta dos parámetros fundamentales: el valor de la deformación máxima que alcanza el material y la recuperación del mismo cuando el esfuerzo aplicado cesa, propiedad ésta última que va a condicionar el comportamiento posterior de la espuma[2].

A pesar de la importancia de este tema, existen muy pocas publicaciones que estudien el comportamiento de este tipo de productos en experimentos de fluencia, así como su recuperación cuando cesan los esfuerzos aplicados. En términos generales las relaciones entre parámetros estructurales como la densidad, composición química y estructura celular de las espumas y su comportamiento no son bien conocidas hasta la fecha. En este apartado, y con la intención de encontrar algunas de las relaciones anteriores, presentamos un estudio preliminar sobre el comportamiento de nuestras espumas a este tipo de excitación mecánica.

Si tenemos en cuenta que las espumas, debido a su baja rigidez, se deforman en muchos casos por encima de su límite elástico, es muy probable que nos encontremos ante un comportamiento viscoelástico no lineal[3]. Una de las consecuencias más importantes de la no linealidad es que la recuperación, tras el experimento de fluencia, es una función muy complicada de la historia mecánica previa del material, que no puede ser deducida en términos del principio de superposición de Boltzmann. Por lo tanto la recuperación debe ser analizada por separado, con el consiguiente aumento de la

experimentación. Debido a esta dificultad, el estudio que presentamos, insistimos, debe considerarse como preliminar, puesto que lo que hemos hecho es limitarnos a estudiar la influencia de la deformación máxima, alcanzada durante el experimento de fluencia, en la posterior recuperación del material y lo que sucede cuando lo realizamos para diferentes materiales en las mismas condiciones experimentales. Estas condiciones consistieron en fijar el tiempo de fluencia y el tiempo de recuperación en un valor fijo (capítulo 4).

7.2.2. MATERIALES

Los materiales elegidos en este apartado fueron un conjunto de materiales Alveolit y otro de materiales Alveolen, (tabla 7.2.I) cuyas características básicas ya han sido citadas varias veces a lo largo de esta memoria.

7.2.3. RESULTADOS

7.2.3.1. Comportamiento mecánico.

De los experimentos de fluencia se pueden determinar las curvas isócronas esfuerzo-deformación[4] que caracterizan el comportamiento mecánico de cada espuma. En la figura 7.2.1 se presentan dichas curvas para las muestras TA, y para un tiempo de fluencia de 20 minutos. Además, en dicha figura, se ha incluido la contribución aproximada del gas en la resistencia mecánica del material; recordemos que dicha contribución la podíamos evaluar mediante la ecuación 7.1.5. En este caso la curva se ha determinado utilizando como valores numéricos de las constantes que aparecen en ella, ρ=24 kg/m^3 (espuma TA4005), ρ_s=922 kg/m^3, ν=0, y p_0=70 kPa (valor aproximado de la presión efectiva del gas en las celdas y que determinábamos en el apartado 7.1 para espumas TA de baja densidad). Se puede comprobar que los resultados son análogos si se utilizan otros valores significativos para ρ y ν.

Las curvas isócronas esfuerzo-deformación tienen el mismo comportamiento que las curvas esfuerzo-deformación determinadas a una cierta velocidad de deformación (figura 7.1.1). En el rango de deformaciones estudiado, estas curvas presentan dos zonas características: una zona lineal elástica y otra que se inicia tras colapso de la estructura celular y que recordemos se debían a diferentes mecanismos de deformación de la

estructura celular (apartado 7.1.2.1). Por otra parte, vemos como la curva asociada a la contribución del gas, predice valores del esfuerzo superiores a los valores experimentales de la muestra TA4005. Este resultado parece indicar que, debido a los esfuerzos externos, y durante los 20 minutos del experimento de fluencia esta muestra ha sufrido un proceso de difusión del gas hacia el exterior del material. Si bien para la muestra TA3005 la curva correspondiente al gas no intercepta a la curva experimental, ambas se acercan considerablemente, por lo que es muy probable que en esta espuma también haya comenzado la difusión del gas.

Si este mismo tipo de comparación se hace con los datos obtenidos en los ensayos a bajas velocidades de deformación, se comprueba que para todas las muestras estudiadas no parece existir difusión del gas. Resultado que posiblemente se debe a que los experimentos son mucho más rápidos (menos de 1 minuto).

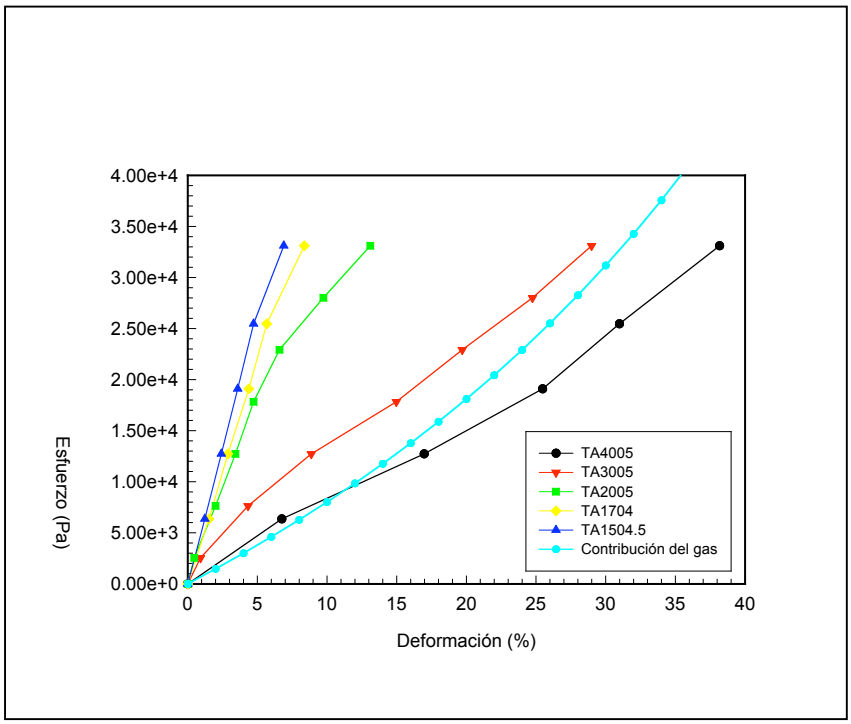


Figura 7.2.1. Isócronas esfuerzo-deformación muestras TA, para un tiempo de 20 minutos, y contribución del gas a las curvas esfuerzo deformación.

Partiendo de las curvas isócronas esfuerzo-deformación, se puede obtener el módulo de elasticidad de los materiales como la pendiente en la zona inicial de la curva esfuerzo-deformación. Los valores obtenidos se muestran en la figura 7.2.2. en función de la densidad; estos valores resultan ser inferiores a los obtenidos en los ensayos de bajas velocidades de deformación, lo que es natural si se tiene en cuenta la diferente escala de tiempos de ambos tipos de experimentos. Por otra parte, es claro que el módulo obtenido sigue las mismas tendencias que las citadas previamente(apartado 7.1.2.2), por lo que concluimos que este tipo de ensayos también son sensibles a las características mecánicas de las espumas.

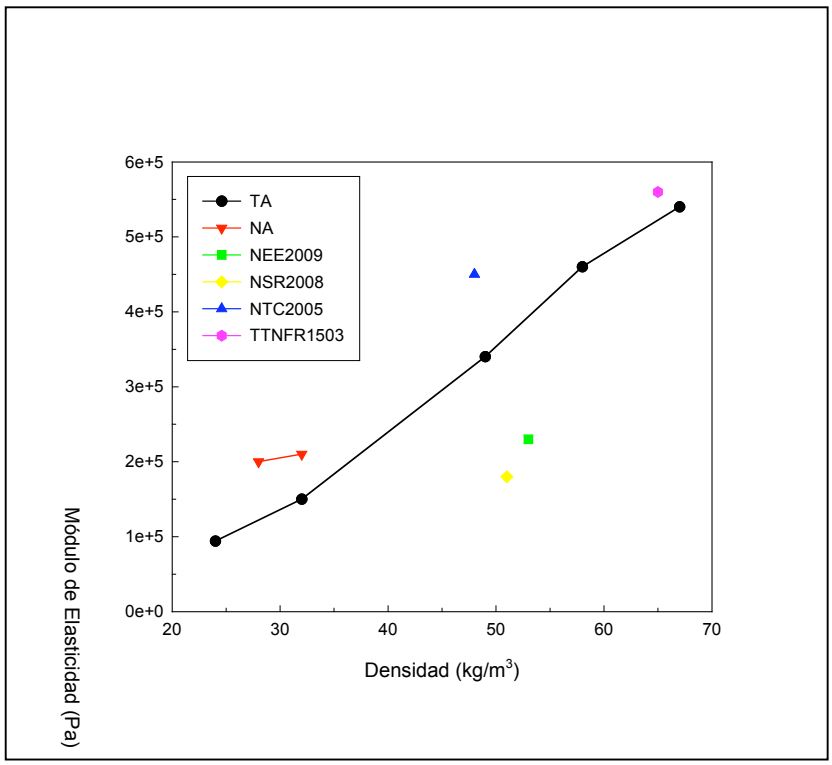


Figura 7.2.2. Módulo de elasticidad obtenido a partir de curvas isócronas de esfuerzo-deformación en función de la densidad (tiempo de fluencia 20 minutos)

7.2.3.2. Ensayos de fluencia.

Comportamiento general.

En la figura 7.2.3. se ha representado un ejemplo típico (espuma TA3005) de los valores numéricos de las deformaciones instantánea y retardada en función de la deformación máxima alcanzada durante el experimento de fluencia. Vemos que existen dos zonas diferentes en el comportamiento de ambas magnitudes, por encima y por debajo de aproximadamente un 10% de deformación; a bajas deformaciones ambas son constantes, mientras que cuando la deformación máxima crece la deformación instantánea comienza a crecer, decreciendo la deformación retardada. La aparición de estas dos zonas se debe, de nuevo, al colapso de la estructura celular cuando se supera un determinado nivel de deformación (entre el 4 y el 7%).

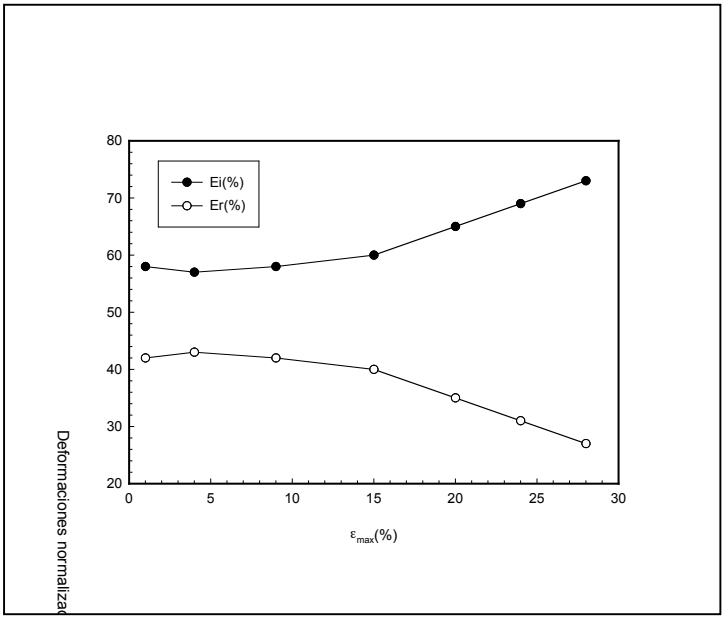


Figura 7.2.3. Deformación instantánea normalizada (E_i) y deformación retardada normalizada (E_r) como función de la deformación máxima ε_{max}. Espuma TA3005.

Muestras	E_i (ε_{max}=8%)	E_r (ε_{max}=8%)	E_i (σ_c=3.3 10^4 Pa)	E_r (σ_c=3.3 10^4 Pa)
TA4005	58	42	71.5	28.5
TA3005	57	43	73.5	26.5
TA2005	56	44	48	52
TA1704	61	38	60.2	39.8
TA1504.5	60	40	61.5	38.5
TTNFR1503	48	52	53	47
NA3610.5	58	42	76	24
NA3308(g)	56	44	69	31
NSR2008	70	30	74.4	25.6
NEE2009	65	35	64.3	35.7
NTC2005	52	48	51.6	48.4

Tabla 7.2.I. Deformaciones instantánea y recuperada en dos tipos de experimentos. a) Experimentos con el mismo esfuerzo de fluencia. b) Experimentos con la misma deformación máxima.

Comportamiento de los diferentes materiales.

Con el fin de establecer una comparación entre todas las muestras estudiadas se plantearon dos tipos de experiencias. En primer lugar consideraremos la recuperación de materiales que han sido deformados la misma cantidad, y en segundo lugar, compararemos la capacidad de recuperación de materiales sometidos al mismo esfuerzo durante el proceso de fluencia; es decir materiales a los que hemos suministrado la misma cantidad de energía durante el proceso de carga.

Debido a que todos los materiales tienen el mismo comportamiento cualitativo de su curva de deformación instantánea como función de la deformación máxima, podemos establecer las comparaciones en un solo punto de la curva de deformación.

Deformaciones en experimentos con la misma deformación máxima.

En la tabla 7.2.I se han recogido los valores numéricos para las deformaciones instantáneas y retardadas correspondientes a experimentos con una deformación máxima del 8%. Dichos resultados muestran que la deformación instantánea, y por lo tanto la

retardada, no dependen ni de la densidad ni del tipo de proceso de espumado, siendo únicamente una función de la composición química de la espuma. Los materiales basados en el copolímero EVA (NEE y NSR), debido al carácter elastomérico de este material, presentan una mayor deformación instantánea que las espumas basadas en LDPE (NA y TA) que a su vez dan lugar a mayores deformaciones instantáneas que las espumas basadas en HDPE (NT y TT).

Deformaciones en experimentos realizados con el mismo esfuerzo de fluencia.

Para este caso (tabla 7.2.I, datos para un esfuerzo de fluencia de 3.3 10^4 Pa) si que se observa una dependencia con la densidad de los valores de la deformación instantánea y retardada. Esto resulta un reflejo del comportamiento de las deformaciones normalizadas como función de la deformación máxima; así las muestras menos densas se deforman más durante el proceso de fluencia, y como consecuencia de que la deformación instantánea crezca con ε_{max} (figura 7.2.3), las muestras menos densas presentan mayores valores de sus deformaciones instantáneas. Por otro lado, cuando se observa el comportamiento de materiales de la misma densidad y diferentes composiciones químicas, se comprueba que se mantienen las mismas tendencias observadas en los experimentos realizados con los mismos valores de las deformaciones máximas.

7.2.3.3. Comportamiento en recuperación.

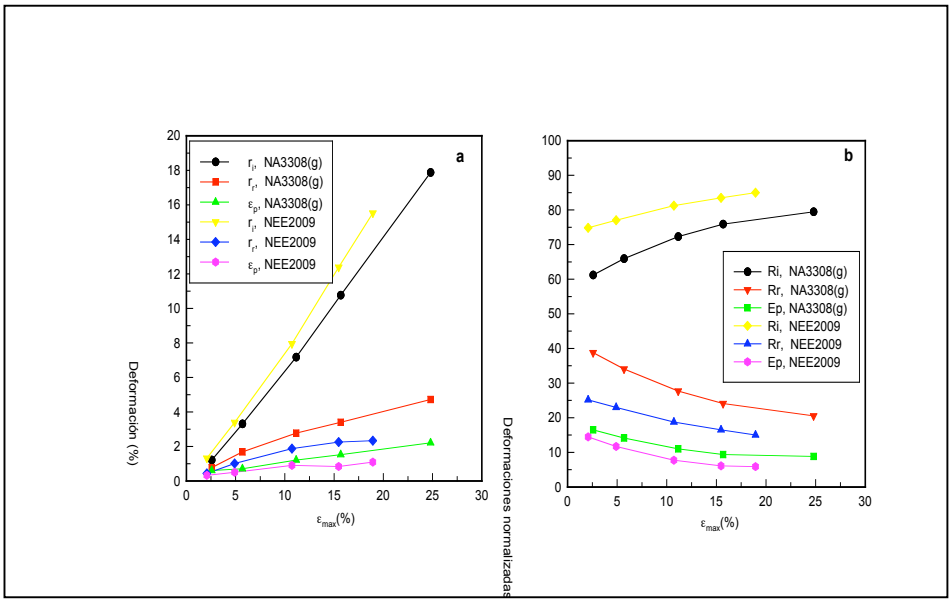
Comportamiento general de la curva de recuperación. Efecto de la deformación máxima.

En la figura 7.2.4 se muestran dos ejemplos significativos del comportamiento general de las espumas en su recuperación. Para ello se han representado los parámetros que caracterizan las curvas de recuperación (definidas en la sección experimental) en función de la deformación máxima ε_{max} que se produjo durante el experimento de fluencia. En la figura 7.2.4a vemos que r_i, r_r y ε_p crecen cuando lo hace la deformación máxima. Este crecimiento se puede caracterizar en términos de los parámetros normalizados (figura 7.2.4b). Los resultados indican que mientras la deformación residual

normalizada (E_p) y la recuperación retardada normalizada (R_r) decrecen cuando el valor de la deformación máxima crece, la recuperación instantánea crece con dichas magnitud. En la figura 7.2.4c, representamos además la evolución de la pendiente en la curva de recuperación para las dos muestras anteriores, como función de la deformación máxima. Para ambos espumas dicha pendiente crece con la deformación máxima.

Los resultados anteriores permiten concluir que la recuperación de estos materiales depende de lo que fueron deformados durante el proceso de fluencia, (ε_{max}), resultado característico de un comportamiento no lineal[5]. Una consecuencia inmediata del resultado anterior es que para comparar la capacidad intrínseca de recuperación de las diferentes espumas se tendrá que tener en cuenta cuanto fueron deformadas.

Por otra parte las curvas de los parámetros normalizados como función de la deformación máxima, a pesar de no ser constantes (comportamiento lineal) no presentan un brusco cambio cuando se incrementa la deformación, circunstancia que si sucede en las curvas esfuerzo deformación cuando cambia el mecanismo principal de deformación. Este resultado parece indicar que el mismo mecanismo de recuperación está controlando el comportamiento de los materiales en todo el rango de deformaciones bajo estudio[5].



Figuras 7.2.4a y 7.2.4b Comportamiento general de la curva de recuperación a través de las magnitudes que la caracterizan.

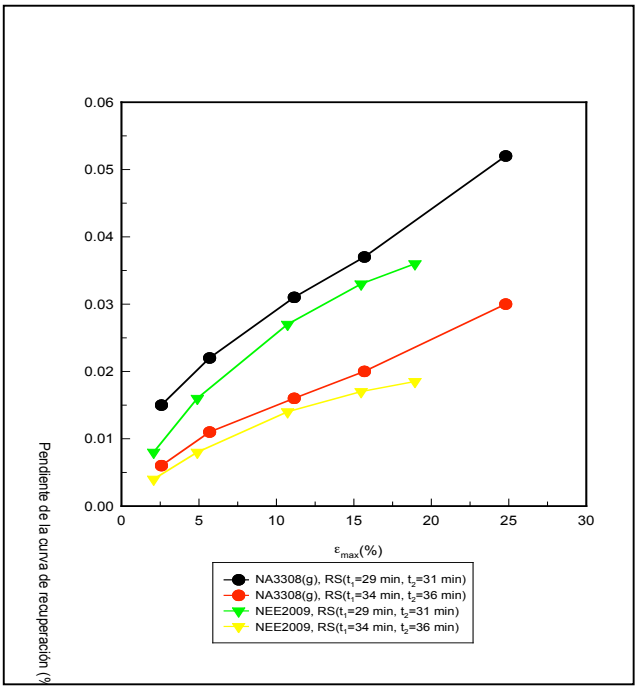


Figura 7.2.4c. Pendiente de la curva de recuperación como función de la deformación máxima durante los experimentos de fluencia

Comportamiento de los diferentes materiales.

Al igual que en el apartado dedicado al estudio de la fluencia de las espumas, establecemos dos tipos de comparaciones, dependiendo de si las muestras se deformaron lo mismo durante el proceso de fluencia o de si se las sometió al mismo esfuerzo.

En el apartado anterior se ha visto que todos los materiales tienen el mismo comportamiento cualitativo en su curva de recuperación como función de la deformación máxima. Debido a esta tendencia podemos establecer las comparaciones en un solo punto de la curva de recuperación.

Recuperación desde la misma deformación máxima.

Los valores numéricos de R_i, R_r, E_p y RS (t_1=34 min, t_2=36 min), para experimentos en los que la deformación máxima alcanzada fue del 10%, se resumen en la tabla 7.2.II. De estos datos podemos obtener información acerca de la dependencia con la densidad, composición química y tipo de proceso de espumado.

Mientras la deformación instantánea y la retardada no dependen de la densidad, la deformación plástica decrece cuando la densidad del material aumenta (figura 7.2.5). Este último resultado resulta chocante si se compara con el que obtuvimos en el apartado 7.1.2.5, en el que se demostraba que la deformación residual en los experimentos de compresión a bajas velocidades de deformación aumentaba considerablemente con la densidad de las espumas.

Muestras	**R_i (ε_{max}=10%)**	**R_r (ε_{max}=10%)**	**E_p (ε_{max}=10%)**	**RS(t_1=34, t_2=36) (ε_{max}=10%)**
TA4005	74	26	22	0.015
TA3005	73	27	13	0.016
TA2005	72	28	7	0.016
TA1704	74	26	6	0.016
TA1504.5	77	23	6	0.012
TTNFR1503	56	44	18	0.040
NA3610.5	72	28	13	0.018
NA3308(g)	69	31	12	0.015
NSR2008	82	18	7	0.016
NEE2009	81	19	8	0.013
NTC2005	55	45	22	0.064

Tabla 7.2 II. Valores numéricos de los parámetros que caracterizan la curva de recuperación en experimentos con un valor de la deformación máxima del 10%.

Existen dos diferencias fundamentales entre estos dos tipos de experimentos que justificarían el resultado anterior.

En primer lugar el tiempo durante el cual los materiales son deformados es muy diferente, lo que nos ha permitido ver que en los experimentos de fluencia, y para las espumas de menor densidad, existe difusión del gas del interior de las cedas hacia el exterior.

Además, la deformación máxima alcanzada en unos y otros experimentos es muy diferente; en los experimentos de fluencia se está considerando la recuperación desde un 10% de deformación, mientras que en los experimentos a bajas velocidades de

deformación la recuperación se realizaba desde un 75 % de deformación máxima. Teniendo en cuenta lo dicho anteriormente acerca del comportamiento no lineal de estos materiales parece evidente que ambas magnitudes no sean estrictamente comparables.

Ya habíamos citado previamente que la recuperación de este tipo de materiales de celda cerrada estaba controlada por dos factores fundamentales. Por una lado la tendencia a recuperar su volumen inicial (antes de la deformación) del gas en el interior de las celdas y por otra la capacidad intrínseca de recuperación del material en las paredes de las celdas[6,7]. En experimentos de fluencia, con tiempos suficientemente largos para que exista la difusión, el primero de los mecanismos anteriores va a tener una contribución menor, lo que justificaría el que los materiales de más baja densidad (en los que se da una mayor difusión) tengan una menor capacidad de recuperación.

Por otra parte, la recuperación intrínseca de las paredes de las celdas es el mecanismo que hace que materiales basados en diferentes polímeros base tengan una capacidad de recuperación diferente. Así si se compara el comportamiento de muestras de la misma densidad se obtienen las siguientes tendencias:

E_p(EVA+EPR)≅E_p(EVA+LDPE)≅E_p(LDPE)<E_p(LDPE+HDPE)

R_i(EVA+EPR)≅R_i(EVA+LDPE)>R_i(LDPE)>R_i(LDPE+HDPE)

R_r(EVA+EPR)≅R_r(EVA+LDPE)<R_r(LDPE)<R_r(LDPE+HDPE)

RS(EVA+EPR)≅RS(EVA+LDPE)≅RS(LDPE)<RS(LDPE+HDPE)

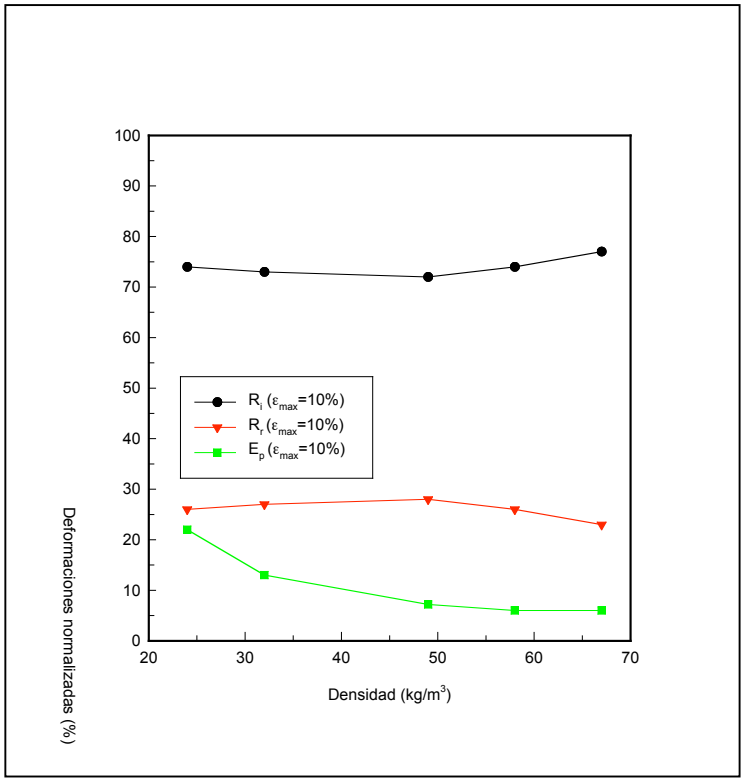


Figura 7.2.5. Parámetros normalizados para la recuperación como función de la densidad (muestras TA).

Las tendencias para la deformación residual E_p son similares a las ya observadas en el apartado 7.1.2.5.

Los resultados anteriores se pueden observar directamente en términos de las curvas de fluencia y recuperación en la figura 7.2.6. El comportamiento de la curva de recuperación de tres muestras de similares densidades, deformadas aproximadamente la misma cantidad, es claramente diferente dependiendo de la composición química del material; así tenemos que la muestra NTC2005 (basada en una mezcla de HDPE y LDPE) tiene un valor mayor de E_p, mientras que las muestras basadas en LDPE (TA2005) y EVA (NEE2009) presentan mayores valores de R_i.

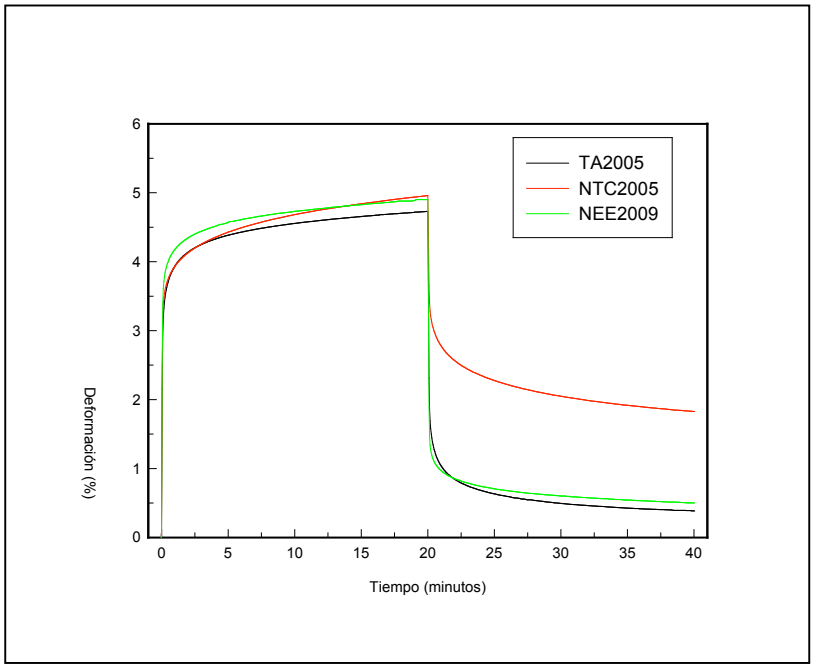


Figura 7.2.6. Curvas de fluencia y recuperación en experimentos con similares deformaciones máximas y para tres materiales diferentes (TA2005, NTC2005, NEE2009).

Por último, debemos considerar las diferencias entre el comportamiento de muestras N y T. Los resultados experimentales (tabla 7.2.II) demuestran que a bajas densidades los parámetros que caracterizan la recuperación de las muestras NA y TA son muy similares. No detectamos diferencias como las que hemos descrito en otros apartados. La explicación de este resultado, en nuestra opinión, de nuevo se basa en la poca contribución del gas que hace que la única contribución a la recuperación global este relacionada con la recuperación intrínseca del polímero base. Como las muestras NA y TA estaban basadas en LDPE dichas recuperaciones intrínsecas son muy similares, lo que justifica el comportamiento parecido de ambos tipos de materiales.

Recuperación en experimentos realizados con el mismo esfuerzo de fluencia.

Los valores numéricos de R_i, R_r, E_p y RS (t_1=34 min, t_2=36 min) para experimentos en los que el esfuerzo de fluencia fue 3.3 10^4 Pa se han resumido en la tabla 7.2.III.

Muestras	R_i (σ_c=3.3 10^4 Pa)	Rr (σ_c=3.3 10^4 Pa)	E_p (σ_c=3.3 10^4 Pa)	RS(t_1=34, t_2= 36) (σ_c=3.3 10^4 Pa)
TA4005	83	17	21	0.054
TA3005	80	20	11	0.050
TA2005	74	26	8	0.017
TA1704	70	30	9	0.015
TA1504.5	72	28	7	0.009
TTNFR1503	53	47	14	0.039
NA3610.5	80	20	14	0.048
NA3308(g)	79	21	9	0.030
NSR2008	86	14	9	0.029
NEE2009	87	13	6	0.017
NTC2005	56	44	22	0.044

Tabla 7.2.III. Valores numéricos de los parámetros que caracterizan la curva de recuperación en experimentos realizados con un valor del esfuerzo de fluencia de 3.3 10^4 Pa.

Si se analizan las tendencias de estos valores se obtiene la siguiente información.

Mientras que la deformación residual (E_p), la pendiente de la recuperación (RS) y la deformación instantánea (R_i) decrecen con la densidad, la recuperación retardada crece con ρ.

Estos resultados se pueden entender si se tiene en cuenta como dependían las magnitudes anteriores de la deformación máxima y que, para experimentos realizados con el mismo esfuerzo de fluencia, las muestras menos densas se deforman más y por ello su recuperación se realiza desde mayores valores de ε_{max}. Como R_i y RS crecían con ε_{max} es obvio que dichas magnitudes van a decrecer con ρ, ya que cuanto mayor es ρ se está considerando la recuperación de un material que ha sido menos deformado. El mismo tipo de razonamiento explica el comportamiento de R_r.

Los resultados como función de la composición química son los mismos que ya habíamos presentado en el apartado anterior.

7.2.4. RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Mediante ensayos de fluencia y recuperación se han caracterizado diversas propiedades mecánicas significativas de un conjunto de las espumas objeto de esta investigación.

Estos ensayos permiten obtener curvas isócronas esfuerzo-deformación, que dan cuenta del mismo comportamiento mecánico que ya fue determinado mediante ensayos a bajas velocidades de deformación. La principal ventaja de este tipo de experimentos es que permiten estimar, para cada tipo de material y para cada densidad, el tiempo necesario para que la difusión del gas en el interior de las celdas comience a influir en el comportamiento de la espuma. Este mecanismo (difusión del gas) que no se considera habitualmente debe ser tenido muy en cuenta cuando se realizan experimentos de media y larga duración.

Nuestros resultados permiten intuir la gran importancia de este fenómeno en la recuperación de estos materiales. Las muestras de baja densidad, en las que la difusión del gas hacia el exterior es más fácil[8,9], tienen peor capacidad de recuperación que las muestras más densas. Este es un resultado aparentemente contradictorio con el que habíamos encontrado en ensayos de compresión, pero que se justifica teniendo en cuenta que en este último tipo de experimentos no había tiempo para la difusión del gas.

Otro aspecto fundamental que debemos destacar es el comportamiento no lineal de la recuperación de estos materiales, que depende de la deformación máxima alcanzada durante el proceso de deformación. Dicha dependencia no muestra ningún cambio brusco al aumentar la deformación máxima, por lo que se puede afirmar que el mismo mecanismo de recuperación opera en todo el rango de deformaciones estudiado. Este mecanismo sería una combinación de la recuperación del gas en el interior de las celdas y de la capacidad de recuperación intrínseca de las paredes de las celdas, mecanismo este último que justifica las diferencias en el comportamiento de espumas con distintas composiciones químicas.

La identificación de un nuevo mecanismo de deformación (difusión del gas), así como el haber demostrado su gran importancia en la recuperación de estos materiales hace que, en nuestra opinión, en el estudio anterior sea muy interesante incluir el tiempo de fluencia como una variable. Parece evidente que el tiempo necesario para que la

difusión del gas sea importante va a depender de la densidad de cada material [*8,9]. Sin duda sería muy interesante, tanto desde el punto vista práctico como desde el aplicativo, evaluar experimentalmente dicho tiempo para cada espuma.

[1] Lai, J., Brakker, A., *Polymer*, **36**, 93, 1995.

[2] Zangh, J. and Ahsby, M. F., in *"Mechanical Properties of Porous and Cellular Materials"*., Sieradzki, J., Green, D. J and Gibson, L. J., eds., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., Vol 207., Boston, 1991.

[3] Hilyard, N.C., *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[4] Clutton, E. Q., and Rice, G. N., *Cellular Polymers*, **11**, 429, 1992.

[5] Rodríguez-Pérez, M. A., Díez-Gutiérrez, S., Saja de, J.A., *Polym. Eng. Sci.,***38**, 831, 1998.

[6] Mills, N. J. and Hwang, M. H., *Cellular Polymers*, **9**, 259, 1989.

[7] Loveridge, P., Mills, N. J., *Cellular Polymers*, **10**, 393, 1991.

[8] Mills, N. J. and Gilchrist, A., *Journal of Cellular Plastics*, **33**, 1997.

[9] Mills, N. J. and Gilchrist, A., *Cellular Polymers*, **16**, 87, 1997.

[*] Estudios teóricos y experimentales[7,8] han demostrado que el coeficiente de difusión del aire en una espuma es inversamente proporcional a la densidad de la misma.

CAPÍTULO 7

PROPIEDADES MECÁNICAS

Ensayos de Impacto

7.3. ENSAYOS DE IMPACTO.

7.3.1. INTRODUCCIÓN.

Los ensayos de impacto se han utilizado tradicionalmente para determinar la capacidad de una muestra o de un artículo acabado a absorber un golpe. Los ensayos de impacto por caída de dardo son un tipo de pruebas en las que la muestra, que puede estar fija o libre, soporta el impacto de una masa que cae desde una altura determinada.

Si los ensayos son instrumentados, la fuerza que soporta el impactor puede determinarse como función del tiempo. Esto permite bien obtener información acerca de la energía que absorbe el material hasta que es atravesado por el dardo o en el caso de que se realicen ensayos de baja energía (rebote), se puede obtener información acerca de las propiedades elásticas del material a alta velocidad de deformación.

El objetivo de este capítulo es la caracterización mecánica de algunas de las espumas de poliolefinas objeto de este trabajo, a velocidades de deformación relativamente altas, mediante ensayos de impacto por caída de dardo. Habitualmente las propiedades mecánicas de estos materiales se han determinado a partir de ensayos en compresión a bajas velocidades de deformación[1], pero debido a que estos productos se usan en aplicaciones de embalado, parecía interesante estudiar sus propiedades a altas velocidades de deformación. En este sentido es interesante utilizar un dardo de cabezal hemisférico puesto que de esta forma podemos simular el impacto de la espuma con un elemento agudo. Otros autores[2,3] han estudiado la respuesta de espumas basadas en termoplásticos a impacto mediante un cabezal plano.

Por otro lado y a través de ensayos de baja energía (rebote) también se han determinado las propiedades elásticas de estos materiales a altas velocidades de deformación, tanto en flexión como en identación, modos de deformación esencialmente diferentes a la compresión pura con la que determinábamos los módulos en ensayos de baja velocidades deformación.

Esta caracterización puede considerarse como un estudio preliminar de cara a la obtención de las propiedades de absorción de energía de estos materiales a altas velocidades de deformación.

7.3.2. MATERIALES.

Las espumas caracterizadas en este apartado se recogen en la tabla 7.3.I. De nuevo hemos considerado un conjunto de materiales de diferentes densidades, composiciones químicas y tipo de proceso de espumado, de tal forma que podamos establecer las tendencias en el comportamiento físico de las espumas estudiadas en función de estas tres características básicas de cada material.

7.3.3. RESULTADOS

7.3.3.1. Ensayos de rotura.

En estos ensayos las muestras fueron atravesadas completamente por el dardo. Se comprobó que la pérdida de velocidad del dardo durante el experimento fue siempre menor del 5%, lo que hizo posible la aplicación del análisis estático para obtener los valores de la energía[4,5,6]. Los resultados numéricos para la tenacidad y la resistencia a la rotura se recogen en la tabla 7.3. I.

Muestra	Tenacidad (10^5 J/m^3)	Resistencia (10^6 Pa)
NLB1106	1.765	9.241
NLB1408	1.224	4.334
NLB2910	0.622	1.669
TL2005	0.806	5.582
TL3008	0.520	1.986
NA1106	1.132	6.673
NA2006	0.636	3.968
NA3308(v)	0.201	1.288
TA1505	0.783	8.803
NEE1109	2.018	5.197
NSR2512	0.677	1.107
NT0905	1.166	12.868
NT2510	0.412	1.383

Tabla 7.3.I. Tenacidad y resistencia a la rotura de las diferentes muestras estudiadas

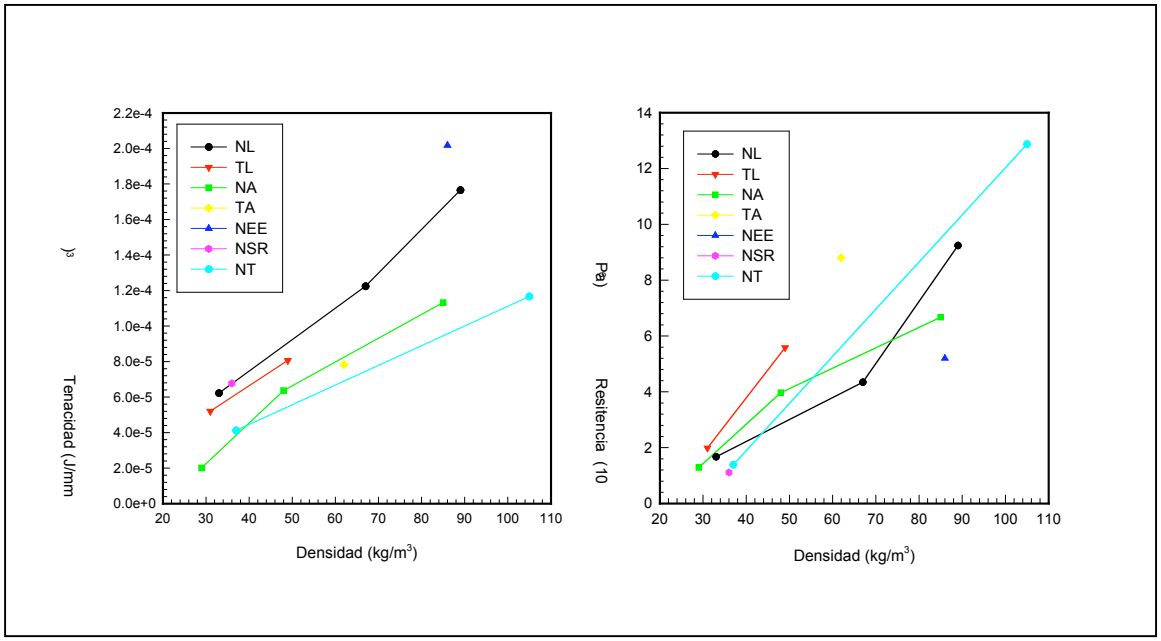


Figura 7.3.1. Resistencia y tenacidad de las muestras en función de la densidad

Como podía esperarse, teniendo en cuenta los resultados de otros capítulos, tanto la resistencia a la rotura como la tenacidad crecen con la densidad de los materiales (figura 7.3.1).

Para analizar la influencia de la composición química establecimos dos grupos diferentes dependiendo de la densidad de las espumas; un grupo de baja densidad (30-40 kg/m^3) y otro grupo de mayor densidad (90-100 kg/m^3) cuyos acrónimos aparecen en abscisas en la figura 7.3.2. En el grupo de los materiales de baja densidad las diferencias entre las propiedades de unos y otros son muy pequeñas, destacando el valor aproximadamente constante de la resistencia. Este resultado resulta curioso si tenemos en cuenta que en apartados anteriores habíamos demostrado que, incluso a bajas densidades, podíamos detectar diferencias significativas entre las propiedades mecánicas de los materiales NT, NA o NEE*. Este tipo de ensayos, no parecen ser sensibles a la composición química de los materiales de baja densidad.

Por otro lado, en el grupo de espumas de alta densidad se observa que el material basado en el copolímero EVA (NEE) es el que presentan una mayor tenacidad,

posiblemente debido al carácter elastómerico de este copolímero que le permite ser deformado mucho más con menores valores de los esfuerzos. La muestra basada en una mezcla de LDPE y HDPE (NT) presenta una mayor resistencia y una menor tenacidad que la muestra basada en 100% LDPE (NA). Esto resulta coherente con su mayor cristalinidad, y por lo tanto mayor rigidez de la fase de HDPE presente en el material. Por último los resultados muestran que el material basado en una mezcla de LLDPE y LDPE (NL) manifiesta una superior tenacidad y resistencia en relación con el material basado en LDPE. En nuestra opinión, las espumas NL presentan el mejor balance de propiedades de entre las espumas estudiadas.

Además, es interesante analizar los efectos del proceso de espumado. Para esto estudiamos las diferencias entre el comportamiento de muestras N y T de similares composiciones químicas.

La tenacidad de muestras N y T es muy similar no siendo apreciables las diferencias observadas, que están dentro del rango del error experimental. Esta propiedad depende, principalmente, de la fracción de material que interviene en la absorción de energía y esta magnitud está controlada por la densidad de la espuma.

Mucho más interesante resulta el comportamiento de la resistencia a la rotura, ya que las muestras T son mucho más resistentes que las N[5]. Esta afirmación es aparente contradictoria con algunos de los resultados previos que ya habíamos mostrado; así por ejemplo habíamos afirmado que el módulo de elasticidad de las muestras Alveolen era superior al de las muestras Alveolit en ensayos de compresión. Esta aparente contradicción se puede justificar si tenemos en cuenta que los ensayos de impacto se realizaron con una geometría en la que el principal modo de deformación fue la flexión de la espuma. En este modo, además de la compresión de la muestra, el esfuerzo principal es el de tracción en la dirección perpendicular a la de caída del dardo, por lo tanto la resistencia del material va a estar controlada, principalmente, por la resistencia a la tracción de la estructura celular. Los resultados indican que dicha resistencia es mayor para las muestras T, lo que es coherente con el hecho de que las espumas T presenten celdas que están más alargadas en la dirección de espumado que las de las espumas N.

[*] Por ejemplo la diferencia en el módulo de elasticidad de las muestras NA3308(v) y NT2510 era de un 80% y entre la NA3308(v) y NSR2512 de un 60%.

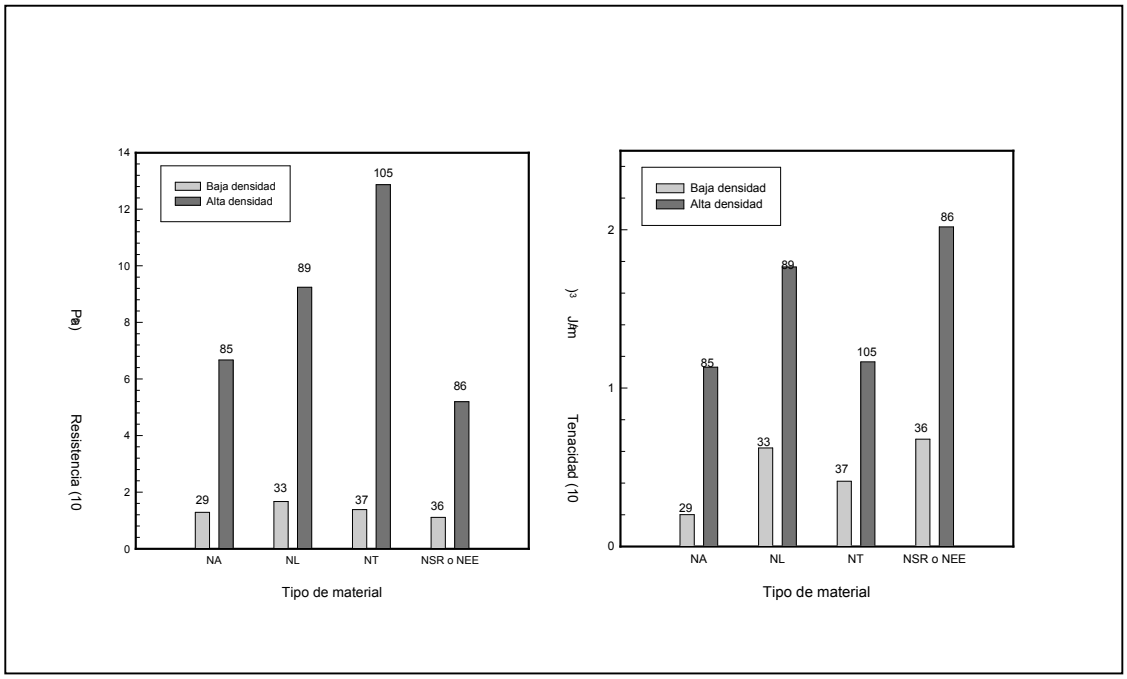


Figura 7.3.2. Resistencia y tenacidad para materiales de diferentes composiciones químicas

7.3.3.2. <u>Ensayos de rebote.</u>

Recordemos que se realizaron dos tipo de ensayos de rebote que se utilizaron para caracterizar las propiedades elásticas de las espumas a altas velocidades de deformación. En los primeros, la muestra cortada en forma de disco, se mantuvo fija y el modo de deformación fue la flexión del disco (ensayos de flexión con bajas energías). En los segundos, la muestra se coloco sobre un lamina de acero de 10 mm de espesor, con lo que se eliminó cualquier efecto relacionado con la flexión del disco, siendo el modo de deformación la identación (ensayos de identación con bajas energías). Consideraremos por separado los resultados asociados a cada tipo de experimento.

Ensayos de flexión con bajas energías.

Los datos numéricos del módulo de elasticidad obtenido en estos ensayos se presentan en la tabla 7.3.II, mientras que dichos datos en función de la densidad y composición química se muestran en la figura 7.3.3.

En términos generales el efecto, en los valores del módulo, de la densidad y del tipo de proceso de espumado, es el mismo que obtuvimos para la resistencia a la rotura

obtenida en los ensayos de impacto de alta energía. Es decir el módulo de elasticidad crece con la densidad y los materiales espumados en la dirección vertical (T) son más rígidos que los materiales espumados en la dirección horizontal (N). Las razones estructurales que explican este comportamiento son las mismas ya citadas para explicar los resultados asociados a la resistencia.

Para obtener información acerca del efecto de la composición química, se dividieron, al igual que en el apartado anterior, las muestras en dos grupos (baja y alta densidad). De nuevo no se aprecian diferencias importantes entre los módulos de elasticidad de las muestras de baja densidad, siendo claro el efecto de la composición química en las muestras más densas. Los resultados son equivalentes a los obtenidos para el módulo de elasticidad en compresión o para la resistencia a la rotura. La muestra más rígida es la basada en HDPE y la menos rígida la basada en EVA.

Respecto a los valores numéricos de los módulos de elasticidad, observamos que existen importantes diferencias entre los módulos obtenidos a través de los valores de la fuerza máxima (E_{fmax}) o los valores obtenidos a través del tiempo de contacto (E_{tc}); las diferencias pueden llegar a ser superiores al 50% (TA1504). Estas desviaciones se deben a que en la teoría aplicada se admite por un lado que los materiales deben tener un comportamiento elástico lineal en todo le rango de esfuerzos aplicados, y por otra a que durante la experimentación el único tipo de deformación que puede sufrir la muestra es su flexión.

En nuestro caso ninguna de las condiciones anteriores se cumple de manera estricta[5], ya que en primer lugar, y debido a la baja resistencia mecánica de los materiales estudiados, aparte de la flexión del disco también aparece un cierta identación del dardo en la muestra y, en segundo lugar, este tipo de materiales pueden presentar comportamientos no lineales y deformaciones plásticas a bajas deformaciones (ver apartado 7.1). Debido a estos dos hechos el modelo aplicado y los resultados obtenidos deben considerarse como una primera aproximación en la determinación del módulo de elasticidad en este tipo de experimentos.

A pesar de estos dos hechos, es interesante destacar que los resultados obtenidos son lógicos ya que predicen un comportamiento similar al que obteníamos en los ensayos de alta energía.

	Flexión			Identación
Muestra	**E_{fmax}(10^6Pa)**	**E_{tc}(10^6 Pa)**	**E_{medio}(10^6 Pa)**	**E_{ide}(10^6 Pa)**
NLB1106	8.615	7.026	7.821	2.356
NLB1408	2.798	1.832	2.315	1.367
NLB2910	1.118	0.542	0.830	0.706
TL2005	10.596	3.449	7.023	0.791
TL3008	2.335	0.673	1.504	0.583
NA1106	5.968	4.346	5.157	2.020
NA2006	5.533	2.105	3.819	0.892
NA3308(v)	2.422	1.018	1.720	0.664
TA1504	19.245	8.391	13.818	1.398
NEE1109	2.042	1.208	1.625	1.217
NSR2512	0.485	0.319	0.402	0.540
NT0905	16.755	16.351	16.553	3.323
NT2510	1.192	0.956	1.074	0.891

Tabla 7.3.II. Módulos de elasticidad determinados en los ensayos de rebote

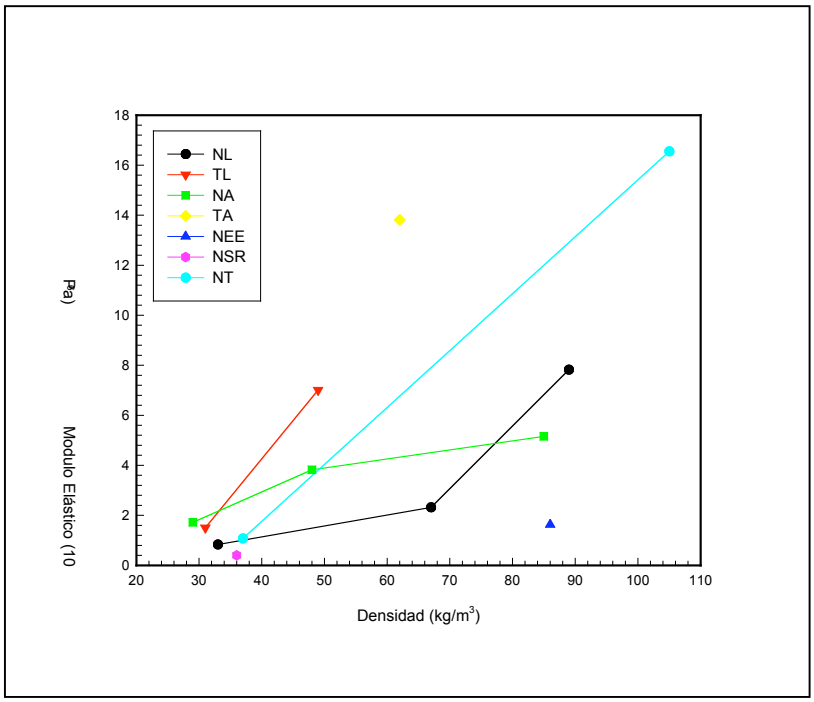


Figura 7.3.3. Módulo de elasticidad en ensayos de rebote en flexión

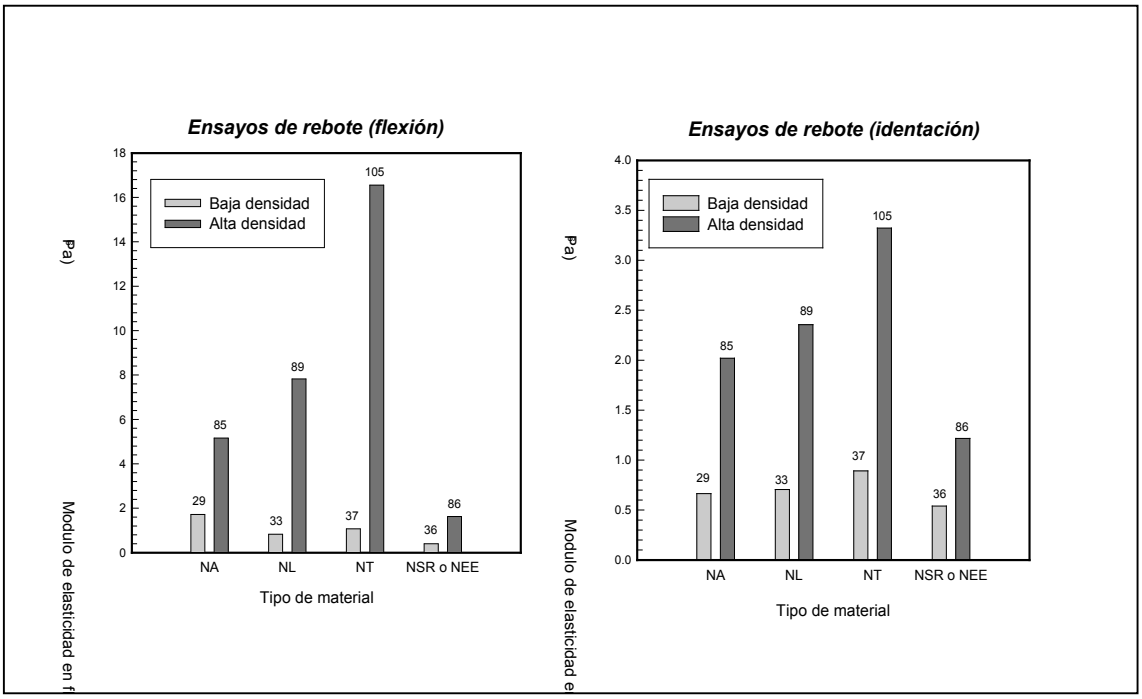


Figura 7.3.4. Módulo de elasticidad en los ensayos de rebote. Efecto de la composición química para muestras de baja y alta densidad.

Ensayos de identación con bajas energías.

El valor de la rigidez del impactor se tomó igual a 1.38 10^{-6} mm^2/N y el coeficiente de Poisson de las muestras igual a 0.3. Mediante ajustes de la fuerza máxima F_{max} frente a $v_0^{6/5}$ y del tiempo de contacto t_c frente a $v_0^{-1/5}$, se determinó el valor de n que se utilizó en la ecuación 4.26 para determinar la rigidez de la muestra K_2. A partir de este valor y mediante la ecuación 4.27 es posible el cálculo del módulo de elasticidad en ensayos de identación. Los valores numéricos de dicha cantidad se presentan en la tabla 7.3.II mientras que su evolución con la densidad y composición química se muestran en las figuras 7.3.4 y 7.3.5.

De nuevo observamos en estos resultados el típico crecimiento del módulo con la densidad. En general los valores obtenidos para los módulos de elasticidad son ligeramente inferiores a los obtenidos en compresión pura a bajas velocidades de deformación, pero considerablemente inferiores a los calculados en los ensayos de rebote por flexión. En la figura 7.3.6 se pueden ver estas diferencias.

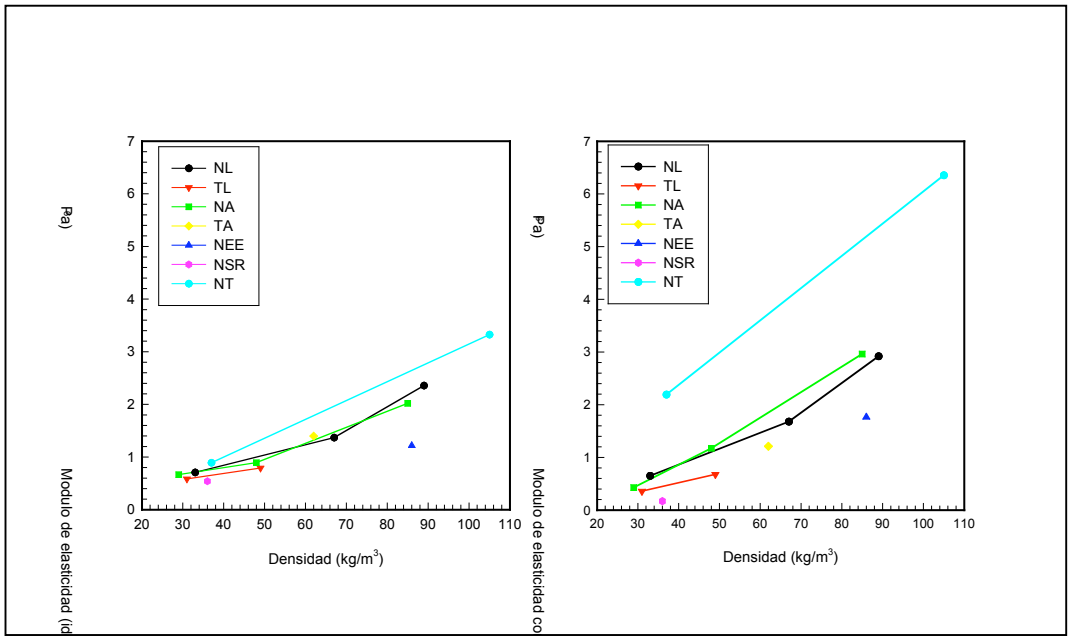


Figura 7.3.5. Módulo de elasticidad a partir de ensayos de rebote y módulo de elasticidad en ensayos de compresión en función de la densidad de la espuma.

Mientras que una representación del módulo de elasticidad obtenido a partir en los ensayos de identación, frente a los valores de dicho módulo en los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación, sigue una línea aproximadamente recta de pendiente menor que la unidad (a=0.475,b=0.469, r ²=0.896), dicho tipo de representación para el módulo de elasticidad en los ensayos de flexión da lugar a una recta con un bajo coeficiente de correlación y con pendiente mucho mayor que la unidad (a= 1.266, b=2.094, r ²=0.457). Estas diferencias se pueden explicar, en parte, teniendo en cuenta que los valores del módulo en flexión resultan ser demasiado altos debido a la compactación del material por los efectos de identación.

Por otra parte, si observamos las diferencias entre unos y otros materiales, se comprueba, que si bien las tendencias obtenidas en ambos tipos de ensayos (ensayos de identación y compresión) son muy similares, las discrepancias observadas entre el comportamiento de unas y otras muestras son menores que las que aparecían en los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación. Como conclusión de este resultado se puede destacar que la compresión pura es ligeramente más sensible que la identación, tanto a la diferente composición química de los materiales como a la diferente morfología de las muestras T y N.

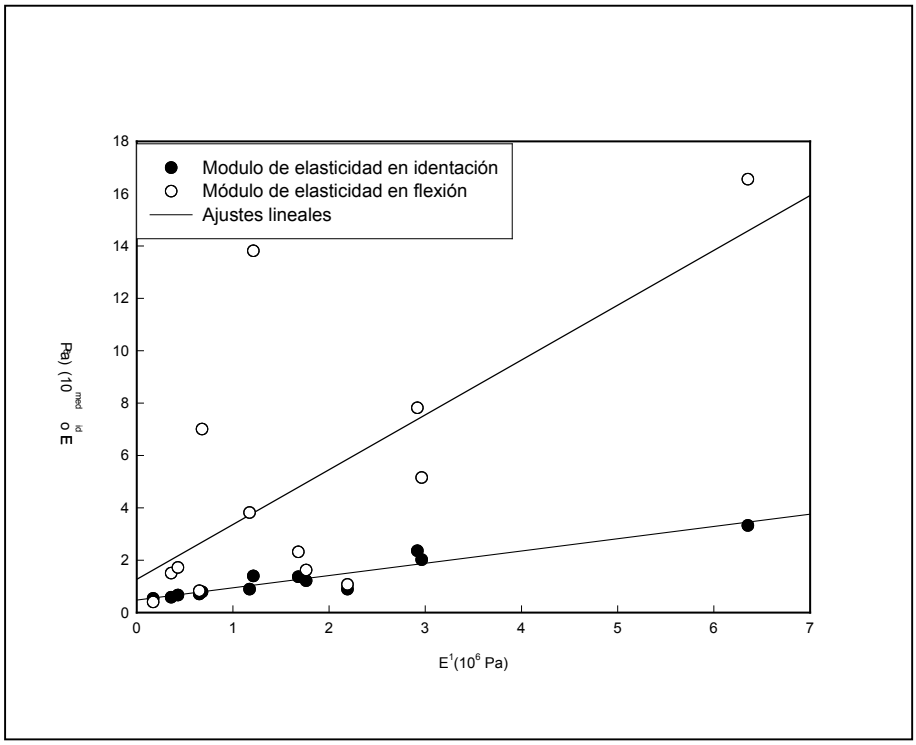


Figura 7.3.6. Módulo de elasticidad en los ensayos de rebote en flexión e identación como función del módulo en compresión.

7.3.4. RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

En este apartado se han caracterizado algunos de los materiales objeto de esta investigación, mediante ensayos de impacto por caída de dardo a velocidades de deformación relativamente altas; aproximadamente 440 s^{-1} para los ensayos de alta energía y entre 50 y 200 s^{-1} para los ensayos de baja energía (muestras de 1 cm de espesor). La importancia de este tipo de ensayos está relacionada con las crecientes aplicaciones de estos materiales en el sector del embalaje. Se ha utilizado un dardo hemisférico teniendo en cuenta que esta geometría representa mejor los posibles efectos del impacto de objetos reales con elementos agudos, que la simple geometría de compresión utilizada por otros autores.

Los resultados de los ensayos de rotura han permitido obtener la tenacidad y resistencia de cada uno de los materiales.

Mientras que el efecto de la composición química sobre la resistencia entraba dentro de lo esperado (en los materiales de alta densidad), materiales basados en

polímeros más rígidos conducen a valores mayores de la resistencia, es interesante el hecho de que los materiales Alveolit sean más resistentes que los Alveolen, resultado aparentemente contradictorio con las medidas previas de compresión. La explicación de este efecto se basa en los diferentes modos de deformación de ambos tipos de experimentos; en los ensayos de flexión la componente principal del esfuerzo sobre la muestra es la tracción en la dirección perpendicular a la del impacto, y en esta dirección las muestras T son más resistentes, debido a que sus celdas están alargadas en esa orientación.

Por otro lado los materiales más tenaces son los basados en cauchos (EVA o EPR), siendo el comportamiento global de los materiales NL el mejor, debido a que presentan tanto una alta tenacidad como una buena resistencia.

Respecto a la caracterización del comportamiento elástico a altas velocidades de deformación mediante ensayos de rebote, debemos decir que los ensayos en flexión dan valores de los módulos que no son del todo correctos (aunque si lo son las tendencias predichas), debido, por una parte, a la identación y por otra a los posibles efectos no lineales, factores que no se han tenido en cuenta en el modelo de cálculo.

Los ensayos de identación proporcionan valores del módulo de elasticidad muy similares y que además siguen las mismas tendencias que las obtenidas mediante los ensayos en compresión. Por esta razón, resultan ser especialmente interesantes en la caracterización de las propiedades elásticas de estos productos a altas velocidades de deformación.

---

[1] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 212, 1988.

[2] Mills, N. J., and Hwang, A. M. H., *Cellular Polymers*, **9**, 259, 1989.

[3] Loveridge, P., and Mills, N. J., *Cellular Polymers*, **10**, 393, 1991.

[4] Casiraghi, T., Casfiglioni, G., Ronchetti, T., *J. Matter. Sci.*, **23**, 459, 1988.

[5] Velasco, J.I., Arencón, D., Rodríguez-Pérez, M. A., Saja de, J. A., Martínez, A. B., *J. Matter. Sci.,* in press 1998.

[6] Rodríguez-Pérez, M.A., Almanza, O., Velasco, J.I , Arencón, D., Saja de, J.A., , *J. Appl. Polym. Sci.*, in press 1998.

CAPÍTULO 7

PROPIEDADES MECÁNICAS

Comportamiento Dinámico Mecánico

7.4. COMPORTAMIENTO DINÁMICO MECÁNICO.

7.4.1. INTRODUCCIÓN.

Desde el punto de vista teórico, la relación entre el comportamiento mecánico de un polímero y su estructura sólo se conoce para polímeros totalmente amorfos. En éstos, los agregados moleculares son tan homogéneos que pueden ser considerados uniformes y es esta simplificación la que permite establecer modelos teóricos[1].

Es bien sabido que en el caso de los polímeros semicristalinos, existen diferentes tipos de agregados moleculares, cada uno con su particular modo de relajación. Esto hace que el comportamiento viscoelástico sea complejo[2,3] y sólo pueda ser estudiado mediante el uso de modelos fenomenológicos que se aproximan, en mayor o menor grado, a los resultados experimentales.

Dentro del grupo de ensayos mecánicos, están las medidas dinámicas en las que la deformación (o el esfuerzo) que se aplica a la muestra es periódica (generalmente sinusoidal), de frecuencia determinada, de tal modo que se produce en el material un esfuerzo (o una deformación) también sinusoidal, aunque desfasada con la causa que la origina[4,5]. El desfase entre causa y efecto nos da información acerca de los modos de relajación de la cadena polimérica, y ésta es la gran ventaja de esta técnica dinámica sobre las medidas estáticas en las que dicho desfase no puede ser evaluado.

7.4.2. RESULTADOS.

7.4.2.1. Comportamiento a bajas deformaciones.

Si como ya hemos comentado el comportamiento viscoelástico de un polímero es complejo, es bastante razonable intuir que un material de dos fases, constituido por una matriz polimérica y un gas, va a tener un comportamiento aún más complicado.

Es importante destacar en este punto, que si bien la respuesta a vibraciones de baja frecuencia de espumas de celda abierta ha sido previamente estudiada[6,7], no hemos encontrado ninguna referencia sobre la respuesta a este tipo solicitación en espumas de celda cerrada. Lógicamente, cabe pensar que el comportamiento de ambos materiales va a

ser diferente puesto que los mecanismos de deformación y de disipación de energía también lo son:

Los mecanismos principales que condicionan la disipación de energía de una espuma de celda abierta son[6,7]:

• La respuesta viscoelástica del polímero a bajas deformaciones.

• La relajación de esfuerzos en el polímero a altas deformaciones y la recuperación de las aristas de las celdas tras su alabeo.

• El flujo del fluido en el interior del material, mecanismo que opera tanto a bajas como a elevadas deformaciones.

• El flujo de calor o amortiguamiento térmico debido al flujo del fluido a través del material, mecanismo que opera a altas frecuencias (frecuencias acústicas).

Naturalmente en una espuma de celda cerrada no se debe esperar tener mecanismos asociados con el flujo del fluido, lo que justifica que estos materiales no tengan buenas propiedades de absorción acústica[8,9,10], y si se debe considerar que aparecerán mecanismos adicionales relacionados con el gas que tenemos encerrado en las celdas.

De cara a entender el comportamiento general de estos materiales tratemos, en primer lugar, de analizar los resultados de la figura 7.4.1. En ésta se presentan los datos de la caracterización dinámico mecánica, módulo de almacenamiento (E`), módulo de pérdidas (E") y tan δ, de algunas de las espumas de tipo NA en experimentos realizados con muy bajas deformaciones (deformación estática, ε_{es}=2% y deformación dinámica, ε_{di}=0.11%), a una frecuencia de 1 Hz y con una velocidad de calentamiento de 5ºC/min.

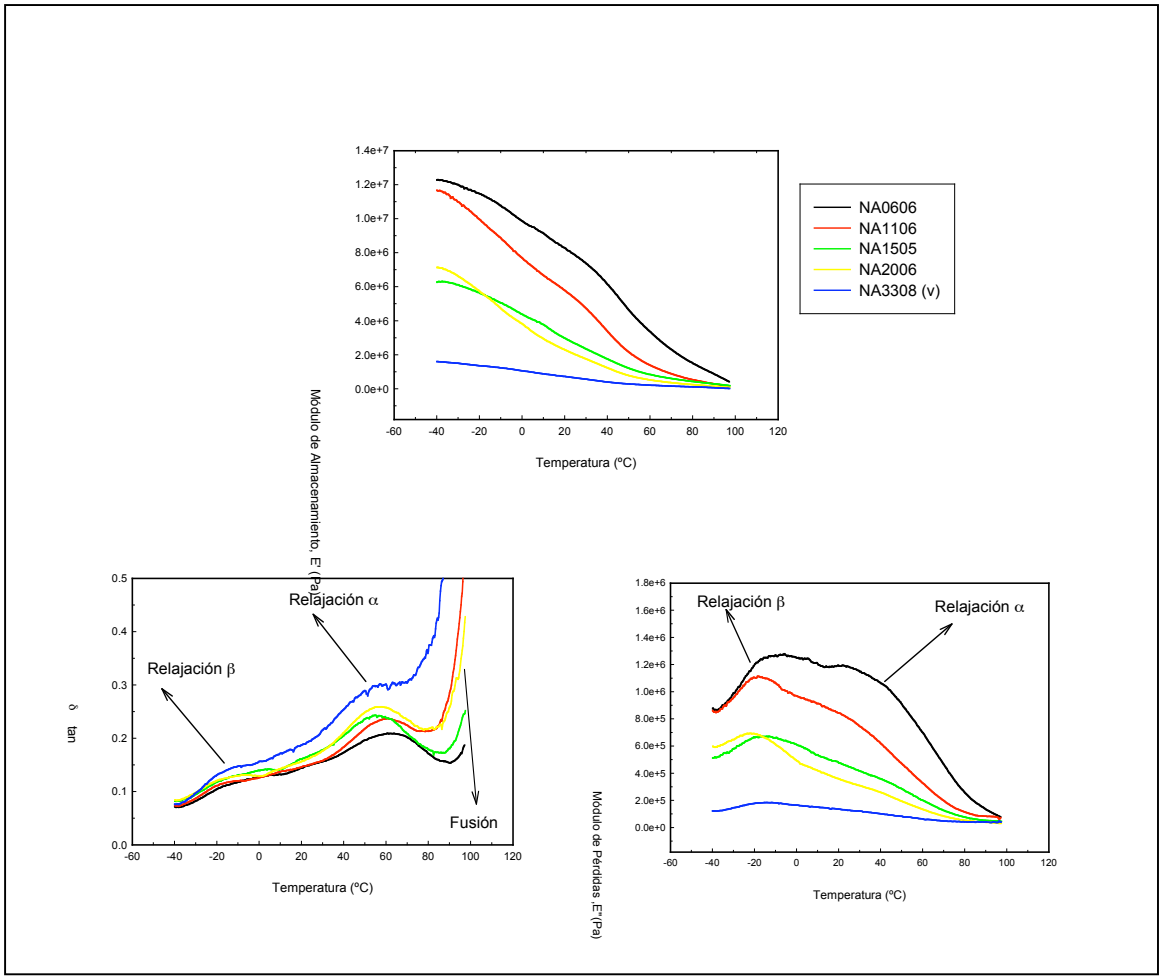


Figura 7.4.1. Respuesta dinámico mecánica de un conjunto de espumas del mismo tipo (NA) a bajas deformaciones.

Recordemos que los materiales NA estaban basados casi al 100 % en LDPE (presentaban una pequeña cantidad de EVA) y que presentamos los datos para materiales de diferentes densidades. De la figura anterior se pueden extraer una serie de conclusiones respecto a la respuesta viscoelástica de materiales de la misma composición química y diferente densidad, que además resultan ser validos para todos los tipos estudiados.

• El módulo de almacenamiento crece con la densidad del material en todo el rango de temperaturas bajo estudio.

• A altas temperaturas (por encima de la temperatura de fusión) el módulo de almacenamiento tiende hacia un valor constante de aproximadamente 10^6 Pa.

• El factor de pérdidas y el módulo de pérdidas de todas las muestras presenta un comportamiento en el que se pueden distinguir, en mayor o menor medida, dependiendo de la densidad del material y de la relajación considerada, las relajaciones viscoelásticas del polímero base del material. Para las muestras NA se observan las relajaciones α, β y la fusión de la matriz polimérica, relajaciones características del polietileno.

• Los valores numéricos del factor de pérdidas y la posición de la relajación α y de la fusión dependen de la densidad del material. Así, se observa que el factor de pérdidas decrece con la densidad a altas temperaturas, siendo este decrecimiento mucho menos evidente a bajas temperaturas (figura 7.4.2) y, que tanto la fusión como la relajación α (observadas en la curva de la tan δ frente a la temperatura) aparecen a menores temperaturas para las muestras menos densas.

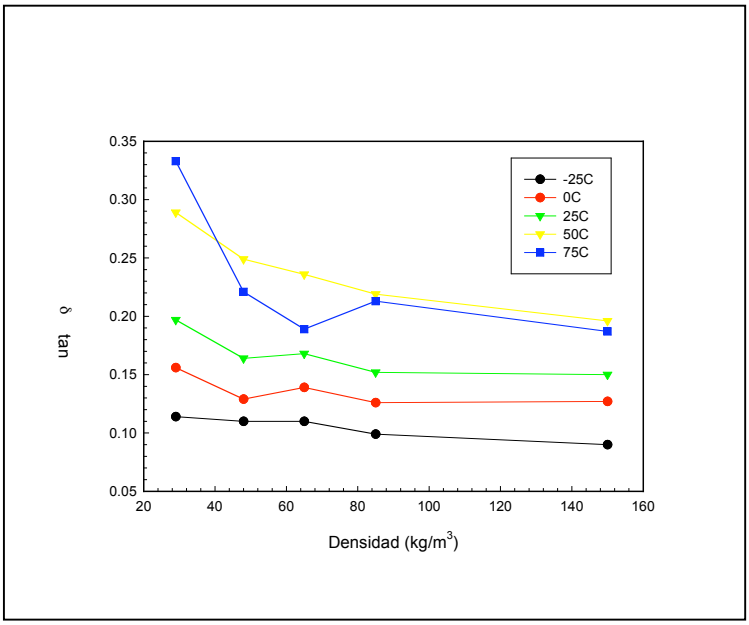


Figura 7.4.2. Factor de pérdidas como función de la densidad para las muestras NA a diferentes temperaturas.

Algunos de los resultados anteriores eran previsibles. Así, por ejemplo, el módulo de almacenamiento (E'), para materiales de bajo factor de pérdidas (como los considerados), prácticamente coincide con el módulo complejo o módulo de elasticidad dinámico (E^*) (ecuación 7.4.1), que da cuenta del cociente entre el esfuerzo dinámico aplicado y la deformación dinámica producida. Es evidente que el esfuerzo dinámico necesario para deformar dinámicamente el material una cierta cantidad, va a ser tanto mayor cuanto mayor sea la densidad. Esto es debido a la mayor resistencia mecánica de los elementos que forman las celdas para muestras más densas, resultado que es análogo al encontrado en los ensayos estáticos y de impacto.

$$E^* = \frac{E'}{\cos\delta} \tag{7.4.1}$$

Además, debido a la estructura molecular entrecruzada de las espumas, su módulo de almacenamiento no cae abruptamente tras la fusión de la fase cristalina del material, como sucedería en un polietileno no entrecruzado, sino que se mantiene en un valor de aproximadamente 10^6 Pa, típico de materiales elastoméricos[11].

Por otro lado, en el rango de bajas deformaciones, debemos esperar que el mecanismo principal que controla la respuesta del material sea la flexión y el estirado de las paredes de las celdas, por lo que es natural que seamos capaces de detectar las relajaciones de la matriz polimérica[12]. Ahora bien, si consideramos como único mecanismo el anterior, deberíamos esperar que el factor de pérdidas no dependiera de la densidad y que las relajaciones ocurrieran a la misma temperatura para todas las muestras de la misma composición, conclusiones que como hemos visto contradicen los resultados experimentales. Esto induce a pensar que hay mecanismos adicionales que no se han considerado o que existen factores adicionales que no se han tenido en cuenta.

Existen varias posibilidades que podrían explicar lo anterior. Analicémoslas una a una:

1. El mecanismo que controla el comportamiento de los materiales es, efectivamente, la flexión y estirado de las paredes de las celdas, pero la microestructura de las paredes de las celdas cambia con la densidad, es decir es diferente para cada material, y ello se refleja en un espectro dinámico mecánico distinto para cada densidad.

Esta explicación no parece correcta si tenemos en cuenta que no hemos obtenido variaciones apreciables en la respuesta de estos materiales a técnicas sensibles a las características del polímero base en la espuma (DSC y WAXD). Así, por ejemplo, veíamos mediante DSC que el punto de fusión y la cristalinidad de todos estos materiales era el mismo.

2. Los resultados se deben a un problema experimental, relacionado con las distintas propiedades térmicas de los materiales (diferente conductividad térmica y diferente masa de muestra de cada espuma; todos los materiales tienen aproximadamente el mismo calor específico[13]), que podría ser fuente de un desfase térmico diferente para cada material, entre la temperatura registrada por el termopar y la temperatura real de la espuma.

Se comprobó que esta posibilidad no explicaba los resultados anteriores. Para ello se realizaron experiencias a otras velocidades de calentamiento, con diversa cantidad de masa y espesor.

3. Si se tienen en cuenta los mecanismos que controlan todas las propiedades físicas expuestas a lo largo de este trabajo, es evidente que aparte de la contribución que proviene de la matriz polimérica se debe considerar el efecto del gas incluido en las celdas.

Este efecto debería ser más importante para las muestras de más baja densidad y también debería ser más importante cuanto mayor es la deformación aplicada (este segundo resultado se probará más adelante). Además si se tiene en cuenta que el gas tiende a expandirse cuando crece la temperatura, el efecto del gas sobre la respuesta viscoelástica debería depender de la temperatura.

Las tres características básicas anteriores, que estarían asociadas a la contribución del gas, la muestran nuestros resultados experimentales, ya que el comportamiento de las muestras de baja densidad es el que más difiere del que tendría el polímero no espumado, y además las diferencias entre el comportamiento de las muestras de alta y baja densidad crecen cuanto mayor es la temperatura.

4. A pesar de que el mecanismo anterior cumple varias de las características fundamentales para explicar los resultados experimentales, se debe además considerar otra posibilidad que, en nuestra opinión, podría estar influyendo en la respuesta global de las espumas. Para ello resulta interesante analizar la respuesta de una barra de polietileno en un ensayo de flexión a tres puntos, que simularía, en una primera aproximación, el comportamiento de las paredes de las celdas cuando se realiza un ensayo dinámico mecánico con bajas deformaciones.

En la figura 7.4.3 comparamos el factor de pérdidas a temperatura ambiente obtenido para dos muestras del mismo material (polietileno (TA1002), con dimensiones 25*5*1.7mm^3) en función de la deformación aplicada y ensayada en flexión a tres puntos, con diferente distancia entre los apoyos (20 y 15 mm).

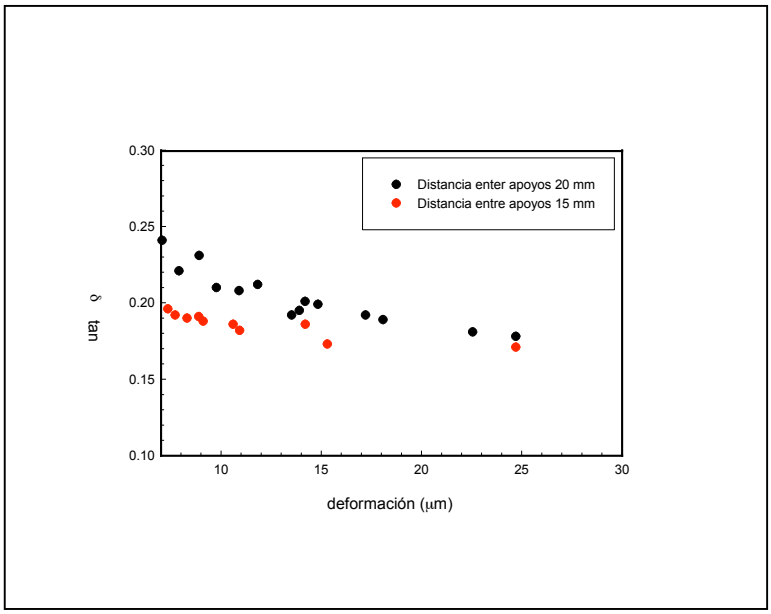


Figura 7.4.3. Ensayos en flexión en tres puntos de una muestra sólida (TA1002) para diferentes distancias entre apoyos

En primer lugar, puede observarse como el comportamiento dinámico mecánico del material debe considerarse como no lineal, ya que el factor de pérdidas decrece ligeramente cuando mayor es el valor de la deformación dinámica aplicada, siendo esto independiente de la deformación estática. Además, parece existir una pequeña diferencia entre los factores de pérdidas obtenidos cuando medimos con diferentes distancias entre

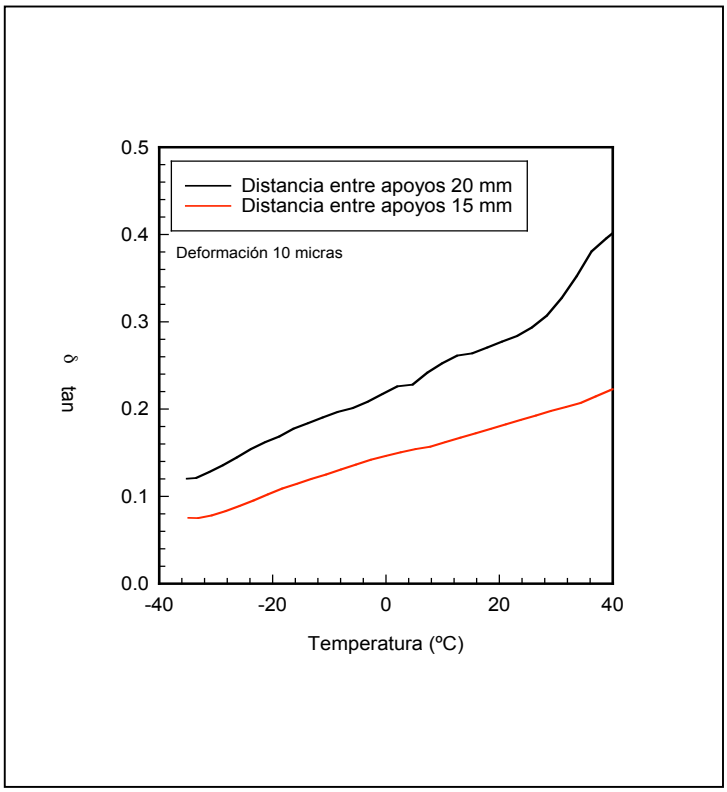


Figura 7.4.4. Ensayos de flexión en tres puntos como función de la temperatura, muestra sólida TA1002, con diferentes distancias entre apoyos y misma deformaciones estática (1%) y dinámica (10 micras)

apoyos. El resultado anterior se confirmó mediante ensayos en función de la temperatura, realizados con los mismos valores de la deformación estáticas, y con el mismo valor para la deflexión dinámica en el centro de la probeta (10 micras) (figura 7.4.4).

El resultado anterior se debe a que para barras de diferente tamaño y experimentos realizados con diferentes distancias entre apoyos, no es equivalente deformar la misma cantidad cuando esta deformación viene dada por la deflexión en el centro de la probeta. Si volvemos a representar la figura 7.4.3 pero esta vez en función de las deformaciones (figura 7.4.5), calculadas según la expresión 7.4.2[14], se comprueba que el factor de pérdidas sigue decreciendo conforme aumentamos la deformación dinámica (comportamiento no lineal), pero se obtiene el mismo valor si los ensayos se realizan con diferentes distancias entre apoyos.

$$\varepsilon = \frac{6\Delta W W^2}{S^2} \tag{7.4.2}$$

W es la altura de la muestra, S la distancia entre apoyos y ΔW la es la deflexión en el centro de la probeta.

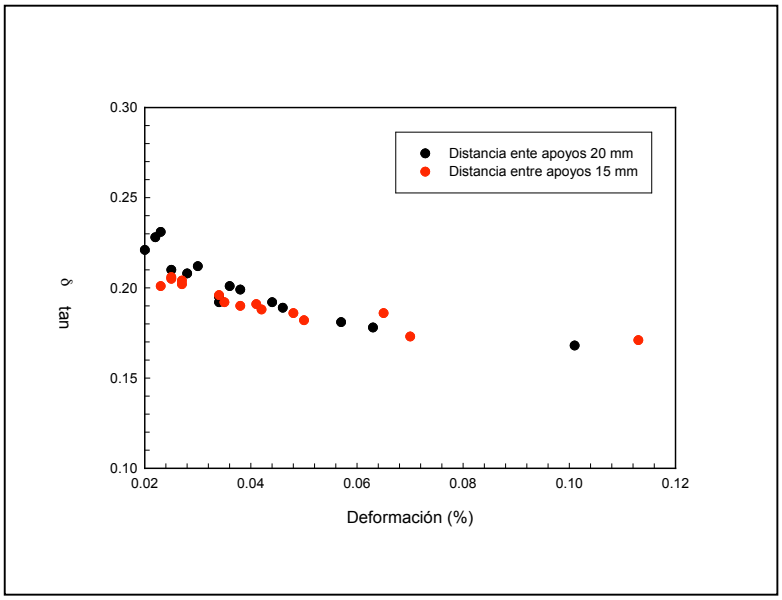


Figura 7.4.5. Factor de pérdidas como función de la deformación dinámica para el material sólido (TA1002) en ensayos de flexión en tres puntos con diferentes distancias entre apoyos

Los resultados anteriores indican que, para que dos barras del mismo material (polietileno) y de diferente tamaño tengan el mismo valor de tan δ, deben ser deformadas la misma cantidad, estando definida esta deformación por la expresión 7.4.2. De este modo, y como consecuencia de lo anterior, resulta claro que si lo que se tiene son probetas del mismo material pero con diferentes dimensiones podrían dar lugar a distintos valores de la fase.

Si se traslada este resultado a nuestras espumas, considerando que a bajas deformaciones lo que está sucediendo es una flexión y un estirado de las paredes de las celdas, y se tiene en cuenta que muestras de diferente densidad tienen paredes de celda

con dimensiones variables (diferente tamaños de celda y diferentes espesores de las paredes de las celdas), tendremos que ante una deformación externa, la deformación que sufrirá cada pared de celda será diferente y esto se traducirá en diferentes valores del factor de pérdidas causados por la distinta respuesta de cada elemento de las celdas. En este sentido, si sometemos al material a una deformación macroscópica ε_{mac}; cada una de las celdas, bajo el supuesto de deformación uniforme, se deformará la cantidad anterior ε_{mac}; ahora bien si las celdas se deforman principalmente por flexión de sus paredes, la deformación ε_{mac} será proporcional al cociente $\Delta W/S$ (donde ΔW es la deflexión de cada pared y S la longitud de la misma)[15], con lo que la deformación de cada pared de celda vendrá dada por:

$$\varepsilon \propto \frac{6\varepsilon_{mac}W^2}{S} \qquad (7.4.3)$$

Según esta ecuación un aumento de W o una disminución de S daría lugar a mayores valores de la deformación de cada pared de celda, resultado que teniendo en cuenta la figura 7.4.5, conduciría a un menor valor de la fase.

Para nuestras espumas, W podría asimilarse al espesor de las paredes de celda mientras que S estaría relacionado con el tamaño medio de celda. Una espuma de mayor densidad, en nuestro caso y como quedó probado en el apartado dedicado a la estructura celular (apartado 5.3), tiene celdas más pequeñas y con paredes más gruesas, lo que según el razonamiento anterior daría lugar a menores valores de tan δ.

Una vez analizados los diferentes mecanismos que podrían estar influyendo en la respuesta viscoelástica de las espumas, en el rango de muy bajas deformaciones, podemos continuar nuestro análisis de la figura 7.4.2.

El hecho constatado previamente, y que hace que la fusión de la matriz polimérica se observe a menores temperaturas que las que se observan mediante DSC, ya se había detectado cuando se estudió la dependencia del coeficiente de expansión térmica con la temperatura. Veíamos entonces que las muestras menos densas tenían un punto de fusión menor que las más densas, siendo el de éstas últimas muy próximo al medido mediante DSC. Los resultados de DMA son cualitativamente análogos pero las diferencias

observadas entre los puntos de fusión, medidos por DMA y DSC, son superiores a los registrados por TMA y DSC. Parece evidente, por lo tanto, que el origen de ambos desplazamientos de los picos es el mismo y está relacionado, como se ha comentado previamente, con los esfuerzos internos que aparecen en el material. Todo ello consecuencia, por una parte de la expansión del gas en los poros, y por otra por el aumento de la movilidad molecular en el polímero base, resultado del aumento de la temperatura y de los esfuerzos externos aplicados.

Por lo tanto, la explicación de los diferentes espectros dinámicos mecánicos, para muestras de la misma composición química e igual tipo de espumado, pero con diferentes densidades, están basados, en nuestra opinión, en dos efectos diferentes.

Por una parte, la contribución del gas en el interior de los poros influye en la respuesta viscoelástica del material siendo este efecto más apreciable en las muestras menos densas; un incremento de la temperatura provoca un aumento de la movilidad molecular del polímero base, que da lugar a un desplazamiento de las relajaciones a más bajas temperaturas y a un mayor valor del factor de pérdidas.

Por otro lado, no se debe descartar que una parte de dichas diferencias se deban a la distinta respuesta de las paredes de las celdas ante un mismo valor de la deformación macroscópica y que, debido a sus diferentes tamaños, den lugar a diferentes valores de las deformaciones microscópicas. Este efecto sería el que justificaría los pequeñas diferencias observadas a bajas temperaturas.

7.4.2.2. Comportamiento no lineal a temperatura ambiente.

En general la viscoelasticidad lineal se observa a bajas deformaciones, condiciones bajo las que el módulo de elasticidad es independiente de los esfuerzos aplicados o de las deformaciones producidas. A más altos esfuerzos o deformaciones el módulo pasa a depender de los valores de estas deformaciones y el material comienza a comportarse de manera no lineal. Es bien conocido que algunos polímeros semicristalinos, como por ejemplo el polipropileno o el polietileno de alta densidad, no presentan una región en la que el módulo sea independiente de las deformaciones, incluso en el caso de que éstas sean muy bajas[16,17,18]. Sin embargo no hemos encontrado investigaciones de este tipo de estudios en espumas de poliolefinas de celda cerrada.

En estos últimos compuestos, y debido a dicha no linealidad es lógico que aparezcan dificultades y ambigüedades en la interpretación de los resultados experimentales. Además de la variables mecánicas usuales, tiempo (t) o frecuencia (f), y temperatura (T), es necesario tener en cuenta los esfuerzos aplicados (esfuerzo estático σ_{est} y esfuerzo dinámico σ_{din}) o las deformaciones producidas (deformación estática ε_{est}, deformación dinámica ε_{din}).

Para materiales con propiedades no lineales, el comportamiento mecánico en experimentos dinámicos está caracterizado por el módulo de almacenamiento y el factor de pérdidas. Las dependencias funcionales son de la forma:

$$E' = E'(T, f, \varepsilon_{est}, \varepsilon_{din}) \tag{7.4.3}$$

$$tan\delta = tan\delta(T, f, \varepsilon_{est}, \varepsilon_{din}) \tag{7.4.4}$$

Analizados algunos de los mecanismos fundamentales que debemos considerar en el análisis del comportamiento dinámico mecánico de estos materiales, presentaremos a continuación los resultados más significativos sobre la influencia de las variables externas, deformación estática y deformación dinámica, en el comportamiento de nuestras espumas.

En la figura 7.4.6 se ha representado un ejemplo típico (espuma NA3610.5) de las curvas esfuerzo dinámico en función de la deformación dinámica, para diferentes deformaciones estáticas. Una observación de dicha figura ya demuestra que el comportamiento dinámico mecánico de la espuma es no lineal, hecho cuya primera consecuencia es que el módulo complejo E* ($E^*=d\sigma_{din}/d\varepsilon_{din}$) depende tanto de la deformación estática como de la dinámica (figura 7.4.7). Un aumento de la deformación estática lleva consigo una disminución del módulo complejo, observándose, en el rango de deformaciones estudiadas, tres zonas diferentes en el comportamiento del material. A bajas deformaciones estáticas el módulo complejo es aproximadamente constante, a más altas deformaciones dicho módulo decrece rápidamente, y para deformaciones por encima del 20% el módulo vuelve a ser constante. El comportamiento anterior se mantiene para todas las deformaciones dinámicas aunque la dependencia del módulo con la deformación

estática es menor para los experimentos con mayores deformaciones dinámicas. Este comportamiento es similar al que presenta el módulo de elasticidad estático (que puede obtenerse mediante la derivada de las curvas esfuerzo deformación a bajas velocidades de deformación).

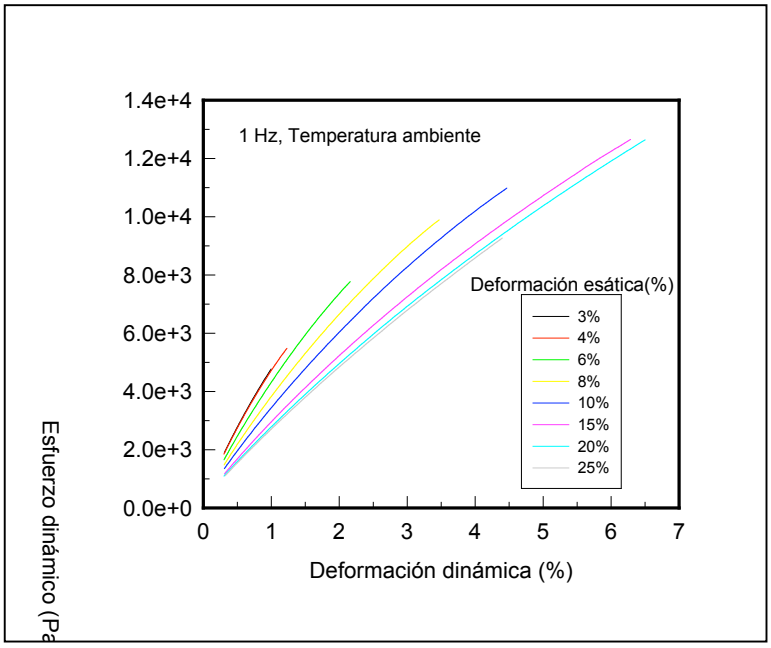


Figura 7.4.6. Ejemplo típico (NA3610.5) del comportamiento del esfuerzo dinámico en función de la deformación dinámica para diferentes valores de las deformaciones estáticas.

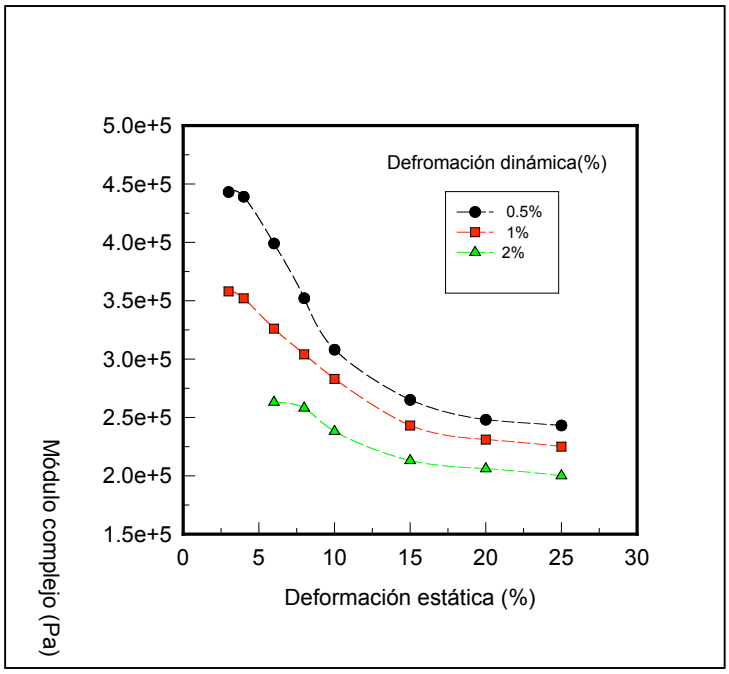


Figura 7.4.7. Módulo complejo como función de la deformación estática y de la deformación dinámica.

Del resultado anterior podemos concluir que, al menos para bajas deformaciones dinámicas, el comportamiento del módulo dinámico es similar al del módulo estático, lo que sugiere que los mismos mecanismos que controlaban el comportamiento estático (apartado 7.1) van a ser los responsables de la respuesta dinámica.

Una consecuencia importante de las propiedades no lineales de estos materiales es que, para comparar el comportamiento de unas y otras espumas, resulta fundamental agrupar los datos para los mismos valores de las deformaciones macroscópicas. En este sentido hemos elegido cuatro puntos representativos, dentro del rango de deformaciones estudiadas.

$\varepsilon_{est} = 4\%$, $\varepsilon_{din}=0.5\%$, $\varepsilon_{est} = 10\%$, $\varepsilon_{din}=0.5\%$

$\varepsilon_{est} = 4\%$, $\varepsilon_{din}=1\%$, $\varepsilon_{est} = 10\%$, $\varepsilon_{din}=1\%$

Las variaciones del módulo complejo como función de la densidad, para las

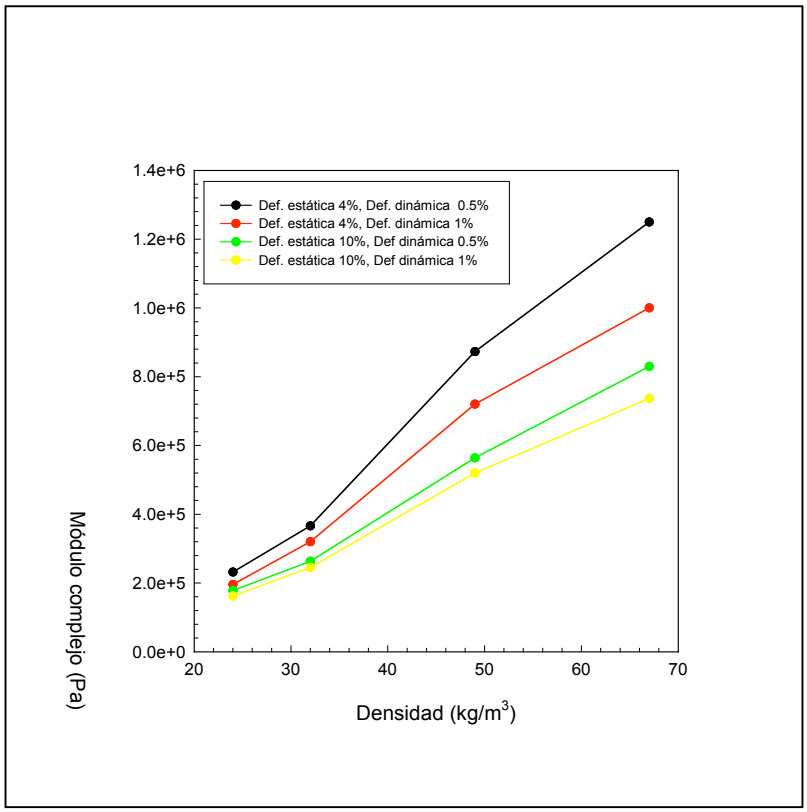


Figura 7.4.8. Módulo complejo como función de la densidad para las muestras TA y para diferentes valores de las deformaciones aplicadas.

muestras TA, y para las diferentes situaciones experimentales anteriores, se muestran en

la figura 7.4.8. En esta figura se puede ver como E* tiene una evolución ligeramente diferente con la densidad para cada una de las situaciones anteriormente definidas.

Para completar el análisis de la no linealidad de estos materiales, necesitamos caracterizar el comportamiento del factor de pérdidas. En la figura 7.4.9 se representa para las espumas TA, el cambio de dicho factor con la densidad. Puede verse que la evolución de dicha cantidad con la densidad se modifica cuando cambiamos las deformaciones aplicadas. Así, para las espumas de menor densidad la deformación estática juega el papel fundamental en los valores numéricos de la fase, siendo el efecto de esta deformación menos importante para las muestras más densas. En cambio, el efecto de la deformación dinámica resulta ser menos importante para las muestras menos densas, siendo el factor clave en la respuesta de las espumas más densas (figura 7.4.10).

Este complicado comportamiento viscoelástico tiene su origen en que los cambios en las deformaciones estáticas y dinámicas modifica, por una parte, la respuesta de la estructura celular y por otra la contribución del gas a las propiedades viscoelásticas globales.

Estos resultados, junto con los descritos en el apartado anterior, sugieren que los mecanismos fundamentales que controlan el comportamiento de las espumas son:

• En primer lugar aparece una contribución relacionada con la respuesta viscoelástica de la estructura celular. Es decir la respuesta a una excitación sinusoidal de una estructura interconectada de paredes y aristas de celdas de muy pequeño espesor, y conformadas a partir de un material con propiedades mecánicas no lineales.

• En segundo término, la contribución anterior se ve modificada por el efecto del gas en el interior de las celdas. Esta influencia va a ser más importante en muestras poco densas y cuando se incrementa la presión efectiva del gas en las celdas, es decir cuando aumenta la deformación estática o la temperatura.

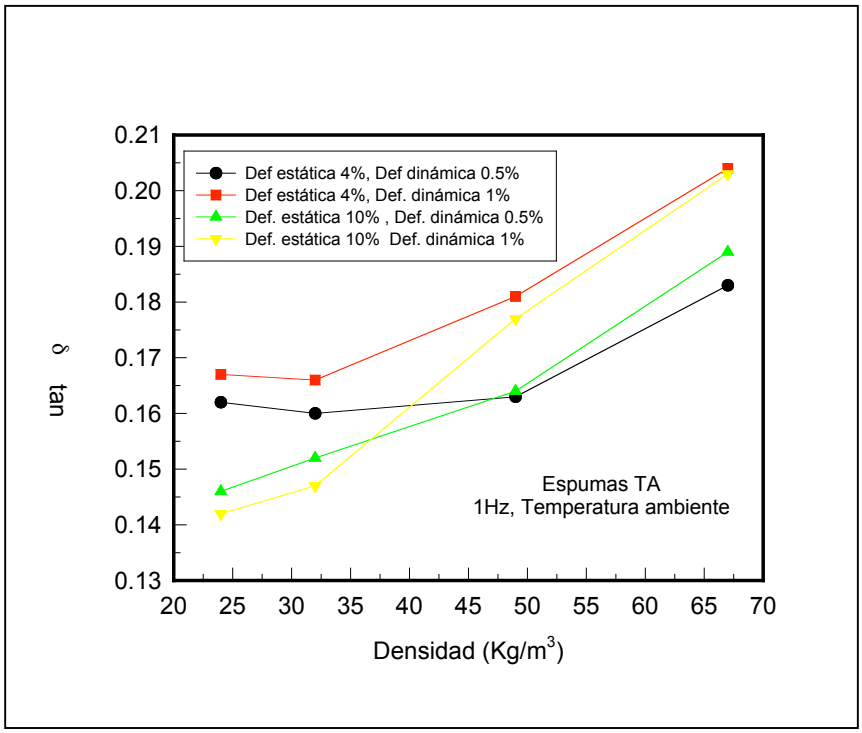


Figura 7.4.9. Factor de pérdidas como función de la densidad para las muestras TA y para diferentes valores de las deformaciones aplicadas.

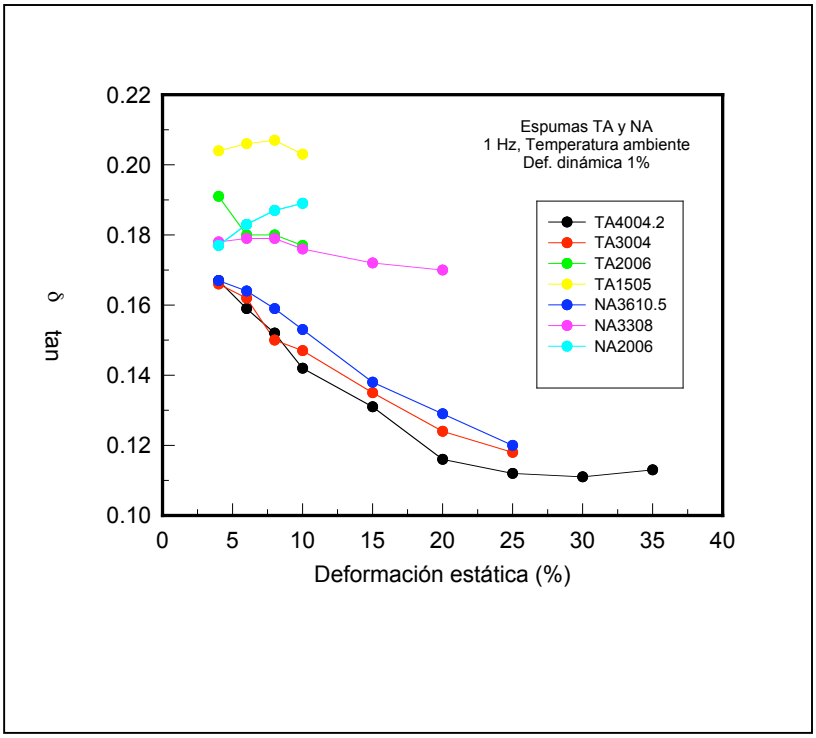


Figura 7.4.10. Factor de pérdidas de las muestras NA y TA como función de la deformación estática para un valor fijo de la deformación dinámica (1%).

La respuesta de la estructura celular es la principal responsable, a temperatura ambiente, del comportamiento de materiales de densidades superiores a aproximadamente 50 kg/m^3. Para estos productos la fase apenas depende de la deformación estática y su comportamiento se caracteriza por un incremento del factor de pérdidas cuando se incrementa la deformación dinámica.

Para las muestras de baja densidad (menor de aproximadamente 50 kg/m^3) y a temperatura ambiente, la respuesta del material se ve afectada por la contribución del gas. Debido a esto un aumento de la deformación estática lleva consigo una disminución de la fase.

La interpretación anterior justifica el comportamiento a temperatura ambiente. A temperaturas inferiores o superiores, la contribución relativa del gas a la respuesta del material cambia y es tanto mayor cuanto más alta es la temperatura, lo que naturalmente modifica la división anterior entre muestras de bajas o altas densidades.

Desde el punto de vista práctico los resultados anteriores tienen, al menos, dos consecuencias importantes.

• En aplicaciones reales en las que los valores numéricos del módulo de almacenamiento y del factor de pérdidas sean decisivos, por ejemplo en sistemas para amortiguar vibraciones mecánicas ("constrained layer system", "extensional layer system"[4,19]), se deben obtener estas propiedades en las condiciones en las que el material va a ser aplicado. Se debe tener en cuenta la deformación estática a la que estará sometida la espuma, la amplitud de las vibraciones que se desean amortiguar, la temperatura a la que estará la muestra y las frecuencias de la vibraciones que se desean atenuar.

• Por otra parte, y desde el punto de vista de la caracterización experimental, es importante disponer de los resultados anteriores, ya que si nuestra intención es obtener información, lo más fiable posible, respecto a la morfología del polímero base que forma la espuma (por ejemplo queremos obtener información acerca de las diferencias entre dos espumas basadas en diferentes tipo de LDPE), se debe no solo experimentar los materiales bajo las misma condiciones, (misma deformaciones estáticas y dinámicas, misma frecuencia y temperatura) sino que además es necesario estudiar materiales de similar densidad, para de este modo asegurar una contribución similar del gas en las

celdas. En este sentido el efecto de la composición química sobre la respuesta viscoelástica ya fue analizado en el apartado 5.2.

7.4.3. RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Nuestros resultados experimentales muestran un complicado comportamiento dinámico mecánico no lineal de las espumas polímericas de celda cerrada basadas en poliolefinas, comportamiento que difiere considerablemente del que tienen las espumas de celda abierta. Estas diferencias tienen su origen en los diferentes mecanismos microscópicos que controlan las propiedades de unos y otros materiales.

Mientras que los valores del módulo de almacenamiento parecen estar controlados por mecanismos similares a los que controlan el comportamiento mecánico estático, para evidenciar el comportamiento del factor de pérdidas se deben tener en cuenta al menos tres efectos diferentes.

• La respuesta no lineal de una estructura celular, formada por paredes y aristas de muy pequeño espesor y conformadas a partir de un material polimérico no lineal.

• La contribución del gas a la respuesta dinámica. Esta contribución va a ser tanto menor cuanto mayor es la densidad y tanto mayor cuanto más alta sea la temperatura.

• La misma deformación macroscópica no da lugar a deformaciones microscópicas equivalentes de las paredes de las celdas.

Los resultados anteriores son importantes tanto desde el punto de vista aplicativo (se deben tener muy en cuenta las condiciones en las que la muestra va a ser aplicada), como desde el punto de vista de su caracterización. Para comparar espumas de diferentes composiciones químicas es importante disponer de muestras de la misma densidad, experimentadas bajo las mismas condiciones.

Por último debemos destacar que estamos ante un tema de investigación abierto, ya que si bien hemos identificado algunos de los mecanismos que controlan el comportamiento de las espumas, sería muy interesante avanzar en la comprensión de los mismos.

En este sentido serían necesarios estudios en un rango de deformaciones más amplio del que hemos podido utilizar en este trabajo, incluir el efecto de la frecuencia, y analizar las propiedades no lineales a otras temperaturas, diferentes de la temperatura ambiente.

---

[1] Perez, J. "*Physique et mécanique des polymères amorphes*", Tec. Doc., Paris, Francia, 1992.

[2] Pereña, J. M., *Anales de Fïsica*, **68**, 207, 1972.

[3] Pereña, J.M., *J.Appl.Polym.Sci*, **27**, 687, 1982.

[4] Sperling, L. H., in *"Sound and Vibration Damping with Polymers"*, Corsaro, R.D, and Sperling, L. H. (ed.), American Chemical Society, 1990.

[5] Campbell, D. and White, J. R., *"Polymer Characteriztion"*, Chapman and Hall, London, 1989.

[6] Hilyard, N.C., Lee, W.L, Cunningham, A., *"Energy Dissipation in Polyurethane Cushion Foams and its Role in Dynamic Ride Confort"*, Buist J. M. de., Proceedings of the International Conference on Cellular Polymers, Rapra Technology LTD , London, U.K., 1991.

[7] Hilyard, N.C., *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A., (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[8] Soto, P. F., Herraez, M., Gonzalez, A., Saja de, J.A, *Polymer Testing*, **13**, 77, 1994.

[9] Lacosta Berna, J.M., *Revista de Plásticos Modernos*, **435**, 289, 1992.

[10] Patrick, N.J. R., *J. Acoust. Soc. Am.*, **89**, 1532, 1991.

[11] Young, R. J., Lovell, P. A., *"Introduction to Polymers*", Chapman and Hall, London, 1991,

[12] Rodríguez-Pérez, M. A., Rodríguez-Llorente, S., Saja de, J.A., *Polym. Eng. Sci.,***37**, 959, 1997.

[13] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 207, 1988.

[14] Timshenko, S. P., *"Resistencia de Materiales"*, Espasa Calpe S.A., Madrid, p. 263, 1970.

[15] Gibson, L. J., Ahsby, M. F., *"Cellular Solids: Structure and Properties"*, Pergamon Press, Oxford, England, p. 129, 1988.

[16] Lai, J., Brakker A., *Polymer*, **36**, 93, 1995.

[17] Turner, S., *Brittish Plast.*, **37**, 440, 1964.

[18] Breton, M. G., Croll, S. G., Dulkett, R. T., and Ward, I. M., *J.Mech.Phys.Solids.*,**22**, 97, 1974.

[19] Jarzynski, J., in *"Sound and Vibration Damping with Polymers"*, Corsaro, R.D, and Sperling, L. H. (ed.), American Chemical Society, 1990.

CAPÍTULO 8

DOS EJEMPLOS DE LA MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS ESPUMAS DE POLIOLEFINAS MEDIANTE EL CONTROL DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y DE LA ESTRUCTURA CELULAR

8.1. INTRODUCCIÓN.

A lo largo de esta investigación hemos estudiado diversas propiedades físicas de un conjunto de espumas de poliolefinas, todas ellas relacionadas con las aplicaciones de estos productos. Nuestra principal intención ha sido descubrir qué mecanismos físicos controlaban cada propiedad para poder esclarecer como éstas quedaban determinadas por las características básicas del material, paso primordial en la optimización de este tipo de productos. Por otra parte, cada aplicación concreta tiene una serie de requerimientos especiales, y la espuma que debemos diseñar para dicha aplicación será aquella que los cumpla, manteniendo un costo lo más bajo posible. En principio los resultados que nosotros hemos presentado nos van a permitir, en muchos casos, seleccionar el material óptimo para una aplicación concreta.

En este sentido ya hemos incluido en las conclusiones de algunos de los apartados una pequeña guía de qué espumas de las estudiadas son los más adecuadas para las aplicaciones relacionadas con la propiedad física estudiada en ese apartado. En este último capítulo presentaremos dos ejemplos, en los que tratamos de poner de manifiesto como, dependiendo de las necesidades de la aplicación, podemos tratar de diseñar el producto "a medida", mediante el cambio de las características básicas de la espuma: densidad, composición química y estructura celular.

Los resultados experimentales que presentaremos se corresponden con las propiedades de materiales basados en mezclas de LDPE y EVA, de EVA y EPR y de LDPE y el copolímero VS. Estos datos ya han sido analizados a lo largo de esta memoria, pero pensamos que resultaría muy interesante presentarlos en un solo apartado, para así poner más claramente de manifiesto algunos de los aspectos relacionados con la optimización de las propiedades de estos productos.

8.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE EVA EN LAS PROPIEDADES TÉCNICAS DE ESPUMAS BASADAS EN MEZCLAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD Y EVA.

Cuando se desea cubrir los requerimientos vinculados a una aplicación mediante el uso de una espuma, es necesario ponderar diversas consideraciones.

Una de ellas es el factor costos y su eventual reducción. En principio esta reducción se puede conseguir mediante el uso de materiales de baja densidad[1]. Si se decide mantener esta magnitud en un valor bajo y más o menos fijo, la composición química de la matriz y la estructura celular pasan a jugar el papel fundamental en el control de las propiedades finales del material.

Ésta es la razón por la que puede resultar interesante estudiar el cambio de las propiedades técnicas de materiales de la misma densidad y basados en el mismo proceso de espumado, pero con diferentes composiciones químicas y estructuras celulares. En el ejemplo que se presenta a continuación se estudian las propiedades de las espumas NA2012, NE2008, NEE2009 y NSR2008, materiales cuyas características básicas se resumen en la tabla 8.I.

Espuma	Densidad (kg/m^3)	Composición química	Punto de fusión (º C)	Entalpia de fusión (J/g)	Cristalinidad (%)	R (μm)
NA2012	49	90% LDPE (1), 10% EVA (1)	110.0	125.3	43.5	314
NE2008	47	70% LDPE (1), 30% EVA (1)	109.2	106.0	36.8	319
NEE2009	52	10 % LDPE (1), 90% EVA (1)	86.6	87.3	30.3	538
NSR2008	51	50% EVA (1), 50 % EPR.	86.9	61.3	21.3	327

Tabla 8.I. Características básicas de algunos materiales específicos. En la tabla 3,VI se recogen las principales características del LDPE (1) y del EVA (1)

Resultados experimentales.

Las cuatro espumas tienen aproximadamente la misma densidad y fueron espumadas en la dirección horizontal (ALVEOLEN); tres de ellas están basadas en mezclas de polietileno de baja densidad y el copolímero acetato de vinilo y la cuarta en una mezcla de EVA y EPR. Si en primer lugar nos fijamos en las espumas basadas en mezclas de LDPE y EVA, observamos que sus composiciones químicas se reflejan tanto en sus termogramas, (figura 8.1) que presentan dos endotermas de fusión, una para cada

componente en la mezcla, como en las cristalinidades que decrecen considerablemente cuando se incrementa el contenido de copolímero en la espuma.

Respecto a los datos de la tabla 8.I referentes a la estructura celular, es importante destacar el valor anormalmente alto del tamaño de celda de la muestra NEE.

Los resultados experimentales correspondientes al módulo de elasticidad, parámetros que caracterizan las curvas de fluencia y recuperación, factor de pérdidas, expansión térmica y conductividad térmica en función del contenido de EVA en las mezclas se presentan en las figuras 8.2a, y 8.2b.

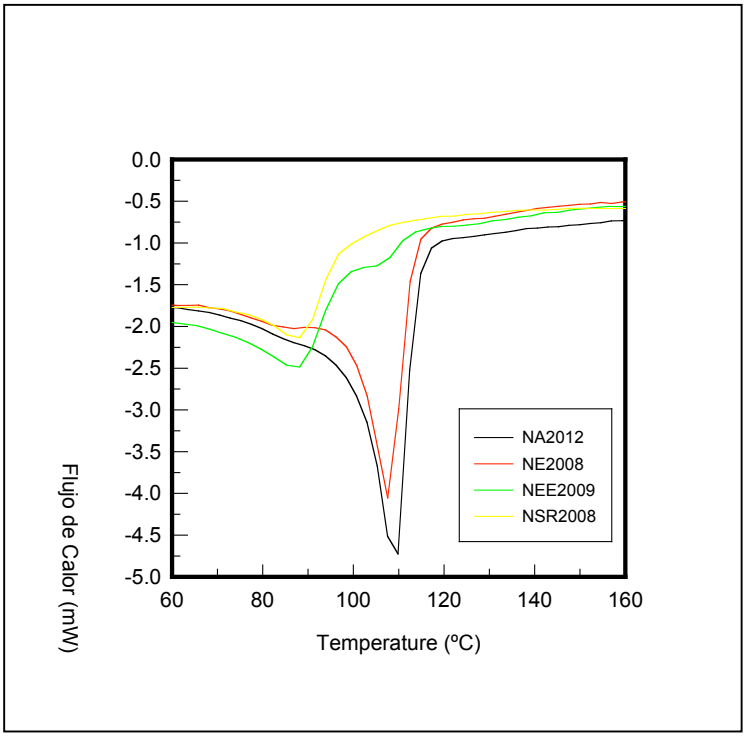


Figura 8.1. Termogramas de las muestras estudiadas. Mezclas de LDPE y EVA con diferente contenido de EVA (NA2012, NE2008 y NEE2009), o mezclas de EVA y EPR (NSR2008).

En términos generales se puede apreciar que todas las magnitudes, salvo la conductividad térmica, tienen un comportamiento lineal con el contenido de EVA en la espuma[2]. En la tabla 8.II se presentan los ajustes lineales para cada una de las propiedades estudiadas.

Los resultados muestran un comportamiento análogo al que tendrían mezclas sólidas de LDPE y EVA. Es decir, las espumas consideradas se caracterizan por una menor rigidez, una mayor elasticidad y una mejor recuperación tras los esfuerzos

aplicados, cuanto mayor es el contenido del copolímero en las espumas. Estas tendencias eran previsibles ya que, para todas las propiedades citadas, se ha demostrado que dependían, de manera fundamental, de las características del polímero que constituía las paredes y aristas de las celdas.

Por otro lado, un resultado importante se presenta cuando se estudia la evolución de la conductividad térmica con el contenido de EVA. Se comprueba que no existe una correlación de dicha propiedad con la proporción de EVA en la espuma[2]. Ahora bien, en el apartado 6.1 se había probado que la conductividad térmica dependía, a través del término de radiación, del tamaño medio de celda, y es este resultado el que permite explicar el comportamiento de la figura 8.2b. La muestra NEE2009, presenta unas celdas anormalmente grandes y esto hace que el término de radiación en este material sea mayor, resultado que explica su elevada conductividad térmica.

En definitiva, se tiene que la conductividad térmica es una propiedad que depende fuertemente del tamaño medio de celda, mientras que el resto de propiedades dependen menos fuertemente de esta cantidad geométrica.

Todo lo anterior, naturalmente, tiene consecuencias muy interesantes desde el punto de vista técnico, puesto que en aplicaciones donde uno de los requerimientos que deba cumplir el material sea su baja conductividad térmica, deberemos prestar especial atención, en la producción de la espuma, además de al contenido de EVA, al control del tamaño medio de celda. En otro tipo de aplicaciones donde la conductividad térmica de la espuma no sea importante, el tamaño medio de celda no debería preocuparnos, siendo básico, en este caso, la elección del contenido de EVA que haga que el producto cumpla los requerimientos específicos de esa aplicación.

Otro hecho importante a destacar surge al comparar las propiedades de la espuma basada en una mezcla de EVA y EPR con aquellas que tendría una espuma de EVA y LDPE con el mismo contenido de EVA. En general el material EVA/EPR es menos rígido, más elástico y tiene un mayor coeficiente de expansión térmica. Si espumásemos materiales basados en EVA y EPR con diferentes contenidos de EVA se obtendría otro conjunto de espumas cuyas propiedades serían diferentes a las del grupo estudiado.

Por último, resulta interesante recordar aquí que hemos estudiado la evolución con el contenido de EVA para muestras de una sola densidad, espumadas en un proceso

horizontal, y que dicha evolución se puede establecer a través de ajustes lineales cuando las propiedades apenas dependen del tamaño medio de celda (tabla 8.II). Naturalmente este tipo de estudio se podrían hacer para otras densidades y para materiales espumados por otros métodos; para estos otros casos debemos esperar que el comportamiento de las propiedades seguirá siendo lineal, pero con diferentes pendientes en su evolución. Así, por ejemplo y como quedó demostrado en la figura 7.1.12 cuanto mayor es la densidad de las espumas es mayor el cambio en las propiedades al incrementar el contenido de EVA en la mezcla.

En este sentido queremos matizar que desde el punto de vista aplicativo, no sólo son importantes las tendencias en las propiedades, sino que además también resulta clave la magnitud del cambio en las propiedades, es decir, en el caso que nos ocupa las pendientes de las rectas en función del contenido de EVA.

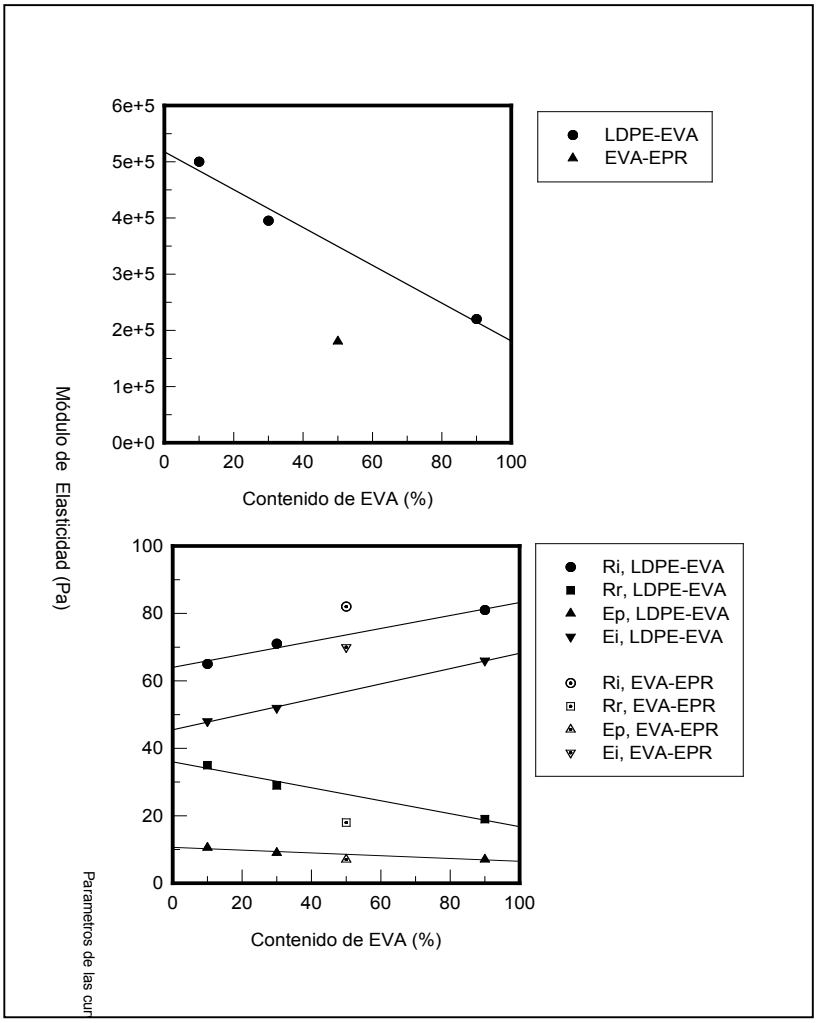


Figura 8.2a. Módulo de elasticidad y parámetros que caracterizan las curvas de fluencia y recuperación como función del contenido de EVA

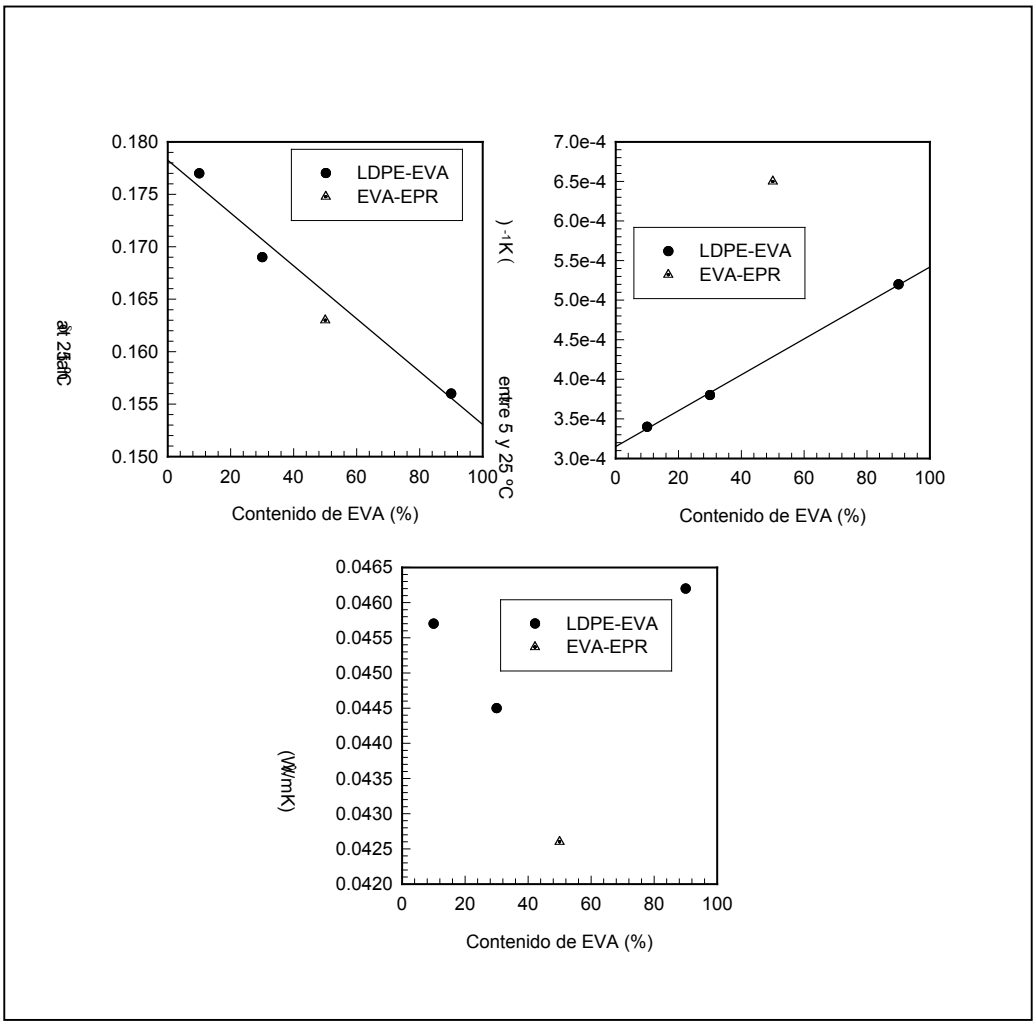


Figura 8.2b. Factor de pérdidas (tan δ), expansión térmica (α) y conductividad térmica (λ) como función del contenido de EVA

Propiedad = a + b (contenido de EVA(%))	a	b	r^2
Módulo de Elasticidad (Pa)	$5.4\ 10^5$ (Pa)	-4446 (Pa / %)	0.996
R_i (%)	64 (%)	.192 (% / %)	0.981
R_r(%)	36(%)	-.192 (% / %)	0.981
E_p(%)	10.6 (%)	-0.041 (% / %)	0.983
E_i(%)	45.5 (%)	0.227 (% / %)	0.999
Módulo de almacenamiento a 25 ºC (Pa)	$1.53\ 10^6$ (Pa)	$-1.08\ 10^4$ (Pa / %)	0.998
Módulo de Pérdidas a 25 ºC (Pa)	$2.7\ 10^5$ (Pa)	-2012 (Pa / %)	0.999
tan δ a 25 ºC	0.178	$-2.52\ 10^{-4}$	0.979
Coeficiente de expansión térmica entre 5 y 25ºC (K^{-1})	$3.15\ 10^{-4}$ (K^{-1})	$2.27\ 10^{-7}$ (K^{-1}/ %)	0.999

Tabla 8.2. Ajustes lineales de las propiedades de espumas de la misma densidad basadas en mezclas de LDPE y EVA en función del contenido de EVA

8.3. EFECTO DE LA ADICIÓN DEL COPOLÍMERO VS EN LAS PROPIEDADES TÉCNICAS DE ESPUMAS BASADAS EN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD.

En esta sección se van a comparar las propiedades de otras cuatro espumas, cuyos nombres y características principales se recogen en la tabla 8.III. Tres de las espumas se manufacturaron mediante un espumado vertical (Alveolit) y se produjeron a partir de mezclas de LDPE y el copolímero VS (apartado 2.8.5), con diferente contenido de este último. La muestra TA1504 es una espuma estándar basada en LDPE; las muestras Hybrar/LD 30/70 e Hybrar/LD 70/30 están basadas en una mezcla de LDPE y el copolímero VS con diferente contenido de este último (30% en la primera y 70% en la segunda). La última espuma (NA1504) es un material estándar de tipo Alveolen de similar densidad a los anteriores.

Nuestra intención al estudiar este tipo de materiales es establecer el efecto, que sobre las propiedades técnicas de las espumas estándar, tiene el mezclado con un copolímero amorfo, cuyas características fueron citadas en el apartado 2.8.5. En este sentido las propiedades de la espuma TA1504 se pueden comparar directamente con las de los materiales Hybrar, ya que las tres espumas son de tipo Alveolit, por lo tanto se espumaron en un proceso vertical lo que da lugar a similares estructuras celulares y en las tres se utilizó el mismo tipo de polietileno de baja densidad. Las propiedades de la muestra NA1504 no se pueden comparar directamente con la de las espumas anteriores, ya que por ser un material de tipo Alveolen tiene otro tipo de estructura celular y además está basado en un LDPE ligeramente diferente. Si se ha introducido este material en el estudio es con la intención de estimar las propiedades que tendrían materiales Alveolen basados en mezclas de LDPE y el copolímero VS.

ESPUMA	Tipo de proceso	Composición química Contenido de VS (%)	Contenido de LDPE (%)	Densidad (kg/m^3)
Hybrar/LD 70/30	Alveolit	70	30 *	80
Hybrar/LD 30/70	Alveolit	30	70 *	77
TA1504	Alveolit	0	100 *	62
NA1504	Alveolen	0	100 **	65

Tabla 8.III. Principales características de las espumas estudiadas.

* LDPE(2), (ver tabla 3.VI)

** LDPE(1), (ver tabla 3.VI)

Resultados experimentales.

Aunque las cuatro espumas se fabricaron con el mismo grado de expansión nominal, existen ligeras diferencias entre las densidades de unas y otras. Así los dos materiales Hybrar presentan densidades ligeramente superiores a los de las espumas estándar; estas diferencias se deben, según información facilitada por Alveo, a que estas muestran corresponden a partidas que estaban comenzando a ser producidas, y en aquellos momentos no se tenía un control estricto sobre las variables del proceso que condicionan la densidad del producto final. Este hecho hace que los resultados cuantitativos sobre la evolución de las propiedades con el contenido de copolímero en las mezclas, no puedan considerarse estrictamente correctos, ya que dichos resultados no se evalúan a densidad constante. A pesar de todo y como veremos posteriormente, debido a las grandes diferencias existentes entre unos y otros materiales y al sentido de dichas diferencias, el detalle anterior no va a resultar excesivamente importante.

Las propiedades térmicas así como el tamaño medio de celda de estas espumas se recogen en la tabla 8.IV. El copolímero VS es amorfo por lo que no contribuye a la entalpía de fusión de las materiales Hybrar; esto hace que dicho entalpía se deba únicamente a la fase de LDPE presente en los materiales. Para calcular la cristalinidad de dicha fase (que es al que aparece en la tabla) se introdujo una corrección lineal en la entalpía de fusión, que tuviese en cuenta el contenido real de polietileno en cada espuma.

Los resultados muestran las conocidas diferencias en el punto de fusión de las muestras NA y TA, y como la cristalinidad de la fase de LDPE aumenta cuando crece el

contenido de copolímero, lo que parece indicar que la presencia de este último favorece la cristalización de la fase de LDPE.

Los valores correspondientes el tamaño medio de celda son los esperados, puesto que las tres espumas Alveolit presentan tamaños de celda muy similares entre si, siendo por otra parte el tamaño de celda de la espuma Alveolen NA1504 claramente superior.

Espuma	T_{m1} (ºC)	X_{c1}(%)	T_c(ºC)	X_c(%)	T_{m2} (ºC)	X_{c2}(%)	T_g(ºC)	R (µm)
HY/LD 70/30	104.9	56	88.8	54	106.1	52	≅10ºC	203
HY/LD 30/70	104.9	44	88.8	45	106.3	44	----	216
TA1504	104.7	43	87.5	42	106.6	41	----	235
NA1504	108.5	44	90.5	41	111.7	41	----	319

Tabla 8.IV. Propiedades térmicas y tamaño medio de celda (R)

En la figura 8.3 se presentan la evolución de algunas de las propiedades macroscópicas de las espumas en función del contenido de copolímero en las mismas.

Si se comparan los resultados obtenidos con los referidos al estudio del efecto de la adición de EVA en las propiedades de mezclas de LDPE y EVA, se observan ciertas similitudes y también ciertas diferencias.

Así, al igual que en el apartado anterior (8.2), se encuentran claras tendencias para la evolución de todas las propiedades en función del contenido de copolímero. A temperatura ambiente la adición del material amorfo da lugar a espumas con menor rigidez, mayor capacidad de recuperación, con un mayor coeficiente de expansión térmica y con mejores propiedades como aislantes térmicos.

Por otra parte, y a diferencia del caso anterior, la evolución de las propiedades con el contenido de copolímero no es lineal, existiendo un cambio brusco en las propiedades para bajos contenidos del copolímero y siendo este cambio menos acusado para mayores contenidos. Este resultado no puede achacarse a las diferentes densidades de las muestras estudiadas ya que, en principio, un aumento de la densidad de las espumas estándar o una disminución de la de las espumas Hybrar no eliminaría la no linealidad sino que la haría aún más acusada. Desde el punto de vista industrial este resultado es importante, pues manifiesta que se puede alcanzar un cambio significativo en las

propiedades finales de la espuma, añadiendo una pequeña cantidad del copolímero, lo que supone un ahorro en el costo final del producto. Además y atendiendo a las diferencias entre las propiedades de las muestras TA y NA, podemos intuir que mediante el espumado de materiales Alveolen, basados en mezclas de LDPE y el copolímero VS, se obtendría otro conjunto de espumas con propiedades ligeramente diferentes a las de las consideradas en este apartado.

A modo de ejemplo pasemos ahora a considerar un tipo de aplicación en desarrollo para este tipo de espumas, concretamente su uso en suelos flotantes ("floating floor construction"). En este tipo de construcciones la espuma se coloca entre dos materiales, el suelo y una lámina superior que actúa como recubrimiento, y sus funciones principales son las de hacer que el sistema tenga una alta capacidad para absorber vibraciones, y buenas propiedades como aislante térmico. Por lo tanto, los requerimientos fundamentales que debe tener la espuma en este tipo de aplicación son[3,4,5,6]: un alto factor de pérdidas, una baja rigidez dinámica[*], una baja conductividad térmica y, debido a que el material está sometido durante largos periodos de tiempo al peso del recubrimiento superior, una baja deformación bajo esfuerzos constantes.

Ya hemos visto (apartado 6.1) que la adición del copolímero VS da lugar a mejores aislantes térmicos que los materiales estándar, con lo que nos queda ahora considerar el comportamiento de estos materiales en experimentos dinámico mecánicos y en ensayos de fluencia.

[*] La rigidez dinámica viene dada por el cociente del módulo de almacenamiento y el espesor del material.

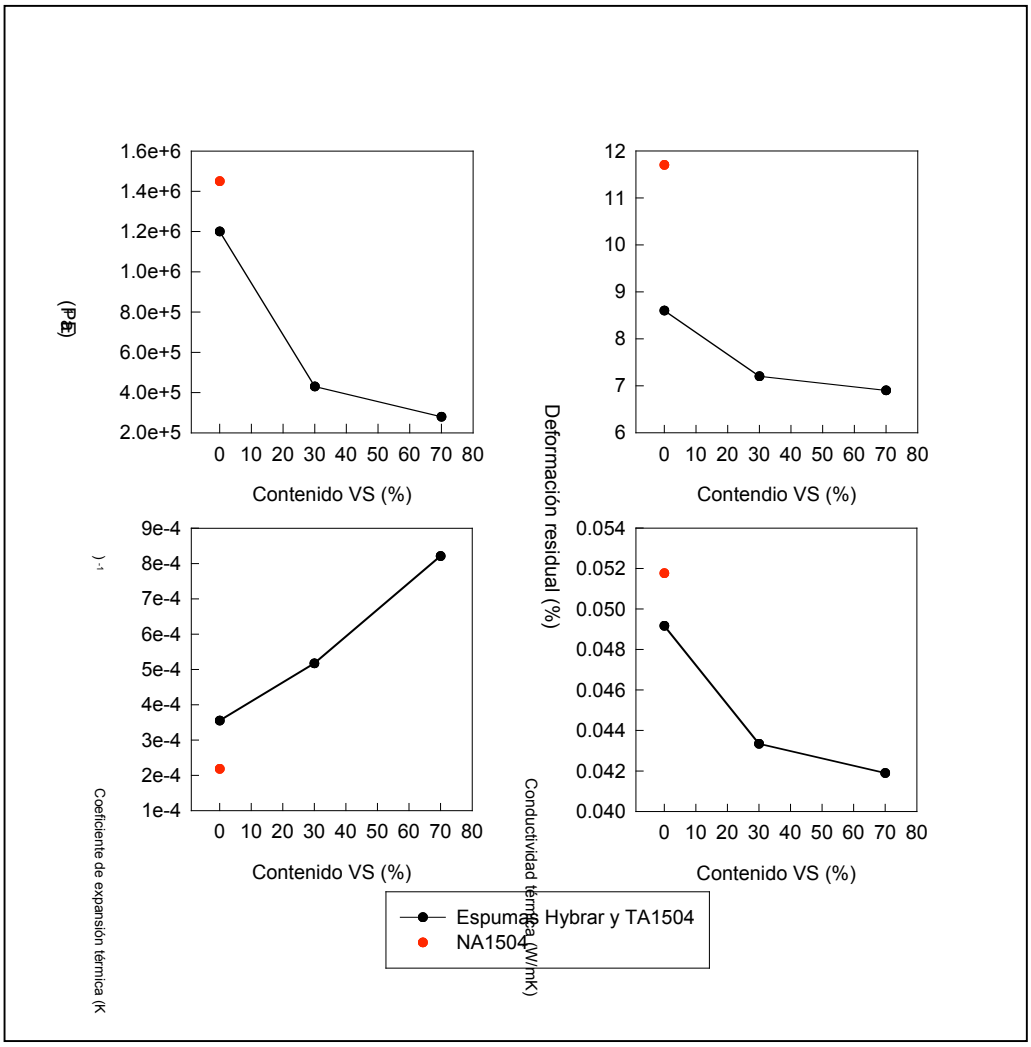


Figura 8.3. Módulo de Elasticidad, deformación no recuperada, conductividad térmica y expansión térmica de los materiales Hybrar

En la figura 8.4. se presenta la respuesta viscoelástica de los materiales estudiados en experimentos realizados con bajas deformaciones (deformación estática 2%, deformación dinámica 0.11%). Es bien conocido que las mezclas de polímeros inmiscibles presentan un comportamiento viscoelástico intermedio entre las de los dos componentes[6]. El copolímero VS tiene su transición vítrea a temperatura ambiente en el rango de las bajas frecuencias (tabla 8.V) y dicha transición aparece claramente en las dos muestras que contienen el copolímero, lo que se detecta por un pico en el módulo de pérdidas y en el factor de pérdidas así como por una un súbito decrecimiento del módulo de almacenamiento. El material con un 70% de copolímero VS tiene un pico de amortiguamiento mayor que el del material con contenido de copolímero del 30%. Por

otro lado, mientras que en la muestra con menor proporción de copolímero podemos detectar las relajaciones α y β asociadas a la fase de LDPE, la relajación α no aparece en la muestra con un 70% de copolímero.

En la tabla 8.v hemos resumido las características básicas de los espectros viscoelásticos de las espumas estudiadas. Estos resultados son fácilmente comprensibles en términos de las relajaciones asociadas a cada uno de los materiales y al contenido relativo de cada uno de ellos en cada muestra.

Espuma	Propiedad	Transición vítrea (ºC)	Relajación β (ºC)	Relajación α (ºC)	Fusión (ºC)
HY/LD 70/30	tan δ	18	No se observa	No se observa	≅100
	E''	12	Hombro	No se observa	--
HY/LD 30/70	tan δ	18	Hombro	Hombro	≅100
	E''	13	-5, 12	No se observa	--
TA1504	tan δ	No se observa	Hombro	34-38	≅100
	E''	No se observa	-14, 10	Hombro	--
NA1504	tan δ	No se observa	Hombro	46-48	≅100
	E''	No se observa	-11,-7	Hombro	--

Tabla 8.V. Relajaciones viscoelásticas observadas en las muestras bajo estudio

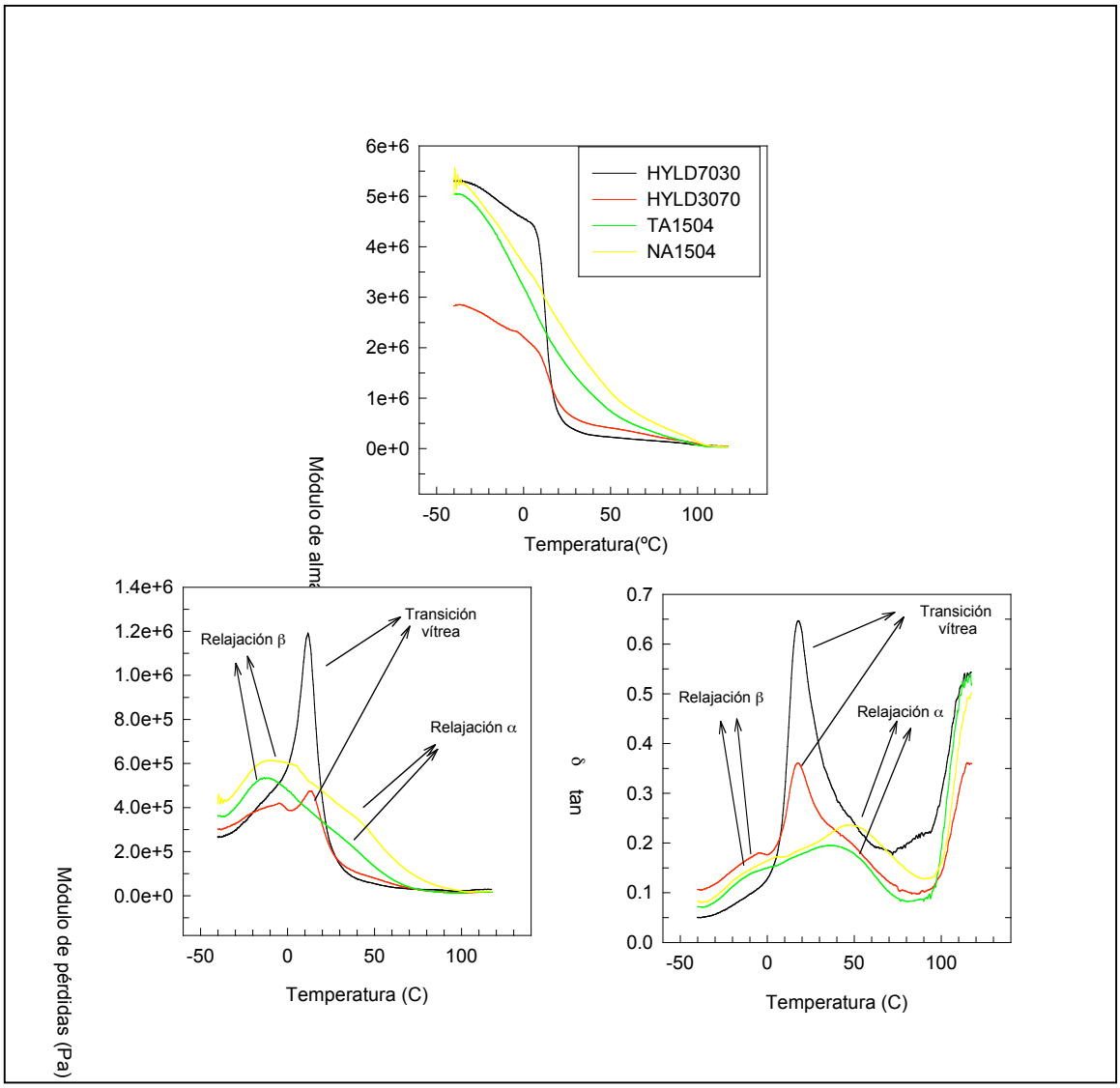


Figura 8.4. Respuesta viscoelástica de los materiales estudiados.

Desde el punto de vista práctico resulta interesante considerar el comportamiento de los módulos de almacenamiento y pérdidas y del factor de pérdidas como función del contenido de copolímero, a diferentes temperaturas por encima y por debajo de la transición vítrea del copolímero (figura 8.5).

Si en primer lugar nos fijamos en los datos por encima de la transición vítrea (datos a 25 y 50ºC) se comprueba que, conforme aumenta el contenido de VS en la mezcla, por una parte el factor de pérdidas crece, y por otra el módulo de almacenamiento decrece. Estos dos resultados nos indican que la capacidad para amortiguar vibraciones de las muestras se incrementan cuando lo hace el contenido de copolímero. El resultado no es extrapolable a temperaturas por debajo de la transición vítrea(datos a -30 y 0ºC), para las cuales el factor de pérdidas y el módulo de almacenamiento no siguen tendencias claras con el contenido de copolímero.

Por otro lado si se compara el comportamiento de las muestras TA y NA se observa que la muestra NA tiene un mayor módulo de almacenamiento, siendo muy similares los valores del factor de pérdidas.

Consideremos, por último, el comportamiento de los materiales en ensayos de fluencia. Estos experimentos se realizaron con un esfuerzo de fluencia (σ_c) de 2 10^3 Pa, valor que se tomó teniendo en cuenta la aplicación previamente citada (suelos flotantes), el esfuerzo de recuperación (σ_r) fue de 130 Pa, y los tiempos de fluencia y recuperación fueron de 20 y 4 horas respectivamente.

Los resultados de este tipo de experimentos se muestran en la tabla 8.VI, en la que se puede apreciar como la deformación máxima (ε_{max}) y la deformación plástica (E_p) crecen con el contenido de copolímero en las espumas. La deformación instantánea es mayor para los materiales estándar, mientras que la deformación máxima es muy similar para las muestras TA y NA.

En el tipo de aplicación considerada es necesario un bajo valor de la deformación máxima y una buena recuperación, características que se consiguen mediante la reducción del contenido de copolímero en las mezclas.

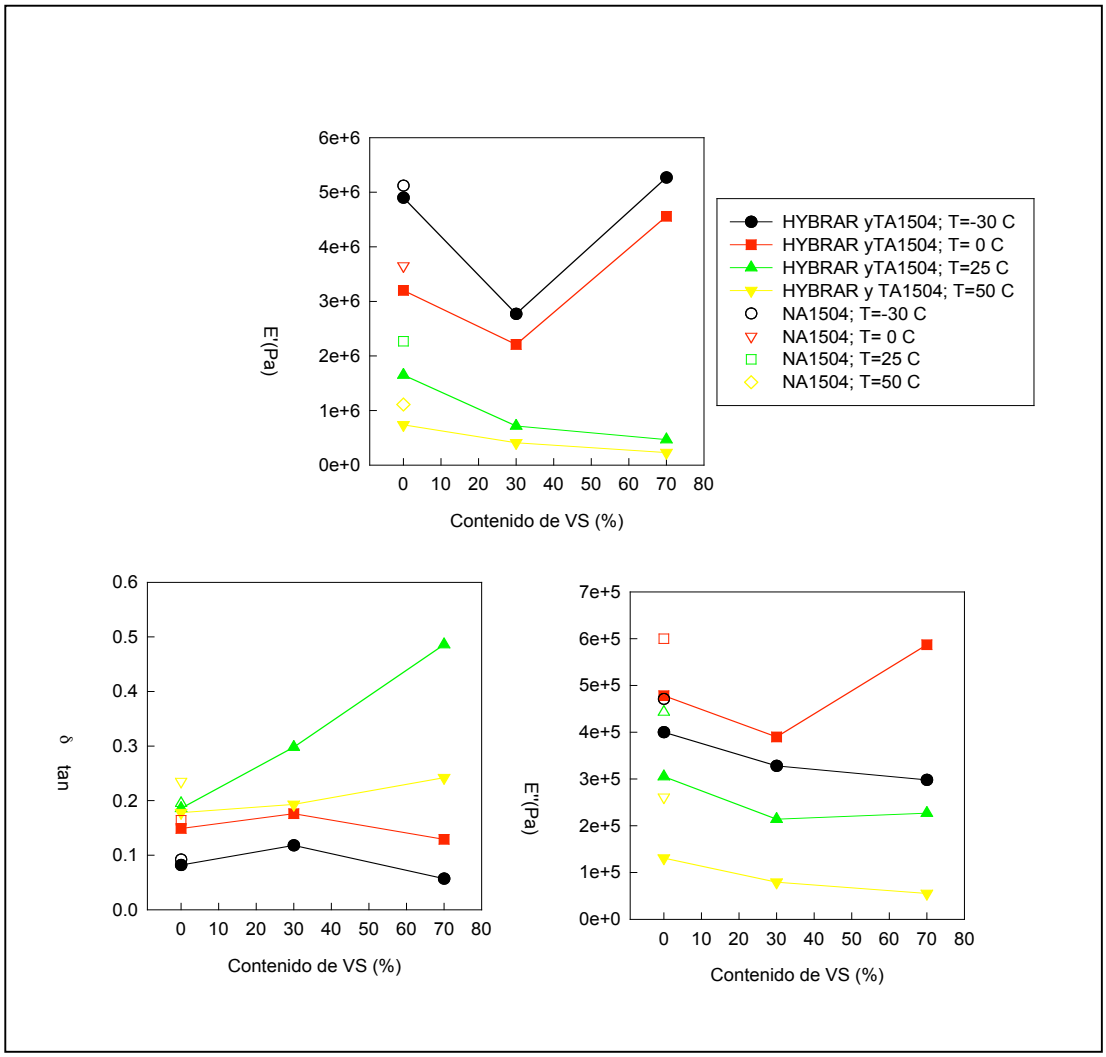


Figura 8.5. Resultados de la caracterización dinámico mecánica a 1Hz y para diferentes temperaturas.

Espuma	ε_{max} (%)	ε_i (%)	ε_{ri} (%)	ε_p (%)	E_i (%)	E_r (%)	R_i (%)	R_r (%)	E_p (%)
Hybrar / LDPE 70/30	4.32	1.62	3.47	2.81	38	62	56	44	65
Hybrar / LDPE 30/70	2.72	1.41	2.22	1.76	52	48	52	48	65
TA1504	0.91	0.57	0.51	0.34	63	37	70	30	37
NA1504	1.06	0.62	0.69	0.34	65	35	61	39	32

Tabla 8.6. Resultados de los experimentos de fluencia y recuperación.

Los resultados experimentales de este apartado demuestran, de nuevo, como se pueden modificar las propiedades de espumas poliméricas de una cierta densidad mediante el cambio de la composición química y de la estructura celular. En este caso partiendo de los materiales estándar, y mediante la adición controlada de un copolímero amorfo basado el polisopreno y poliestireno, se pueden diseñar materiales con buenas características para absorber vibraciones. Tres puntos de este estudio resultan , en nuestra opinión, especialmente interesantes.

• El comportamiento de las propiedades como función del contenido de copolímero, no es lineal lo que puede ser muy útil de cara a la obtención de materiales con propiedades óptimas sin encarecer excesivamente el producto.

• En la aplicación considerada, se ha demostrado por una parte que la adición del copolímero mejora las características para la disipación de energía vibrante aunque empeora la resistencia mecánica. Estos hechos hacen necesario encontrar el contenido óptimo de copolímero para las necesidades concretas de cada aplicación real.

• Se podrían diseñar materiales de tipo Alveolen basados en mezclas de LDPE y el copolímero VS que, debido a su mayor resistencia mecánica y similares características en la disipación de vibraciones mecánicas, mejorarían las prestaciones de los materiales Alveolit considerados en este apartado.

---

[1] Cunningham, A. and Hilyard, N.C., in *"Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour"*, Hilyard, N.C., Cunningham, A. (Ed.), Chapman and Hall, London, 1994.

[2] Rodríguez-Pérez, M.A., Duijsens, A., Saja de, J.A., *J. Appl. Polym.Sci.*, **68**, 1237, 1998.

[3] Ling, M.K., *Journal of Sound ans Vibration*, **160**, 103, 1993.

[4] Hilyard, B.C., Macfarland, D., Elliot, A. M., Cunningham A. "*Tailor-Made All MDI Based Moulded Floor Systems for the Automotive Industry*", *33rd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*, Sept. 30- Oct. 3, 1990.

[5] Mackenzie, R. K., *Acoustics Bulletin*, March /April, **29**, 1994.

[6] Sperling, L. H.,*"Sound and Vibration Damping with Polymers"*, Corsaro R. D. (Ed.), American Chemical Society, 1990.

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES

El trabajo de investigación presentado en esta memoria permite destacar como conclusiones más relevantes, las siguientes:

1. Se ha establecido un método de trabajo que permite la caracterización térmica y mecánica, tanto macroscópica como microscópica, de un conjunto de espumas de poliolefinas.

2. Uno de los objetivos fundamentales de nuestra investigación era el estudio de las relaciones entre las propiedades macroscópicas y aquellos factores de las que dependen, así como la investigación de los mecanismos físicos que controlan dichas propiedades. A este respecto resultan interesantes los siguientes resultados.

• En el estudio de cada propiedad física se debe distinguir entre dos tipos de factores. Por una parte aquellos relacionados con la propia estructura del material, y por otra aquellos vinculados con el ambiente y condiciones en las que el material va a ser aplicado.

• Se han descrito algunos aspectos de interés relacionados con los diferentes métodos de procesado de las espumas de poliolefinas, aspectos éstos que como muestran nuestros resultados, pueden condicionar la estructura y por lo tanto las propiedades de los productos finales. El procesado de las espumas Alveolit y Alveolen permite una producción continua y este hecho, fundamental desde el punto de vista industrial, condiciona la complicada estructura de estos materiales, que se caracterizan por ser anisótropos tanto al nivel de su estructura celular como al nivel de su polímero base.

• Nuestros resultados experimentales dan cuenta de una serie de tendencias que permiten la optimización de la conductividad térmica de este tipo de materiales. Así, resultan especialmente interesantes espumas de baja densidad, con celdas de pequeño diámetro y alargadas en la dirección perpendicular a la transmisión del calor, basadas en polímeros de menor conductividad térmica que el polietileno, como por ejemplo el PP o el EVA. Estos resultados se han podido interpretar teniendo en cuenta los diferentes mecanismos de transmisión del calor que se deben considerar en un material de celda cerrada: la conducción a través de la fase sólida, la conducción a través de la fase gaseosa

y la radiación, así como las posibles interacciones entre ellos. En este sentido hemos establecido la contribución relativa de cada término a la conductividad total, resultado fundamental de cara a la optimización de este tipo de productos.

• Hemos caracterizado la expansión térmica de las diferentes espumas. Los resultados indican que la dilatación del gas en el interior de las celdas es un mecanismo que se debe tener en cuenta para explicar los elevados valores del coeficiente de expansión térmica de las espumas de baja densidad.

• El mecanismo fundamental que controla el módulo de elasticidad y que va a ser fundamental para entender el comportamiento mecánico de estos materiales, se basa en la resistencia a la flexión y estirado de los elementos que forman la estructura celular. En el rango de bajas deformaciones, la contribución del gas va a ser prácticamente despreciable para todas las espumas. Por otra parte, las diferencias en el comportamiento mecánico de muestras Alveolit y Alveolen son consecuencia de las distintas morfologías de sus polímeros base y además, existe una contribución asociada a la diferente resistencia mecánica de la estructura celular.

• Para explicar el comportamiento mecánico en la zona tras el colapso de la estructura celular se debe tener en cuenta la contribución del gas, que se puede describir admitiendo un comportamiento isotermo y el que no exista difusión hacia el exterior del material. El que se pueda aplicar este modelo se debe a que los experimentos de compresión a bajas velocidades de deformación, se realizaron en tiempos menores del minuto.

• A partir de los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación, se han obtenido los diagramas de absorción de energía de los distintos tipos de espumas. Estos diagramas permiten, para un cierto esfuerzo dado, determinar la densidad óptima dentro de un conjunto de espumas de la misma composición química y espumadas con igual tecnología. Este método es aplicable siempre que se conozcan las curvas esfuerzo deformación, y por lo tanto también podría aplicarse a ensayos realizados con mayores velocidades de deformación.

• El comportamiento mecánico de las espumas estudiadas depende de la historia mecánica previa, y ello se refleja, en nuestros experimentos, en una dependencia con el número de ciclo de carga. Esto es consecuencia de que los materiales estudiados presentan una deformación plástica cuando se los deforma por encima del punto de colapso. La recuperación, tras el proceso de carga, está controlada por dos factores fundamentales: por una parte la presión del gas en el interior de las celdas, que justifica que los materiales menos densos tengan una mejor recuperación, y por otra la recuperación viscoelástica de los elementos que forman la estructura celular, factor clave que explica la diferente capacidad de recuperación de las espumas basadas en diferentes composiciones químicas.

• El comportamiento en ensayos de fluencia está controlado por mecanismos similares a los que influyen en el comportamiento mecánico en ensayos de bajas velocidades de deformación, pero debido a la mayor duración de los experimentos se debe considerar un mecanismo adicional de deformación, relacionado con la difusión del gas hacia el exterior del material. Un resultado importante es que la capacidad de recuperación decrece considerablemente para los materiales que han sufrido un proceso de difusión de gas.

• Mediante ensayos de impacto por caída de dardo se ha estudiado la respuesta de las espumas en experimentos con velocidades de deformación relativamente altas. Los materiales Alveolit son más resistentes que los Alveolen debido a que los ensayos de rotura se realizaron en una geometría de flexión, en la cual la resistencia a la tracción en la dirección perpendicular a la del impacto es la principal responsable del comportamiento de la espuma.

La caracterización del comportamiento elástico a partir de ensayos de rebote es mejor realizarla mediante ensayos de identación, ya que en los ensayos de flexión existe una contribución asociada a la propia identación que es difícil de modelizar, y por lo tanto incluir en el tratamiento matemático de los datos. Por otra parte, los resultados de los ensayos de identación dan una información análoga a la proporcionada por los ensayos de compresión a bajas velocidades de deformación.

• Se han estudiado las propiedades dinámico mecánicas de las espumas en función de las deformaciones aplicadas y de la temperatura. El comportamiento de los materiales

de celda cerrada se muestra no lineal. Nuestros resultados han permitido identificar los mecanismos físicos que controlan la respuesta dinámica. En particular existen varios factores, entre los que destacan: a) la contribución asociada al gas en el interior de las celdas, fundamental para las espumas de menor densidad y factor cuya contribución es más importante cuanto mayor es la temperatura, b) la respuesta de la estructura celular, que está constituida a partir de un material con propiedades mecánicas no lineales, y c) las diferentes deformaciones microscópicas que pueden producirse en los diferentes elementos de la estructura celular, para una misma deformación macroscópica.

• En el estudio de la conductividad térmica y de las propiedades mecánicas a bajas velocidades de deformación, únicos temas analizados en nuestra investigación que han sido referidos por otros autores, se ha recurrido a algunas de las teorías más usuales en la estimación de las propiedades de los materiales celulares.

Para el caso de la conductividad térmica, debido al bajo espesor de los materiales estudiados, el término de radiación no está bien descrito por la ecuación de Roseland y, para justificar los valores obtenidos de la conductividad, muy probablemente se deban considerar interacciones entre los diferentes mecanismos de transmisión del calor.

En el estudio de las propiedades mecánicas a bajas velocidades de deformación y bajas deformaciones y para la predicción del módulo de elasticidad se ha aplicado el modelo de Gibson y Ahsby. Los resultados muestran que dicho modelo describe los valores experimentales si se incluye una constante global que de cuenta de la diferente estructura celular de las diferentes espumas. Por otra parte los valores de la fracción de sólido en las paredes de las celdas, determinados a partir de este modelo, parecen sobrestimar los valores obtenidos experimentalmente. Un resultado interesante es que el comportamiento mecánico es el mismo en todo el rango de densidades estudiado (30-200 kg/m^3), lo que indica, por una parte, que los mismos mecanismos de deformación controlan el comportamiento de todas las espumas, y por otra, que la microestructura tampoco cambia apreciablemente cuando se incrementa la densidad.

• Finalmente, resulta interesante destacar que debido a la amplia variedad de materiales fabricados a partir de diferentes tipos de polietilenos, hemos podido evaluar la influencia de la morfología del polímero base en las diferentes propiedades físicas estudiadas.

3. Por último, y para cada propiedad se han establecido una serie de criterios para la elección del material que optimiza dicha propiedad, y se ha tratado de mostrar, mediante dos ejemplos puntuales, como se pueden optimizar las propiedades de estos materiales mediante el control de la densidad, estructura celular y composición química.

TEMAS DE INVESTIGACION PROPUESTOS.

1. Además de los métodos de procesado que se han utilizado para la fabricación de las espumas de poliolefinas objeto de investigación, existen otras técnicas industriales que dan lugar a materiales que a pesar de estar basados en el mismo tipo de polímeros, presentan estructuras celulares diferentes. Así, por ejemplo, los materiales espumados a partir de nitrógeno gas presentan una estructura celular que se caracteriza por su isotropía, y la ausencia de restos de agente espumante en las paredes de las celdas. La investigación de las propiedades de estos otros tipos de espumas completaría nuestro actual conocimiento de las relaciones estructura propiedades para este tipo de materiales.

2. Nuestros resultados permiten demostrar que la ecuación de Roseland no es aplicable para materiales de bajo espesor, y que para justificar la conductividad térmica de este tipo de materiales, posiblemente, se deban considerar interacciones entre los términos de conducción y radiación. La investigación de dichas interacciones es un tema interesante que apenas se ha abordado hasta la fecha.

3. La respuesta de los materiales en ensayos de impacto se completaría mediante la construcción de los diagramas de absorción de energía, tanto para ensayos de impacto con cabezal hemisférico como para ensayos de caída de dardo con cabezal plano. Este tipo de diagramas tendrían una aplicación directa en el diseño de embalajes.

4. El comportamiento de las espumas en ensayos de fluencia, y en particular, la determinación experimental del tiempo necesario para que la difusión del gas sea un factor fundamental que condicione el comportamiento posterior del material resultaría un tema interesante, tanto desde el punto de vista científico fundamental como desde el punto de vista industrial.

5. La caracterización de materiales poliméricos celulares basados en otros polímeros (policloruro de vinilo, poliestireno, poliuretanos, etc.), resultaría interesante de cara a una comparación directa de las propiedades de estas espumas con las de los materiales basados en poliolefinas.

6. Con toda la información adquirida durante nuestras investigaciones, el objetivo a largo plazo, sería alcanzar la posibilidad de establecer el diseño "a medida" de materiales celulares para diversas aplicaciones.

NOTAS:

Pagina	Comentario

Pagina	Comentario

Pagina	Comentario

Pagina	Comentario