Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía

"Diseño Optimizado de los Parámetros de Proceso en la Fabricación de Espumas de Poliolefina Reticulada mediante Moldeo por Compresión"

Fernando Hidalgo González

VALLADOLID, Marzo 2008

“Diseño Optimizado de los Parámetros de Proceso en la Fabricación de Espumas de Poliolefina Reticulada mediante Moldeo por Compresión”

Fernando Hidalgo González

Director: Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Valladolid

Agradecimientos:

Quiero expresar inicialmente mi gratitud al Profesor José Antonio de Saja, director del departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Sin su empeño nunca me habría embarcado en esta aventura, y sin su apoyo tampoco habría llegado a buen término. Gracias por tu confianza.

También quiero reconocer el apoyo de José Ángel Zapatero, director de la fabrica Microcel, S.A. Ambos apoyos recibidos, el de la universidad y el de la empresa, son indicativos de la buena simbiosis que puede haber entre ambas instituciones. Gracias por el respaldo que me has dado.

De manera muy especial he de agradecer a mi director de tesis, el Profesor Miguel Ángel Rodríguez, por su generosidad e ilimitada ayuda. Su excelencia científica y personal han sido fundamentales para poder consumar esta investigación. Gracias por todos los conocimientos que me has aportado.

También han participado en el desarrollo y consecución de este trabajo muchas otras personas a las que me gustaría mostrar mi total agradecimiento.

A la Dra. Blanca Calvo, por la gran labor en la realización de los ensayos, especialmente los de SEM, DSC, TMA y TGA. Gracias por tu ayuda.

A Laura Izaquirre, por su disposición y buen rigor en la realización de los ensayos de compresión. Gracias por la inestimable atención recibida.

Al Dr. José Luis Ruiz, por colaborar en el proyecto "Influencia de los Parámetros de Proceso en la Estructura y Propiedades de Espumas Fabricadas en un Proceso de Moldeo por Compresión". Gracias por tus aportaciones.

Al Dr. Jorge Ignacio González, por colaborar en el proyecto "Análisis y Optimización del Termoconformado de Espumas de Poliolefinas Reticuladas mediante Moldeo por Compresión". Gracias por tu colaboración.

A Rosa Ana Campo, por colaborar en el proyecto "Comportamiento de Emisión de las Espumas de Poliolefina según un Proceso de Moldeo por Compresión". Agradezco tu participación.

A la Dra. Mónica Álvarez, por los ensayos de porosidad abierta. Agradezco tu cooperación.

A Cristina Lorenzo, por el trabajo de caracterización de las preespumas. Gracias por tu preciosa contribución.

A Eusebio Solorzano, por su ayuda en las mediciones del coeficiente de Poisson. Te agradezco la atención mostrada hacia mí.

A Juan Lobos, Cristina Saiz y Silvia Román, que han estado dispuestos ayudarme en todas las ocasiones que lo necesitaba. Muchas gracias, habéis sido de gran ayuda.

A Jesús Cosido, por su predisposición en la complicada tarea de la toma de muestras y el control de calidad. Agradezco tu ayuda, ha sido muy valiosa.

A Miguel Ángel Caparroz, por haber aportado numerosas soluciones a los problemas surgidos durante las pruebas industriales. Gracias por tu habilidad.

A Javier Arranz, por tener disponibles las lineas de producción. Agradezco tu buena colaboración en las numerosas pruebas realizadas.

A Agustín Nogales, por seguir colaborando en las pruebas industriales al final de esta aventura. Gracias por tus observaciones, han sido de gran valor.

Y finalmente, ya fuera del mundo académico e industrial, a Patricia. Gracias por estar siempre a mi lado.

Índice

Capítulo 1. Introducción

1.1. Problemática general: objetivos....15

1.2. Descripción general de la memoria.... 18

Capítulo 2. Estado del arte

2.1. Introducción....23

2.2. Tecnologías de fabricación de espumas de poliolefina....23

2.3. Parámetros estructurales que determinan las propiedades de las espumas de poliolefina.... 25

2.4. Expansión térmica en espumas poliméricas de baja densidad y celda cerrada.... 29

2.5. Evolución del gas presente en las celdas....33

2.6. Termoconformado de materiales y de espumas....35

2.6.1. Moldeo por impresión.... 36

2.6.2. Moldeo por compresión....37

2.6.3. Moldeo por vacío....39

Capítulo 3. Materiales

3.1. Descripción general del proceso de fabricación....43

3.1.1. Mezclado.... 43

3.1.2. Espumado....44

3.2. Formulación del compuesto....46

3.2.1. Polímero base.... 46

3.2.2. Agente reticulante....49

3.2.3. Agente espumante....51

3.2.4. Activador.... 53

3.2.5. Ayudante de proceso....55

3.3. Medidas calorimétricas....55

3.4. Reometría....57

3.4.1. Reómetro de torque.... 57

3.4.2. Reogramas....58
3.4.3. Conclusiones del estudio reológico....62
3.5. Materiales bajo estudio....63
3.5.1. Características generales....63
3.5.2. Materiales analizados en esta investigación....64

Capítulo 4. Métodos experimentales

4.1. Introducción....67
4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)....67
4.2.1. Caracterización de la temperatura de fusión y cristalinidad del material....69
4.2.2. Caracterización de la temperatura de degradación del material....69
4.3. Contenido en gel....69
4.4. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD)....70
4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)....72
4.5.1. Tamaño promedio de las celdas....73
4.5.2. Anisotropía celular....74
4.5.3. Heterogeneidad celular....75
4.6. Fracción de celda abierta....75
4.7. Densidad....76
4.8. Análisis termomecánico (TMA)....78
4.8.1. Coeficiente lineal de expansión térmica....78
4.8.2. Coeficiente volumétrico de expansión térmica....79
4.9. Compresión a baja velocidad de deformación....80
4.9.1. Curva esfuerzo deformación en compresión....80
4.9.2. Coeficiente de Poisson....81

Capítulo 5. Heterogeneidad y anisotropía

5.1. Introducción....85
5.2. Características heterogéneas y anisótropas de la espuma estándar....86
5.2.1. Tensiones internas....86
5.2.3. Estructura celular....92

5.2.4. Comportamiento térmico....95
5.2.5. Orientación de cristales en la fase cristalina....102
5.3. Discusión de las heterogeneidades y anisotropías....104
5.3.1. Heterogeneidad de la densidad....105
5.3.2. Heterogeneidad del tamaño de celda....106
5.3.3. Anisotropía celular....109
5.3.4. Comportamiento térmico heterogéneo y anisótropo....110
5.3.5. Anisotropía cristalina heterogénea....114
5.3.6. Tensiones internas....117
5.4. Conclusiones....119

Capítulo 6. Minimización de las heterogeneidades y anisotropías

6.1. Introducción....123
6.2. Parámetros de proceso....123
6.3. Toma de muestras....125
6.4. Influencia de los parámetros de Fase 2: tiempo de espumación y tiempo de enfriamiento....126
6.4.1. Densidad....127
6.4.2. Coeficiente de expansión térmica....129
6.4.3. Tamaño y anisotropía de las celdas....132
6.4.4. Tensiones internas....135
6.4.5. Discusión....136
6.5. Influencia de la formulación: concentración de óxido de zinc....141
6.5.1. Densidad....141
6.5.2. Coeficiente de expansión térmica....143
6.5.3. Tensiones internas....144
6.5.4. Discusión....145
6.6. Influencia de las condiciones de almacenamiento....146
6.6.1. Densidad....146
6.6.2. Coeficiente de expansión térmica....147
6.6.3. Tensiones internas....149
6.6.4. Discusión....150
6.7. Influencia de una tercera fase de prensas....153

6.7.1. Densidad....153
6.7.2. Coeficiente de expansión térmica....154
6.7.3. Tensiones internas....156
6.7.4. Discusión....156

6.8. Influencia de las condiciones ambientales....158

6.9. Influencia de la temperatura de espumación en Fase 2....159

6.10. Influencia de la velocidad de enfriamiento en Fase 2....161

6.11. Conclusiones....163

Capítulo 7. Presión celular

7.1. Introducción....167

7.2. Modelo teórico....167

7.3. Resultados experimentales....173
7.3.1. Toma de muestras....173
7.3.2. Efecto de un enfriamiento lento sobre la pendiente del modelo isotermo. 175
7.3.3. Coeficiente de Poisson y presión celular....178
7.3.4. Esfuerzo de colapso....182
7.3.5. Bondad del modelo utilizado para la determinación de la presión celular 183

7.4. Discusión....186
7.4.1. Presión celular y tensiones internas....186
7.4.2. Enfriamiento en fase 2 y presión celular....188
7.4.3. Esfuerzo de colapso....189
7.4.4. Coeficiente de Poisson....191

7.5. Conclusiones....192

Capítulo 8. Optimización para el proceso de termoconformado

8.1. Introducción....197

8.2. Características estructurales que influyen en el termoconformado....198
8.2.1. Materiales de partida....198
8.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)....200
8.2.3. Determinación del contenido en gel....201

8.2.4. Análisis termomecánico (TMA)....202
8.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)....204
8.2.6. Discusión....206
8.2.7. Mecanismos....207

8.3. Puesta a punto de un método de medida de la capacidad termoconformado de la espuma....212
8.3.1. Procedimiento general de ensayo....212
8.3.2. Resultados experimentales....214
8.3.3. Discusión....215

8.4. Optimización de la formulación....216
8.4.1. Materiales....216
8.4.2. Resultados de la caracterización....217
8.4.3. Pruebas de termoconformado en horno....221
8.4.4. Discusión....222

8.5. Conclusiones....222

Capítulo 9. Conclusiones

9.1. Desde un punto de vista científico....227
9.1.1. Estructura celular y su evolución....227
9.1.2. Mecanismos físicos que regulan la expansión térmica....228
9.1.3. Evolución de la presión celular....229
9.1.4. Mecanismos que operan durante el proceso de termoconformado....230

9.2. Desde un punto de vista técnico....231
9.2.1. Optimización de la estructura celular....231
9.2.2. Optimización de las tensiones internas (proceso de rebanado)....232
9.2.3. Optimización para el proceso de termoconformado....232

Bibliografía

Apéndice A. Datos del capítulo 6

Apéndice B. Datos del capítulo 8

Capítulo 1.

Introducción

Índice

1.1. Problemática general: objetivos

1.2. Descripción general de la memoria

1.1. Problemática general: objetivos

La presente investigación versa sobre el comportamiento de bloques de espuma de poliolefina reticulada, fabricados mediante un proceso de moldeo por compresión, cuando son sometidos a procesos secundarios de fabricación, como son el rebanado o el termoconformado.

Los materiales considerados son espumas comerciales con base poliolefinas fabricadas por la empresa Microcel S.A. (Burgos). Estas espumas presentan un comportamiento heterogéneo, variable a lo largo del espesor del bloque, que es característico de los materiales fabricados por el proceso citado y que da lugar a fenómenos no siempre deseados. Con el objeto de abordar esta problemática, la empresa Microcel S.A. en colaboración con el grupo de Materiales Celulares (CellMat) del Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid, desarrolló tres sucesivos proyectos de investigación cuyos resultados más significativos se resumen en esta memoria. Los proyectos citados, financiados por Microcel S.A., fueron los siguientes:

- “Influencia de los Parámetros de Proceso en la Estructura y Propiedades de Espumas Fabricadas en un Proceso de Moldeo por Compresión”, Enero 2003-Diciembre 2003.
- “Análisis y Optimización del Termoconformado de Espumas de Poliolefinas Reticuladas mediante Moldeo por Compresión”, Enero 2005-Diciembre 2005.
- “Comportamiento de Emisión de las Espumas de Poliolefina según un Proceso de Moldeo por Compresión”, Febrero 2004-Mayo 2006.

Y todos ellos centrados en el estudio de diversos fenómenos que influyen en las propiedades físicas y en las operaciones secundarias de fabricación. Dichos fenómenos tienen una importancia industrial significativa, que pueden limitar las aplicaciones de los materiales y consecuentes ventas.

El rebanando de bloques de espumas, así como la operación de termoconformado presentaban una serie de problemas industriales entre las que se destacan:

- En las operaciones de rebanado se venía observando que las láminas extraídas de los bloques cambiaban de dimensiones y en ocasiones se ondulaban perdiendo su planicidad (figura 1.1.1).
- En las operaciones de termoconformado se observaba que las piezas obtenidas de dicha operación no alcanzaban la calidad requerida. Este problema se detectó inicialmente en una empresa de transformación dedicada a la fabricación de espejos retrovisores de automóvil (figura 1.1.2), en ciertas piezas con un acabado poco definido y con evidencias de colapso de la estructura celular.

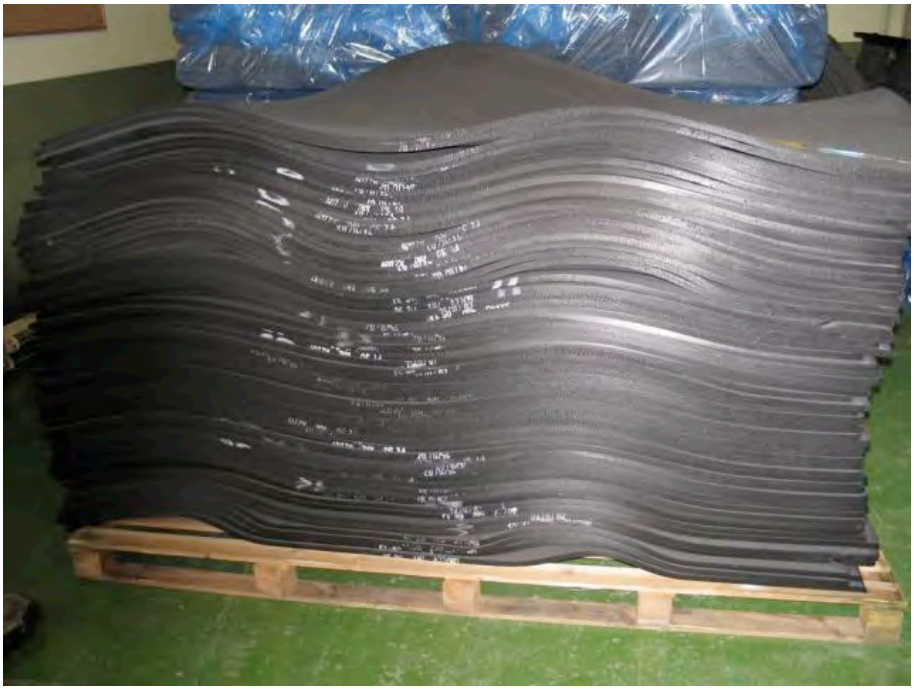


Figura 1.1.1. Ejemplos de planchas onduladas obtenidas tras la operación de rebanando de bloques de espuma

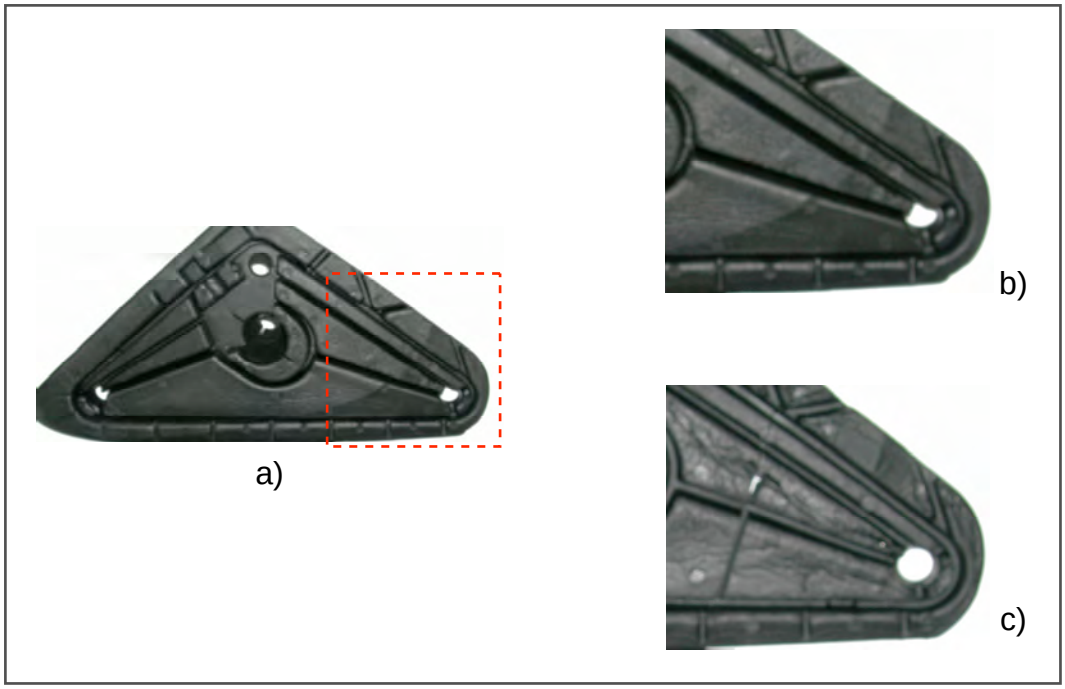


Figura 1.1.2. a) Componente del espejo retrovisor de un automóvil fabricado por termoconformado de una espuma de polietileno reticulado; b) detalle de una pieza buena; c) detalle de una pieza defectuosa

El análisis y explicación de las razones últimas que justifican los hechos previos, condujo a una investigación científica en la que se han podido establecer una serie de conceptos y mecanismos originales en lo referente a la relación procesado/estructura/ propiedades/aplicaciones para los materiales bajo estudio. Este conocimiento ha sido el origen de las soluciones que se han encontrado a la problemática planteada y que serán explicados a lo largo de esta memoria.

Esta investigación tiene dos vertientes fundamentales, que se han desarrollado de manera paralela:

Desde un punto de vista científico

Profundizar en el conocimiento que existe hoy en día sobre la relación procesado/estructura/propiedades, en espumas con base poliolefinas de celda cerrada, abordando los siguientes aspectos:

1. Estructura celular y su evolución
2. Mecanismos físicos que regulan la expansión térmica
3. Evolución de la presión celular

4. Mecanismos que operan durante el proceso de termoconformado

Desde un punto de vista técnico

Desarrollar nuevos materiales, “materiales optimizados”, que tengan un mejor comportamiento que la de los productos que actualmente se fabrican, en los siguientes aspectos:

1. Optimización de la estructura celular
2. Optimización de las tensiones internas (proceso de rebanado)
3. Optimización para el proceso de termoconformado

1.2. Descripción general de la memoria

Los resultados de esta investigación se condensan en 9 capítulos. Después de este capítulo de introducción, sigue un **capítulo 2** que presenta el estado del arte de los temas abordados.

Los materiales objeto de esta investigación se describen en el **capítulo 3**. En él se sintetiza los aspectos generales del proceso de fabricación, formulación del compuesto, así como las reacciones químicas que ocurren durante la espumación. También se describe el criterio empleado para la elección de los ingredientes básicos en la formulación, así como de las técnicas utilizadas para definir los parámetros del proceso de fabricación.

Para poder alcanzar los objetivos propuestos, ha sido necesario realizar un desarrollo científico centrado en una serie de propiedades fundamentales de las espumas, recurriendo a diversas técnicas experimentales que son descritas en el **capítulo 4**.

Las espumas se fabrican en forma de bloques con dimensiones de 205 x 105 x 9 cm^3 en condiciones industriales. Una vez que se dispone de las muestras necesarias, lo primero que se hace es analizar las heterogeneidades y anisotropía que puedan ser causantes del comportamiento no deseado de estos materiales. Este objetivo específico de este **capítulo 5**, el estudio del comportamiento de la espuma en una de las

operaciones básicas de transformación: el rebanado. Se relaciona este comportamiento con las heterogeneidades y anisotropías de los bloques de espuma, para finalmente establecer los mecanismos que explican las causas de dichas heterogeneidades y anisotropías.

Como uno de los fines propuestos era optimizar el material en la operación de rebanado, se ha dedicado el **capítulo 6** a describir nuestras investigaciones en relación con la influencia que varios parámetros de proceso tienen sobre la heterogeneidad y anisotropía de las espumas. A partir de estos resultados se ha diseñado una espuma en la que se han minimizado las heterogeneidades fundamentales mediante los parámetros del proceso de fabricación.

En la operación de rebanado, los capítulos previos determinan que la heterogeneidad fundamental está condicionada por la existencia de tensiones internas. Debido a la relevancia que tiene esta heterogeneidad, se ha dedicado el **capítulo 7** únicamente a analizar la principal causa de las tensiones internas: la presión celular y su evolución temporal. Así pues, en ese capítulo se explica mediante el análisis de la evolución temporal de la presión celular, la existencia de tensiones internas. Además se analizan los mecanismos que influyen sobre dicha presión.

Otra importante operación de transformación y un segundo objetivo general de esta investigación, está vinculado a la operación de termoconformado. En el **capítulo 8** se presenta el estudio realizado sobre las características estructurales que influyen en este proceso. Se analizan las causas que producen piezas mal termoconformadas y a partir de este estudio, se ha diseñado una espuma con superiores características a la espuma estándar cuando es sometida a una operación de termoconformado.

Finalmente, el **capítulo 9** recoge las conclusiones más relevantes de esta investigación.

Capítulo 2.

Estado del arte

Índice

2.1. Introducción

2.2. Tecnologías de fabricación de espumas de poliolefina

2.3. Parámetros estructurales que determinan las propiedades de las espumas de poliolefina

2.4. Expansión térmica en espumas poliméricas de baja densidad y celda cerrada

2.5. Evolución del gas presente en las celdas

2.6. Termoconformado de materiales y de espumas

2.6.1. Moldeo por impresión

2.6.2. Moldeo por compresión

2.6.3. Moldeo por vacío

2.1. Introducción

Este capítulo recoge una revisión del estado del arte sobre aquellos aspectos relativos a la ciencia y tecnología de los materiales celulares de baja densidad basados en poliolefina, que son necesarios para la comprensión de los capítulos siguientes. Con ese fin se han seleccionados los siguientes temas para su descripción: Tecnologías de fabricación de espumas de poliolefina, Parámetros estructurales que determinan las propiedades de las espumas de poliolefina, Expansión térmica en espumas poliméricas de baja densidad y celda cerrada, Evolución del gas presente en las celdas y Termoconformado de materiales y de espumas.

2.2. Tecnologías de fabricación de espumas de poliolefina

Las espumas de poliolefina comerciales altamente expandidas se clasifican según su forma y proceso de fabricación en tres grandes grupos de productos: espumas de poliolefina extruida, perlas de espuma moldeables y espumas de poliolefina reticulada (figura 2.2.1).

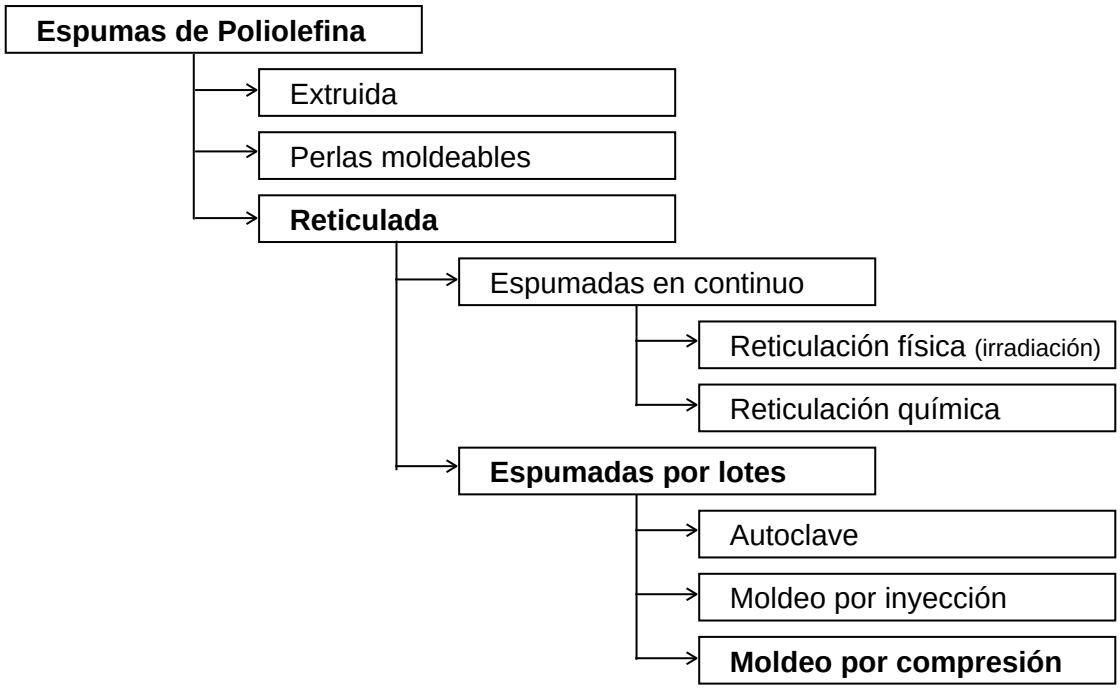


Figura 2.2.1. Clasificación de las espumas de poliolefina, destacando en letra negrita el proceso fundamental en la elaboración de las espumas objeto de esta investigación

El espumado en continuo produce espumas en láminas que pueden llegar a tener una longitud de 400 metros en forma de bobina. Dependiendo del método de reticulación de la poliolefina, existen dos diferentes tecnologías: por irradiación (figura 2.2.2.a) o mediante procesos químicos (figura 2.2.2.b). El proceso físico de irradiación [Sagane (1981)] tiene una restricción de espesor de unos 10 mm debido a la penetración limitada de la energía incidente en la lámina de plástico preformado. Por contra, se consigue espesores menores que en el proceso mediante reticulación química.

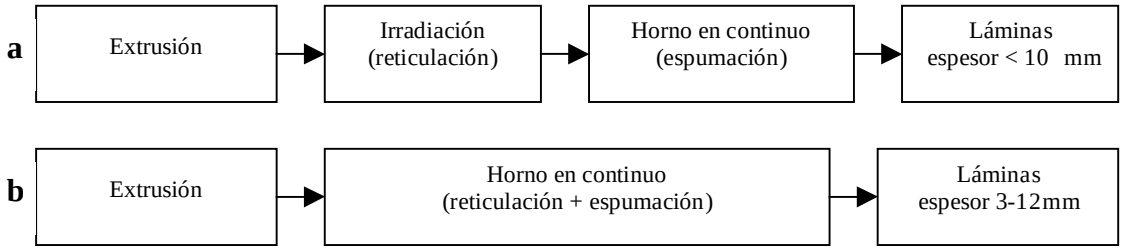


Figura 2.2.2. Etapas de los procesos de espumación en continuo de espumas de poliolefina reticulada: a) reticulación por irradiación, b) reticulación química

La espumación por lotes se realiza mediante procesos discontinuos en los que como producto final se obtienen bloques o piezas [Eaves (1998)]. Dentro de este apartado, citar que existen tres tecnologías cuya denominación define la forma de generar la espuma: en **autoclave** (figura 2.2.3.a) que utiliza nitrógeno como espumante y fue desarrollado por la empresa BXL Plastics del Reino Unido [Park (1991), p. 234] (entonces propiedad de BP Chemicals y actualmente de Zotefoams Plc.); mediante **moldeo por inyección** (figura 2.2.3.b), un método no muy implantado que permite la obtención de pequeñas piezas de espuma; y mediante **moldeo por compresión** [Puri (1988a)], [Puri (1988b)](figura 3.1.3.c) que emplea un espumante químico de forma que las geometrías requeridas para la espuma se obtienen a partir de un molde cargado en una prensa caliente. Este último método es una evolución del antiguo procedimiento de fabricación de caucho celular. Citar finalmente que las compañías Sanwa Chemical Co. y Furukawa Electric Co. (Japón) anticiparon el moderno proceso de moldeo por compresión en dos fases y comercializaron los productos a finales de la década de 1960 [Park (1991), pp. 229-230].

El proceso de moldeo por compresión usado para fabricar las espumas de esta investigación se describirá con detalle en el capítulo 3.

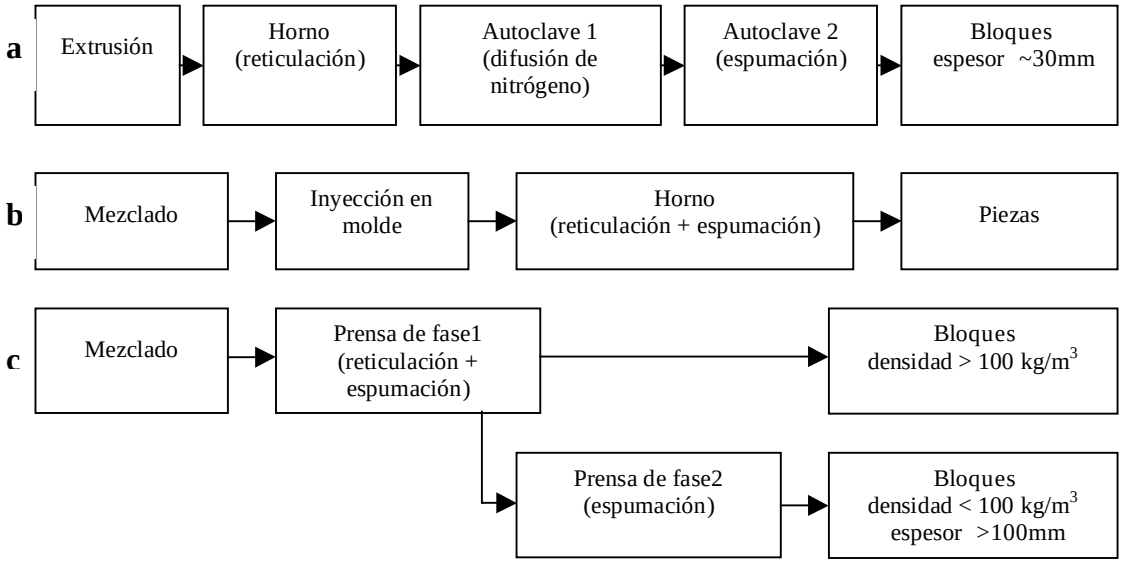


Figura 2.2.3. Etapas de los procesos de espumación por lotes de espumas poliolefina reticulada: a) autoclave, b) moldeo por inyección, c) moldeo por compresión

2.3. Parámetros estructurales que determinan las propiedades de las espumas de poliolefina

La espumas de poliolefina presentan una propiedades físicas que dependen de una serie de parámetros, como la densidad de la espuma, la morfología y la composición química de la matriz polimérica, el tipo de gas contenido en el interior de las cedas y de varios parámetros que configuran la estructura celular [Park (1991) pp. 211-214], [Cunningham (1994)], [Khemani (1997)], [Gibson (1998)], tales como fracción de celdas abiertas, tamaño promedio de celda, distribución de tamaños de celda, anisotropía celular, espesor de paredes celulares, fracción de masa en las aristas y arrugamiento de las paredes celulares. Entre todos estos parámetros estructurales se han escogido aquellos que por su importancia en el estudio, presentados en esta memoria, sirven para explicar las propiedades de las espumas y su relación con los procesos de fabricación. Los parámetros son:

- Fracción de celdas abiertas
- Tamaño promedio de celda
- Anisotropía celular
- Arrugamiento de las paredes celulares

Algunos aspectos relativos a los mismos se explicarán a lo largo de este capítulo.

Los materiales celulares pueden clasificarse en espumas de celda abierta o de celda cerrada (figura 2.3.1). En el caso de las de celda abierta, éstas están interconectadas, formando un continuo la fase gaseosa. En cambio las de celda cerrada, el gas está contenido dentro de las celdas sin ninguna continuidad, sólo la fase sólida forma un continuo. También pueden darse situaciones intermedias, donde coexisten ambos tipos de cedas, generalmente debido a fracturas de las paredes celulares producidas en espumas de celdas cerradas, adquiriendo cierto grado de fracción de celdas abiertas.

La mayor parte de las espumas de poliolefina reticulada son de celda cerrada y esto determina buena parte de sus propiedades. Pero también existen variantes adicionales a estos procesos que permiten fabricar espumas de celdas abiertas mediante fractura de las mismas. Fundamentalmente consiste en pasar sucesivamente el material por unos rodillos que deforman el material y rompen mecánicamente las celdas [Itoo (1982)], [Shibata (2001)], [Garaedts (2006)].

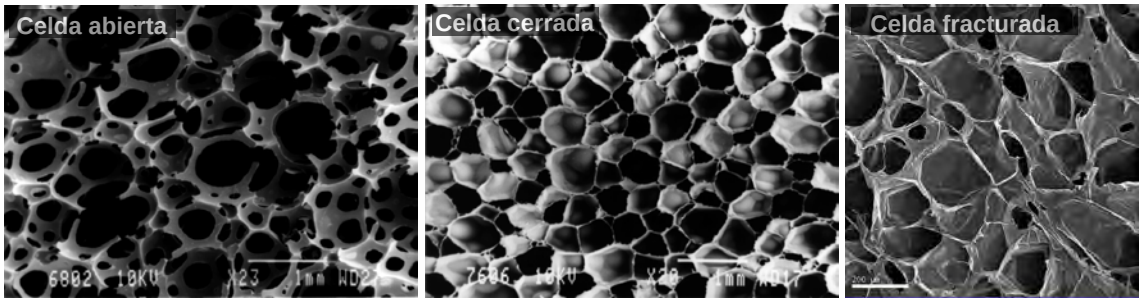


Figura 2.3.1. Micrografías SEM de diferentes estructuras celulares: celda abierta, celda cerrada y celda fracturada

Por otra parte, la tecnología de fabricación determina la estructura celular y la homogeneidad de la misma, con lo que existe una relación entre la forma que se producen los materiales y sus propiedades.

En las espumas de poliolefina reticulada, la morfología celular obtenida mediante los procesos de espumado en continuo y los procesos de espumación por lotes es diferente [Rodríguez-Pérez (2008)], como se indica a continuación.

En el caso de las espumas de poliolefina reticulada fabricadas mediante cualquiera de las dos tecnologías en continuo, aparecen celdas fuertemente alargadas en la dirección longitudinal de las mismas (figura 2.3.2), es decir, existe una significativa anisotropía celular. Esto es debido al estiramiento del material que se produce durante la etapa de espumación en el horno. Pero además dentro de estas dos tecnologías, también existen diferencias estructurales: el método de reticulado por irradiación consigue espumas de menor tamaño de celda que el método de reticulado químicamente [Cardoso (1998)].

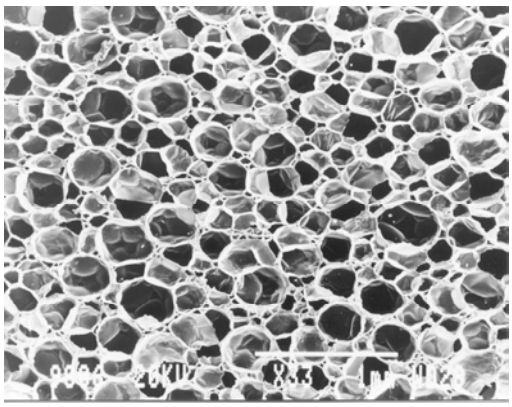


Figura 2.3.2. Micrografía SEM de espuma producida en continuo en horno horizontal mediante reticulación por irradiación

En cuanto a las espumas producidas por lotes, las espumadas en autoclave son las únicas que consiguen una estructura celular homogénea e isótropa [Almanza (2001)] (figura 2.3.3). Por contra, los bloques de espuma de poliolefina reticulada fabricados mediante el proceso de moldeo por compresión en dos fases, objeto de la presente investigación, presenta un perfil de tamaño de celda y una disposición variable de las mismas a lo largo del espesor del bloque. En este caso, el tamaño de celda crece y la densidad decrece a medida que nos acerquemos al centro del bloque. Además la anisotropía celular presenta una orientación diferente entre las celdas de la superficie del bloque y las celdas situadas en el centro del mismo. Estos efectos que aquí anticipamos serán estudiados con detalle en los capítulos 5 y 6. No obstante, estas espumas fabricadas por moldeo por compresión presentan menor anisotropía celular que las de los procesos en continuo. En cuanto al tamaño de celda, la tecnología de moldeo

por compresión es la que produce el menor tamaño de celda de todos los procesos de fabricación de espumas de poliolefina reticulada (figura 2.3.4).

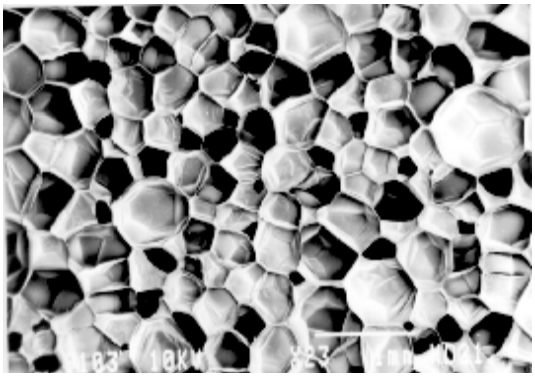


Figura 2.3.3. Micrografía SEM de espuma producida mediante el proceso de autoclave

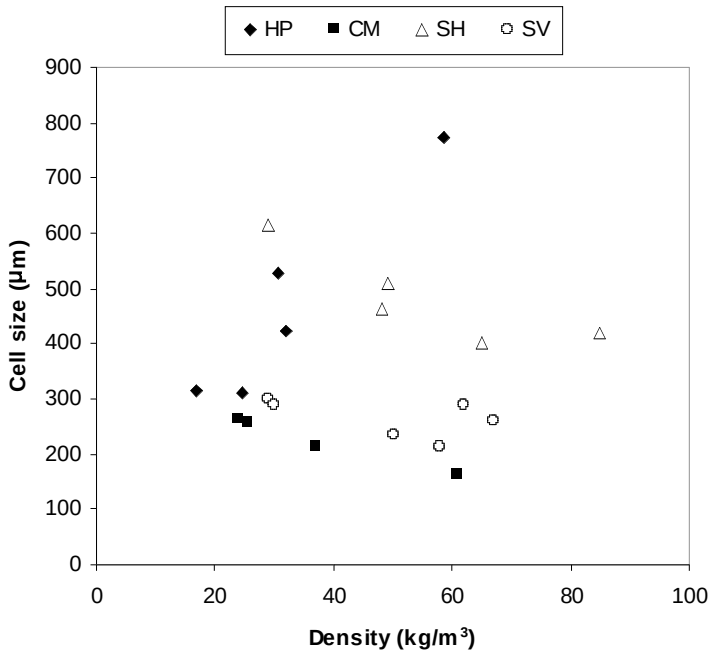


Figura 2.3.4. Tamaño promedio de celda en función de la densidad para espumas fabricadas mediante diferentes tecnologías: espumación en autoclave (HP), espumación por moldeo por compresión (CM), reticulación por irradiación y espumación en horno continuo horizontal (SH) y reticulación por irradiación y espumación en horno continuo vertical (SV)

2.4. Expansión térmica en espumas poliméricas de baja densidad y celda cerrada

Una de las técnicas experimentales fundamentales usadas en esta investigación y que ha demostrado ser muy sensible a la estructura celular del material, ha sido el análisis termomecánico. En este apartado se revisan los mecanismos que se sugieren en la literatura para explicar esta propiedad en espumas de celda cerrada y de baja densidad.

En el caso de las espumas flexibles de celda cerrada, el coeficiente lineal de expansión térmica depende de la densidad [Rodríguez-Pérez (1998)] (figura 2.4.1), creciendo cuando la densidad disminuye. Precisamente cuando la densidad es muy baja, el coeficiente de expansión térmica es muy cercano al del aire y en densidades muy altas, al del polímero base. Esto es debido a que los mecanismos físicos que controlan la expansión térmica en las espumas de celda cerrada con base polimérica de baja rigidez, están gobernados tanto por el polímero base como por el gas que está encerrado en las celdas. En las bajas densidades, las fase gaseosa desempeña un importante papel en el coeficiente de expansión térmica. Por contra, en espumas rígidas, como en espumas de celda abierta, el valor del coeficiente de expansión de la espuma coincide con el del polímero del que parte. Es destacable que el coeficiente de expansión térmica depende del método de espumación cuando se trata de espumas con densidades inferiores a 60 kg/m^3.

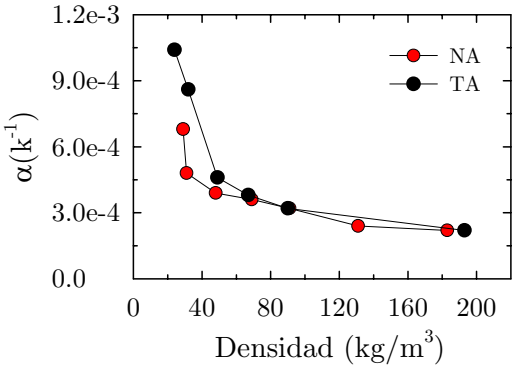


Figura 2.4.1. Coeficiente de expansión térmica para espumas de polietileno de baja densidad en función de la densidad

Por otra parte, en las proximidades de la temperatura de fusión del polímero base, el coeficiente lineal de expansión térmica tiene un comportamiento muy anisótropo, dando información acerca de la anisotropía celular. Esto es debido que las celdas anisótropas, que tienen forma de elipsoide, tienden a recuperar la forma esférica a temperaturas cercanas al punto de fusión del polímero, expandiendo más en la dirección en la que el eje es menor. Incluso la expansión puede llegar a ser negativa en el eje mayor [González-Peña (2006)] (figura 2.4.2). Así, en el caso de las espumas fabricadas en continuo tienen coeficientes lineales de expansión térmica mayores que las fabricadas por autoclaves y a su vez mayores que las fabricadas por moldeo por compresión.

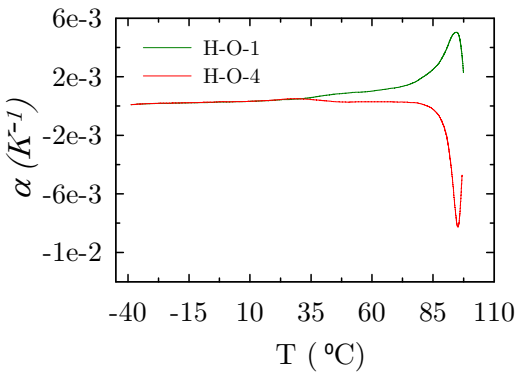


Figura 2.4.2. Coeficiente lineal de expansión térmica en función de la temperatura para las planchas 1 y 4 de bloques de espuma de polietileno de baja densidad

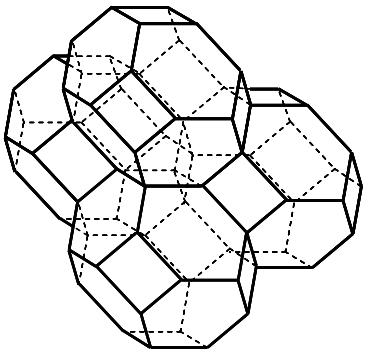


Figura 2.4.3. Esquema de estructura celular según el modelo de Kelvin a partir de empaquetamiento de tetracaidecaedros

Comúnmente se utiliza el modelo de espuma de Kelvin, que se empleará en capítulos más adelante, para representar la estructura celular de las espumas poliméricas. Este modelo supone que la estructura de las celdas equivale a un

empaquetamiento de formas geométricas, buscando minimizar su área de superficie. La forma óptima que propuso Lord Kelvin [Thomson (1887)] para que se dé esta minimización, es representar las celdas con la forma de tetracaidecaedros (figura 2.4.3).

El modelo de espuma Kelvin permite calcular el coeficiente de expansión (α_F) [Almanza (2004)], como:

$$\alpha_F = \alpha_P + (\alpha_A - \alpha_P) \cdot \frac{K_A}{K_F} \tag{2.4.1}$$

donde α_P es el coeficiente de expansión del material sólido, α_A es el coeficiente de expansión del aire encerrado en el interior de las celdas, K_F es el coeficiente de compresibilidad de la espuma y K_A el coeficiente de compresibilidad del aire.

Por una parte, el coeficiente de compresibilidad del aire corresponde a la presión del aire en el interior de la celda ($K_A = P_o$).

Por otra, como el aire se comporta como una gas ideal, su coeficiente de expansión (α_A) es el siguiente:

$$\alpha_A = \frac{1}{3T} \tag{2.4.2}$$

donde T es la temperatura absoluta.

Finalmente, el coeficiente de compresibilidad de la espuma (K_F) se puede medir experimentalmente o bien calcularlo teóricamente a partir del coeficiente de compresibilidad asociado a la estructura celular (K_P) y del coeficiente de compresibilidad del aire (K_A), como:

$$K_F = K_P + K_A = \frac{2ER}{9(1-\nu)} + P_o \tag{2.4.3}$$

donde E es el módulo de Young del polímero, R es la densidad relativa (densidad de la espuma y dividida por la del polímero) y ν es el coeficiente de Poisson.

Además la densidad relativa (R) se puede determinar con sólo ciertos parámetros estructurales, como:

$$R = \frac{(3\sqrt{2} + 6\sqrt{6}) \cdot \delta}{16 \cdot L} \qquad (2.4.4)$$

donde δ es el espesor de la pared celular y L es la longitud de su arista.

Es decir, es posible obtener valores del coeficiente de expansión térmica a partir de las propiedades de la matriz polimérica y del gas contenido en el interior de las celdas.

Un fenómeno que ciertos autores [Almanza (2004)], [Masso (2004)] han observado, es que los datos experimentales del coeficiente de expansión discrepan de los que predicen aplicando el modelo antes descrito. El coeficiente de expansión teórico, tanto el lineal como el volumétrico, se comporta con la temperatura de forma lineal, mientras que el experimental, no. Para el caso del coeficiente lineal de expansión, existe la explicación antes dada de que le afecta la anisotropía celular. En cambio, el coeficiente volumétrico es independiente de la geometría celular y por tanto esta discrepancia no se debe a eso. Entonces, estos autores lo achacan a que el modelo teórico asume que las celdas tienen paredes planas, sin pliegues ni arrugas y sin embargo se observa que en ciertos casos esto no es así (figura 2.4.4).

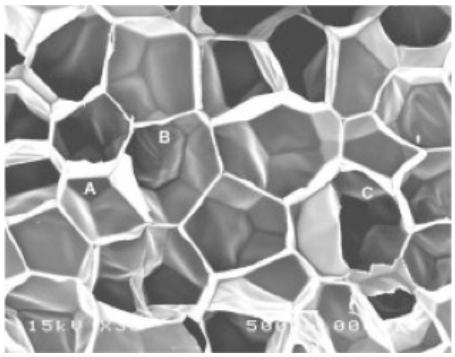


Figura 2.4.4. Micrografía SEM de una espuma de polietileno de baja densidad en la que se aprecian celdas con paredes ligeramente arrugadas

En definitiva, nos encontramos con espumas flexibles de celda cerrada cuyo coeficiente de expansión térmica depende principalmente de la densidad de la espuma, de la anisotropía de las celdas y de las arrugas de las paredes celulares. Éstos parámetros estructurales dependen asimismo del método de espumación, por lo que

como se verá más adelante, el coeficiente de expansión va a ser muy sensible a las variables de los parámetros de fabricación del material.

2.5. Evolución del gas presente en las celdas

El proceso de fabricación de una espuma de celda cerrada finaliza cuando ésta se lleva a temperatura ambiente, de forma que la rigidez del polímero base es suficiente para asegurar que el material es dimensionalmente estable en el tiempo. Si embargo, el gas que se ha generado en el proceso de fabricación puede que no sea aire (puede ser N_2, CO_2, CO, CFC's, HCFC's, etc. e incluso mezclas), ya que este gas depende de la tecnología de fabricación empleada y además, es posible que la presión de este gas no sea la atmosférica.

Estos dos fenómenos, diferencia composicional y de presión con el gas exterior, dará como consecuencia una progresiva difusión del gas hacia el exterior y/o una progresiva entrada del aire en las celdas (intercambio gaseoso). Este fenómeno de difusión condiciona la estabilidad temporal tras la fabricación y dada su importancia técnica, hay diversos trabajos que analizan el fenómeno.

Lógicamente la presión y la composición del gas encerrado en el interior de las celdas afecta considerablemente a las propiedades físicas de la espuma. Un ejemplo de esto, es el caso de la variación de la conductividad térmica de espuma de poliuretano rígido debido a la difusión del gas de la misma [Hoogendoorn (1994)] [Glicksman (1994)] (figura 2.5.1). Este efecto ha servido como método de medida de la difusión y ha permitido determinar los coeficientes de difusión de los gases que componen el material.

Como se puede apreciar en la figura 2.5.1, la conductividad térmica de una espuma de poliuretano decrece con el tiempo debido a la variación de la composición de la fase gaseosa, que a su vez es ocasionada por un proceso de difusión de los gases a través de las membranas celulares.

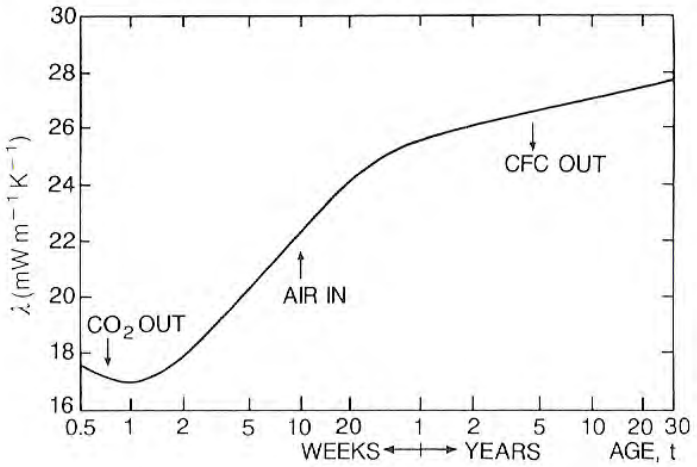


Figura 2.5.1. Efecto de envejecimiento en la de conductividad térmica para una espuma de PU no encapsulada, cortada a un espesor de 50 mm, donde muestra el efecto de la difusión del CO_2, aire y CFC-11

Otro caso interesante es el de las espumas de poliolefina extruida, en las que se produce un significativo cambio dimensional después de la espumación por el mismo motivo, es decir, por la substitución de los gases de espumación por aire. Esto se puede minimizar adicionando al polímero un aditivo que reduzca su permeabilidad a varios gases [Mills (2003a)].

Por otro lado, los valores de la presión del gas pueden modificar el comportamiento mecánico y térmico en las espumas flexible de baja densidad [Rodríguez-Pérez (2005b)]. Un ejemplo lo encontramos en la ecuación (2.4.3), donde la presión aparece de forma explícita. Otro ejemplo son las ecuaciones para el comportamiento mecánico post-colapso que se proponen en el libro de Gibson y Ahsby [Gibson (1998)]. Por último, el comportamiento de las espumas de celda cerrada bajo carga de impacto, depende en gran medida de la presión del gas en las celdas [Ruiz-Herrero (2005a)] [Ruiz-Herrero (2005b)].

Para determinar la presión del gas en el interior de las celdas, se recurre a ensayos mecánicos aplicando el modelo de compresión isoterma de Gent & Thomas [Gent (1963)], [Skochdopole (1965)]. De esta manera, varios autores [Cunningham (1994)], [Mills (1994)] obtuvieron resultados de la presión celular diferente a la atmosférica en espumas de celda cerrada de baja densidad. Se dieron tres explicaciones a este hecho: la primera que el coeficiente de Poisson no era cero en los materiales

[Clutton (1991a)], [Mills (2001a)]; la segunda fue asumir que la presión celular no es la atmosférica [Clutton (1991a)], sin dar ninguna explicación al respecto ni analizar su evolución temporal; finalmente, que el modelo isotermo usado en el cálculo de la presión no funcionaba [Gibson (1998)], [Mills (1994)]. En esta última hipótesis se proponía la inclusión de un esfuerzo de colapso dependiente de la deformación, en lugar del esfuerzo de colapso constante que se usa en el modelo de Gent & Thomas. A día de hoy no existe un acuerdo científico sobre cual de las tres explicaciones propuestas es la más adecuada.

Un estudio pormenorizado de la evolución de la presión del gas contenido en las cedas de espumas de poliolefina reticulada fabricadas por moldeo por compresión se presenta en el capítulo 7.

2.6. Termoconformado de materiales y de espumas

Hasta donde sabemos, no existen estudios científicos dedicados al termoconformado de materiales espumados en base poliolefina y menos aún de los mecanismos que intervienen en esta aplicación, así como de los materiales óptimos para dicha técnica de termoconformado. Es algo que se utiliza de forma estándar en la industrial que posee el know-how de aplicación de esta tecnología y que en este trabajo se aborda por primera vez desde el punto de vista científico (capítulo 8).

El termoconformado consiste en dar forma tridimensional mediante calor y presión, aprovechando la naturaleza termoplástica del material. La fabricación de piezas termoconformadas está muy implantada en la industria de la transformación del plástico, en sectores tales como la automoción (revestimiento de portaequipajes, alerones, capa exterior del airbag) [Plásticos Universales 38], el envasado (envases blisters de cualquier tipo [Plásticos Universales 47], envases para alimentos [Plásticos Universales 36a]) o la construcción (cornisas decorativas, molduras [Plásticos Universales 75]).

La gran ventaja de esta técnica de acabado frente a otras como la de inyección, son los bajo costes, tanto de utillaje, porque permite utilizar moldes económicos, como

de proceso, por la elevada velocidad de transformación. Además esta tecnología se hace mediante máquinas universales de mucha flexibilidad, donde la peculiaridad del proceso se ubica en el molde. Asimismo, este proceso se beneficia por ser uno de los más utilizados en la fabricación de piezas de grandes dimensiones [Plásticos Universales 36b]. Otra de las ventajas del termoconformado es la posibilidad de transformar láminas y planchas extruidas de varias capas o incluso la de materiales 100% reciclados.

Existe numerosos procesos comerciales de termoconformado de materiales sólidos con múltiples variantes [Plásticos Universales 36c], pero en el caso de las espumas se reducen principalmente a: moldeo por impresión, moldeo por compresión y moldeo por vacío, cuyos aspectos fundamentales se resumen a continuación.

2.6.1. Moldeo por impresión

Esta técnica utiliza espumas calientes en moldes fríos. Se parte de una espuma en forma de plancha con una superficie igual a la del molde. Se calienta la espuma en un horno hasta que alcance una temperatura entre 140°C y 160°C para reblandecerla. La espuma caliente se coloca en el molde y se cierra la prensa. Cuando la espuma se ha enfriado, se abre la prensa, se quita el molde y se descarta el sobrante. Generalmente los bordes de los moldes suelen ser finos para que corte la pieza durante el ciclo de moldeo y poder eliminar más fácilmente el sobrante.

Existen dos métodos de calentamiento de la espumas: en estufa de aire caliente o en horno de infrarrojo.

En el caso de estufa de aire caliente, se fija una temperatura de 200°C. El tiempo necesario depende del espesor de la plancha de espuma, que aproximadamente es de 10 segundos por milímetro de espesor de la plancha.

En un horno de infrarrojo, las resistencias calefactoras deben de estar dispuestas por encima y por debajo del material. Los calefactores superiores deben de suministrar una densidad de potencia aproximada de 5,4 kW/m^2 y los inferiores de 2,7 kW/m^2. Con esta potencia calefactora de 8,1 kW/m^2, el tiempo de calentamiento vuelve a ser de 10 segundos por milímetro de espesor de la plancha.

La calidad de las piezas moldeadas mejora generalmente con mayores temperaturas del material, con presiones más elevadas y con mayores velocidades de cierre. Una regla sencilla para estimar la fuerza total de cierre que se necesita en el molde, es hallar el área total de todos los nervios que comprimen la espuma a menos de 2 mm de espesor, incluyendo los bordes del molde y suponiendo una presión de 7 $kgf.cm^{-2}$ en toda esa superficie. Se ha comprobado que una velocidad de cierre de la prensa entre 100 y 1000 mm/min es satisfactoria.

Otro hecho que se ha comprobado es el tiempo de moldeo o de enfriamiento del material es aproximadamente el mismo que se ha necesitado para el de calentamiento de la espuma en el caso de moldes metálicos sin refrigeración. Se pude reducir el tiempo de enfriamiento refrigerando el molde, pero en este caso hace falta velocidades de cierre más rápidas para evitar el enfriamiento de la espuma mientras se cierra el molde antes de haber conseguido el conformado final.

Existe una variante a este método que consiste en hacer todo el proceso en continuo. En este caso, la prensa está substituida por unos rodillos que tienen alojados los moldes. El horno, generalmente de infrarrojo, está alineado con dichos rodillos, de tal manera que una banda continua de espuma atraviesa el horno, calentado el material y luego pasa entre los rodillos impresionando la forma de los moldes.

Las piezas termoconformadas por este método suele tener una densidad prácticamente equivalente a la de la espuma sin conformar.

2.6.2. Moldeo por compresión

Esta técnica utiliza espuma fría en un molde que se calienta a una determinada temperatura (figura 2.6.1). Esta técnica implica el calentamiento de un molde que contiene una o varias piezas fría de espuma, refrigerando a continuación todo el conjunto molde-espuma.

Se parte de una piezas de espuma con una forma aproximada a la del molde, pero con una sobrecarga de al menos el 10% en volumen para asegurar una buena definición de la pieza moldeada final. El grado de preformado necesario depende de la

complejidad de la pieza final. Piezas complicadas pueden requerir un preformado que contenga varias piezas sencillas formando un puzzle.

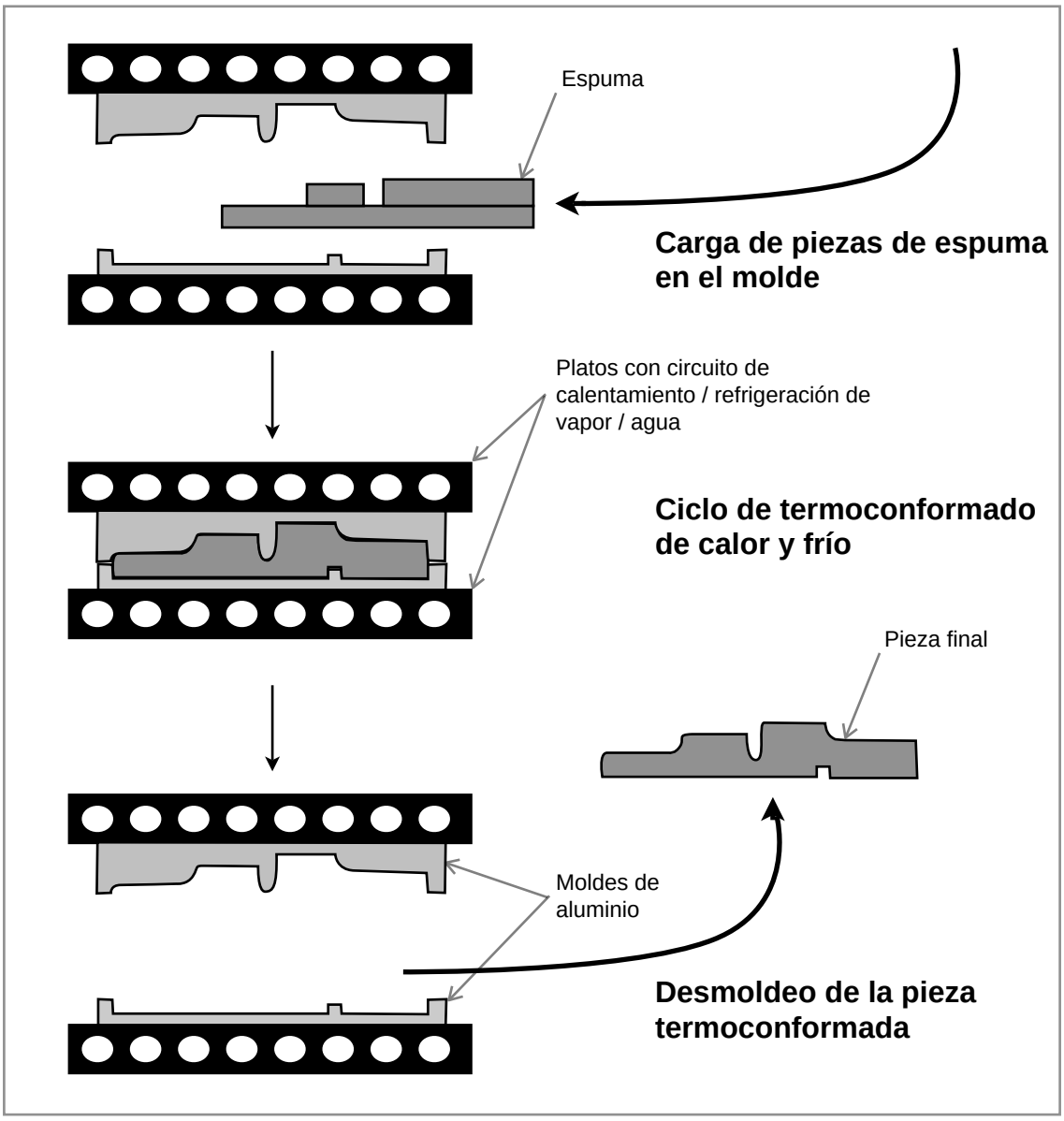


Figura 2.6.1. Esquema básico del proceso de termoconformado por moldeo por compresión

Se coloca estas piezas dentro del molde, que previamente se ha rociado con un agente desmoldeante, generalmente talco o teflón, teniendo cuidado de que no entre en contacto con las superficies de la espuma que se van a unir entre sí.

El molde se calienta hasta que alcance una temperatura de 180°C, manteniendo esa temperatura durante un tiempo cuyo ciclo se calcula. Si el tiempo es demasiado corto o la temperatura es demasiado baja, se conseguirá una definición pobre. Por el contrario, si el tiempo es demasiado largo o la temperatura es demasiado alta, se

observará un encogimiento del material. Un tiempo de 10 minutos para una espuma de 25 mm de espesor es normal.

Tras el ciclo de mantenimiento de la temperatura del molde, se enfría todo el conjunto hasta la temperatura ambiente. Habrá un encogimiento de aproximadamente el 2% en la pieza final con respecto al molde, lo que debe ser tenido en cuenta a la hora de diseñar éste.

Este método produce piezas termoconformadas con mayor densidad que la espuma de partida por la sobrecarga de material requerido para obtener piezas de buena definición.

2.6.3. Moldeo por vacío

Esta técnica tiene principios similares a la de moldeo por impresión, compartiendo el mismo proceso de calentamiento de la espuma. La diferencia radica en que en este caso, la plancha caliente es colocada en un molde sellado donde el aire es succionado. Así la espuma sufre un esfuerzo que hace que tienda a adquirir la forma del molde. Una vez que se ha completado este proceso y tras esperar el tiempo suficiente para que la espuma se enfríe, se abre el molde y se extrae la pieza. En este caso la densidad de la pieza es similar a la de la plancha de la se partía.

Capítulo 3.

Materiales

Índice

3.1. Descripción general del proceso de fabricación

3.1.1. Mezclado

3.1.2. Espumado

3.2. Formulación del compuesto

3.2.1. Polímero base

3.2.2. Agente reticulante

3.2.3. Agente espumante

3.2.4. Activador

3.2.5. Ayudante de proceso

3.3. Medidas calorimétricas

3.4. Reometría

3.4.1. Reómetro de torque

3.4.2. Reogramas

3.4.3. Conclusiones del estudio reológico

3.5. Materiales bajo estudio

3.5.1. Características generales

3.5.2. Materiales analizados en esta investigación

3.1. Descripción general del proceso de fabricación

En el apartado 2.2 se describían todos los procesos industriales conocidos de fabricación de espumas de poliolefina altamente expandidas. De todos ellos, esta investigación contempla como material base espumas de poliolefina reticulada, espumadas por lotes, mediante un proceso de moldeo por compresión en dos fases de espumación [Puri (1988b)], [Eaves (2004)]. Esta tecnología consta esencialmente de dos etapas: mezclado y espumado.

3.1.1. Mezclado

Consiste en preparar una mezcla homogénea y fundida del polímero que incluyen además todos los componentes de la formulación (figura 3.1.1), obteniendo como producto preformas laminadas que son la base de la siguiente etapa.

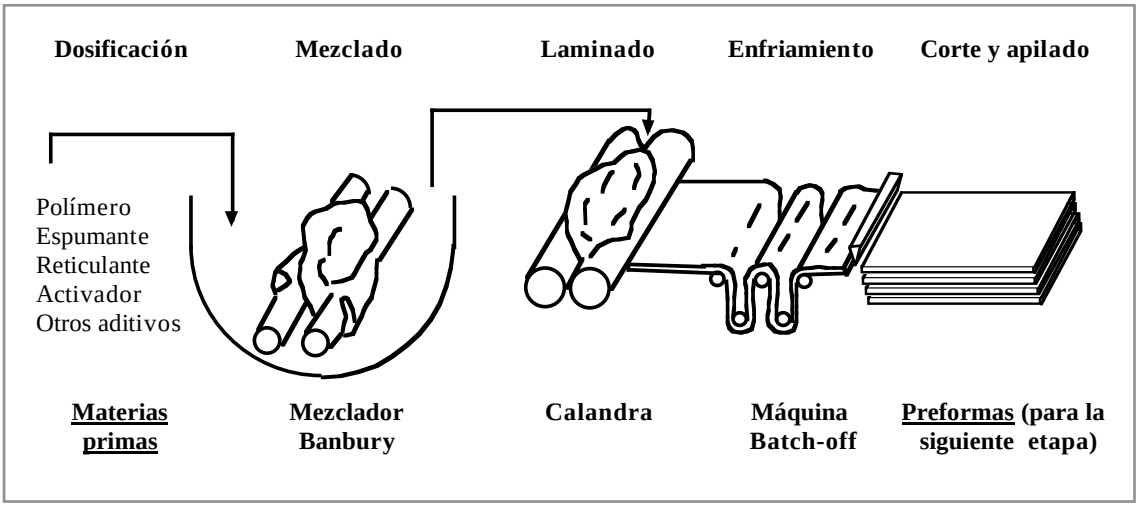


Figura 3.1.1. Esquema del proceso de mezclado

Estos componentes son: el **agente espumante** añadido en una proporción adecuada que generará en la siguiente etapa el gas de expansión; el **agente reticulante** introducido para producir el entrecruzamiento del polímero necesario para que se produzca una espuma estable; el **activador** que sirve para bajar la temperatura de descomposición del agente espumante; los **ayudantes de proceso** para mejorar la procesabilidad y **otros aditivos** para conferir propiedades especiales a la espuma, como pueden ser cargas reforzantes, retardantes de llama, agentes antiestáticos y

electroconductivos, colorantes, estabilizadores UV, etc. Existen severas restricciones prácticas de uso de estos aditivos, de forma que solamente pueden ser incorporados en niveles limitados, evitando que interfieran en la elasticidad de la pared celular necesaria en la expansión o en las propiedades finales de la espuma.

Los ingredientes de la mezcla se incorporan a un mezclador interno tipo Banbury, marca registrada de Farrel Corp., que después de un tiempo transfiere la masa fundida a una calandra, obteniéndose una preforma sólida laminar que posteriormente habrá de ser espumada.

En esta operación se requiere un control estricto de las condiciones de mezclado (temperatura y tiempo) para conseguir que la masa sea uniforme y no se descompongan los agentes reticulante y espumante. Por un lado, la temperatura de proceso debe de ser mayor que la de fusión del polímero e inferior a la descomposición de los agentes espumante y reticulante durante el tiempo que dura el mezclado. Y además, el tiempo de mezclado debe de ser lo suficiente largo para que se mezclen y se homogeneicen bien todos los componentes.

3.1.2. Espumado

La etapa de espumado se realiza en dos fase (figura 3.1.2):

a) Fase 1 (moldeo bajo presión)

Las preformas preparadas en el proceso de mezclado se introducen en una prensa en la que se va a realizar una primera expansión. Se trata de una prensa de moldes calientes que transmiten el calor de forma uniforme a la mezcla hasta alcanzar una temperatura suficiente para producir una fusión de la misma y además la descomposición de los agentes reticulante y espumante.

La descomposición del agente reticulante hace que el polímero se entrecruce o reticule, aumentando la viscosidad. La descomposición del agente espumante hace que la mezcla caliente adquiera una presión interna de más de 200 bar.

Tras un periodo de tiempo se abre la prensa produciéndose una rápida expansión del material. La aplicación previa de soluciones desmoldeantes sobre la superficie de los moldes facilita su extracción. El resultado de esta etapa es la conformación de un bloque

reticulado y preexpandido. Reiterar que se requiere un control muy preciso de las variables del proceso para obtener el curado necesario del material y una relación de expansión máxima que en las espumas objeto de nuestra investigación es de seis.

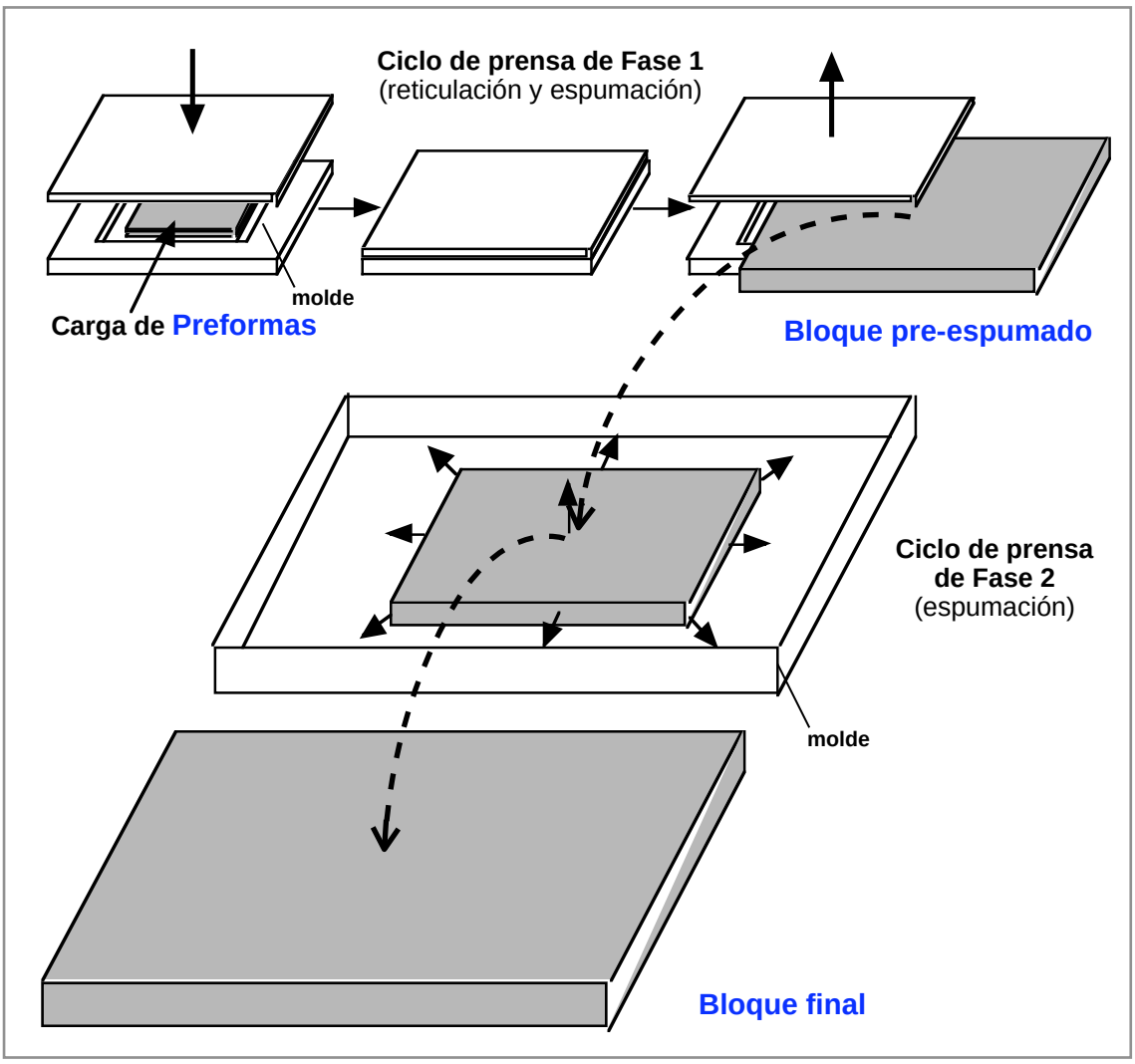


Figura 3.1.2. Esquema del proceso de espumado en dos fases

b) Fase 2 (espumación a presión atmosférica)

La expansión de la espuma se completa a presión atmosférica. Para ello las espumas extraídas de la fase anterior se introducen en las cavidades de un molde caliente, cuyas dimensiones son las que han de adoptar finalmente el bloque de espuma (205 x 105 x 9 cm^3). Normalmente se obtiene relaciones de expansión que pueden llegar hasta 40.

Cuando la espuma ha completado el molde, éste inicia un ciclo de enfriamiento que finaliza cuando el material alcanza la temperatura ambiente.

En la figura 3.1.3 se muestran micrografías de los materiales que se obtienen después de cada etapa del proceso: preforma (figura 3.1.3.a), bloque pre-espumado (figura 3.1.3.b) y bloque final (figura 3.1.3.c).

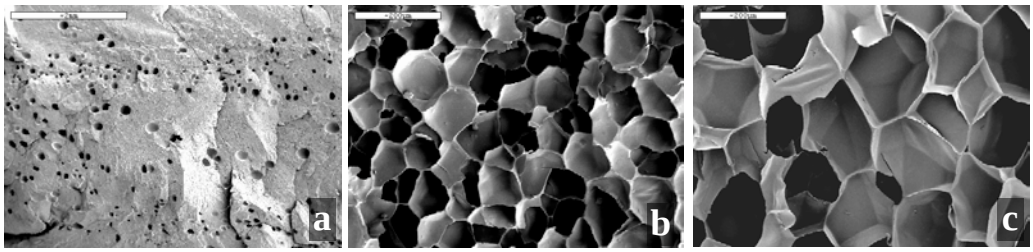


Figura 3.1.3. Micrografías de materiales en las distintas etapas del proceso. a) Material mezclado que da lugar a la preforma, b) material tras la fase 1 de espumación que da lugar al bloque pre-espumado, c) material tras la fase 2 de espumación que da lugar al bloque final

3.2. Formulación del compuesto

Los ingredientes básicos presentes en toda las formulación son el polímero base, el agente reticulante, el agente espumante y el activador. Otros ingredientes son optativos dependiendo de casos particulares.

Habitualmente se establece el criterio empírico de selección de estos componentes en función de las propiedades aproximadas que se deseen para el producto final y de la procesabilidad del material necesaria durante sus fases de fabricación.

3.2.1. Polímero base

Los polímeros base de esta investigación son poliolefinas. En el proceso de fabricación se pueden utilizar indistintamente, entre otros, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA) o copolímero etileno-acrilato de metilo (EMA). El tipo de poliolefina se elige en función de las características mecánicas y térmicas que se deseen para el producto final, pudiéndose hacer mezclas para obtener propiedades intermedias. Un esquema simplificado del impacto que algunas características del polímero base tienen

sobre el compuesto, tanto en lo referente a su procesado como a las propiedades finales de las espumas, se sintetizan en la tabla 3.2.1.

Influencia de las características del polímero / Sobre las características del compuesto	Al aumentar la densidad	Al aumentar el índice de fluidez	Al aumentar el contenido de acetato de vinilo
Temperatura de mezclado	Aumenta	Disminuye	Disminuye
Eficacia de la reticulación	Aumenta	Disminuye	Aumenta
Dureza de la espuma	Aumenta	Disminuye ligeramente	Disminuye
Flexibilidad de la espuma	Disminuye	Aumenta ligeramente	Aumenta

Tabla 3.2.1. Efecto de algunas características del polímero base sobre el procesado y características finales del material

Desde el punto de vista de la procesabilidad, el principal criterio de selección del polímero viene determinado por su reología o variación de la viscosidad del fundido con respecto a las variables: tiempo, temperatura y presión. Por otra parte también influyen otros factores como son la aditivación, el trabajo de cizalla, la degradación termoxidativa y especialmente la reticulación experimentada por el polímero.

Es difícil establecer una relación rigurosa entre la procesabilidad del polímero y sus propiedades físico-químicas, por eso, reiteramos, se recurre a métodos empíricos para la selección del polímero idóneo. En esta elección es evidente la importancia de la densidad del polímero, de su índice de fluidez y del contenido de acetato de vinilo o acrilato de metilo, variables de gran influencia en algunos de los factores como la temperatura de mezclado, la eficacia de la reacción de reticulación y las propiedades de la espuma final. Es interesante comentar también que pueden darse comportamientos no deseados en algunas de las etapas de fabricación o que aparezcan propiedades no requeridas en las espumas finales, las cuales han de ser compensadas modificando las cantidades de los otros ingredientes que forman parte de la formulación del compuesto.

En las poliolefinas, la eficacia de la reticulación viene condicionada principalmente por su estructura molecular, siendo fundamental la concentración y el tipo de dobles enlaces del polímero, como el grado de ramificaciones o carbonos terciarios. Para medir la eficacia de la reticulación se puede recurrir a diferentes técnicas, siendo habitual los métodos reológicos. En la tabla 3.2.2 se correlacionan

datos físicos, insaturaciones, ramificaciones y datos reológicos de diferentes grados de LDPE, que pueden ser utilizados para fabricar espumas mediante moldeo por compresión.

Grado de LDPE / Propiedades	PE-015 (Repsol)	PE-003 (Repsol)	PE-004 (Repsol)	2008F (Repsol)	LD2404 (Sabic)
Proceso	Autoclave	Autoclave	Autoclave	Tubular	Autoclave
Datos físicos					
Densidad (g/cm^3)	0,921	0,920	0,920	0,923	0,924
IF (190º C/2.16Kg)	1	2	2	0.8	4.2
IF (125º C/2.16Kg)	0,12	0,23	0,19	0,08	0,53
Punto de fusión (º C)	112,5	111,3	111,7	109,9	110,3
Cristalinidad (%)	38,2	35,2	33,6	37,8	36,6
Insaturaciones (RMN)					
Vinilo (mol/l)	0,0061	0,0039	0,0037	0,0065	0,0045
Cis (mol/l)	0,0224	0,0258	0,0251	0,0188	0,0200
Trans (mol/l)	0,0052	0,0055	0,0051	0,0031	0,0029
Totales (mol/l)	0,0337	0,0352	0,0339	0,0284	0,0274
Ramificaciones (RMN)					
Metilo/1000 C				0,97	
Etilo/1000 C	4,63	4,66	5,74	1,72	3,97
Butilo/1000 C	8,67	8,40	9,08	8,44	7,76
Pentilo /1000 C	2,40	2,72	2,90	2,77	2,27
2-Et-Hex/1000 C	1,23	0,86	1,45	1,49	1,07
Hexilo/1000 C	3,34	3,73	3,84	3,06	3,85
Reología (reómetro Monsanto 100S): Formulación basada en LDPE + 0,72 phr de peróxido de dicumilo Tª ensayo: 180º C Tiempo ensayo: 24 min Arco: ±5º a 100 ciclos / minuto					
T_{S2}: Tiempo de Scorch (s)	100	104	101	148	148
M_L: Torque mínimo (lbf.in)	7,9	6,5	6,3	8,0	4,1
Tc_{50}: Tiempo al 50% de curado (s)	195	193	190	181	205
Tc_{90}: Tiempo al 90% de curado (s)	393	389	382	365	413
M_H: Torque máximo (lbf.in)	25,4	21,7	21,9	24,2	11,2
TR_H: Tiempo máximo de curado (s)	135	147	136	137	167
R_H: Velocidad de curado (lbf.in/s)	0,07	0,06	0,07	0,07	0,02

Tabla 3.2.2. Correlación de datos físicos, insaturaciones, ramificaciones y datos reológicos para diferentes grados de LDPE (datos obtenidos de un estudio realizado por Repsol YPF)

Volviendo al producto base de nuestra investigación, decir que se ha utilizado un LDPE grado 2404 suministrado por la empresa SABIC Petrochemicals B.V. Se ha descartado el uso de otras poliolefinas, bien porque no permiten su procesado con la tecnología utilizada debido a su alta temperatura de fusión (HDPE, PP) o bien porque no son reticulables mediante peróxidos (PP).

3.2.2. Agente reticulante

Como agente reticulante se utiliza un peróxido orgánico. De la gran cantidad de peróxidos que existen, sólo un número limitado es idóneo para el entrecruzamiento y su selección viene determinada fundamentalmente por su temperatura de descomposición, que tiene que ser sensiblemente superior a la temperatura de fusión de la poliolefina utilizada. Esta temperatura oscila entre los 80°C para el EVA o EMA y los 110°C para el LDPE.

La temperatura de descomposición del peróxido depende de la intensidad de los enlaces O — O de su molécula, muy sensibles a la ruptura debido a que la unión de dos átomos electronegativos representa una unión inestable, acrecentado a su vez por los efectos de resonancia, inductivo y estérico de los grupos atómicos.

Concretamente el agente reticulante que se ha empleado es el peróxido de dicumilo o peróxido de Bis(alfa,alfa-dimetilbenzilo) (figura 3.2.1), cuya temperatura de descomposición es de 171°C con un periodo de semivida de 1 minuto.

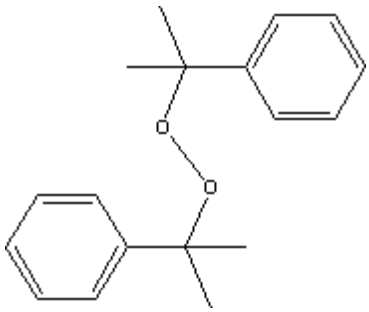


Figura 3.2.1. Estructura molecular del peróxido de dicumilo (Nº CAS 80-43-3)

Para una determinada temperatura y tiempo utilizados en el proceso, la cantidad de peróxido necesario para obtener un cierto grado de reticulación depende del tipo de

polímero utilizado, es decir de lo reactivo que sea, y de la presencia de sustancias que actúen como inhibidoras o promotoras de las reacciones de reticulación.

La figura 3.2.2 esquematiza el mecanismo de reticulación del polímero a partir de la descomposición térmica del peróxido de dicumilo [Park (1991) p. 199]. El primer paso es la escisión homolítica de la molécula de peróxido para generar dos radicales cumiloxi (1); estos radicales por un lado producen otra escisión (ß-escisión) creando un radical metilo (2) y por otro, roban un átomo de hidrógeno de una cadena polimérica formando un macrorradical (3); el radical metilo también puede crear macrorradicales adicionales (4); estos macrorradicales se unen entre sí dando lugar a complejas estructuras reticulares tridimensionales (5), que es lo que se denomina reticulación.

Finalmente el fenilpropanol, mediante reacción de deshidratación alcohólica con catálisis ácida se descompone en alfa-metilestireno y agua (6).

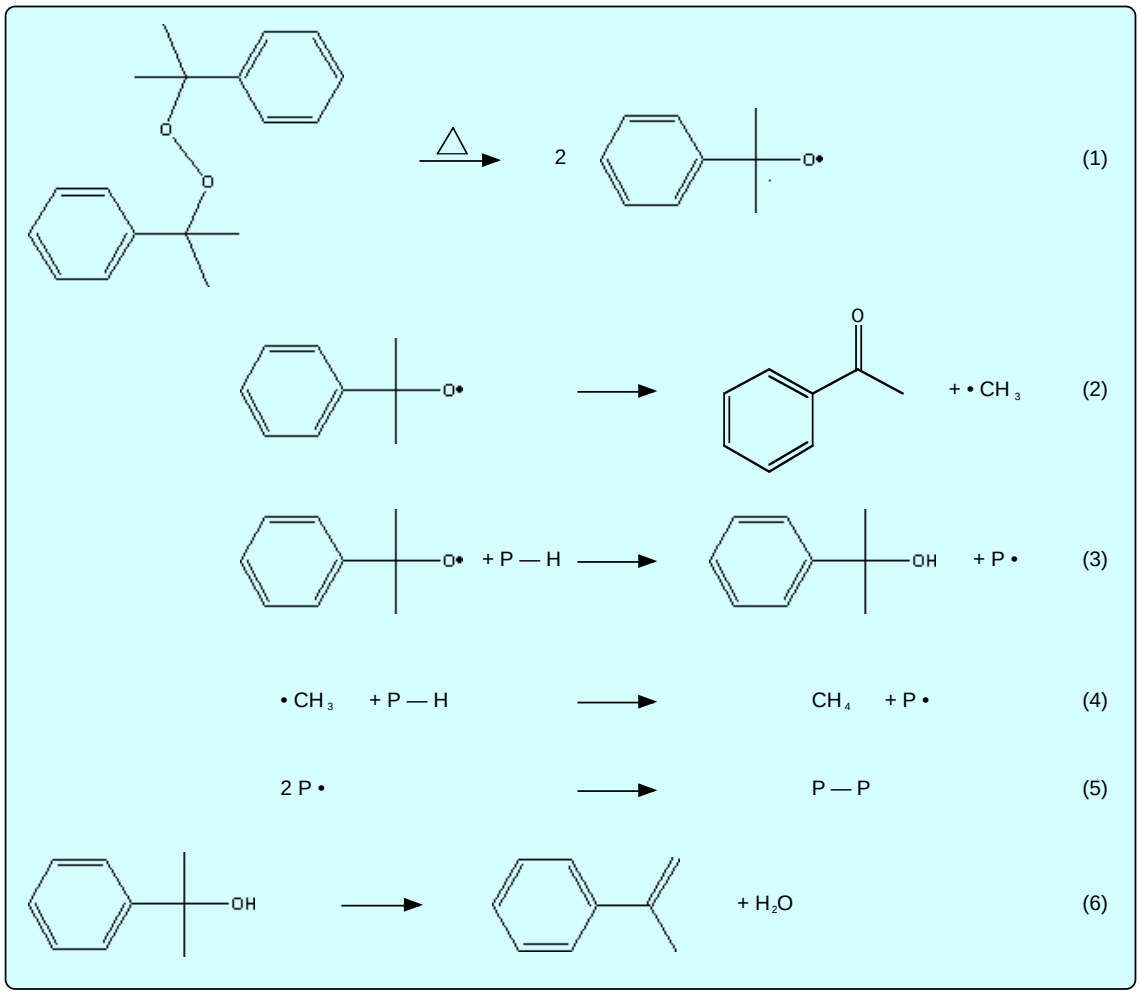


Figura 3.2.2. Mecanismo de reticulación del polímero a partir de la descomposición térmica del peróxido de dicumilo

La composición de los productos finales del peróxido de dicumilo depende de la temperatura de descomposición (tabla 3.2.3).

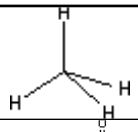
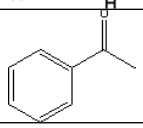
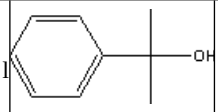
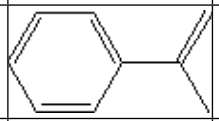
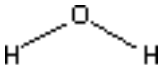
Productos de descomposición del peróxido de dicumilo	Estructura molecular	Nº CAS	Temp. (°C): fusión / ebullición	Composición (mol x mol^{-1}) a diferentes temperaturas			
				130°C	160°C	190°C	220°C
metano		74-82-8	-182,47 / -161,45	0,63	0,91	1,14	1,24
acetofenona; metilfenilketona		98-86-2	19,6 / 201,7	0,63	0,91	1,14	1,24
2-fenil-2-propanol; fenildimetilcarbinol; alfa,alfa-dimetil b e n z i l alcohol		617-94-7	37 / 215-220	1,33	1,06	0,85	0,71
alfa-metilestireno; 2-fenil-1-propeno; isopropenilbenzeno; 2-viniltolueno		98-83-9	-24 / 165,4	0,01	0,01	0,02	0,05
agua		7732-18-5	0 / 100	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabla 3.2.3. Productos de descomposición expresado en mol x mol^{-1} de peróxido de dicumilo descompuesto en n-pentadecano y a 0,1 mol/l de concentración de peróxido de dicumilo, a diferentes temperaturas [Akzo (1990)]

3.2.3. Agente espumante

Como agente espumante químico se ha utilizado el azodicarbonamida o azobisformamida (figura 3.2.3).

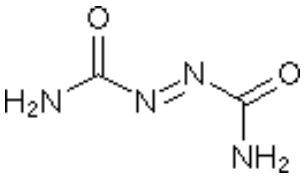


Figura 3.2.3. Estructura molecular del azodicarbonamida (Nº CAS 123-77-3)

La elección de este compuesto se hizo por las siguientes características:

- La temperatura de descomposición es de 254°C con un periodo de semivida de 1 minuto, que se puede reducir con la adición de activadores.

- La velocidad de descomposición se puede modificar y ajustar a través de su tamaño de partícula.
- La composición gaseosa es mayoritariamente de nitrógeno y monóxido de carbono, que no producen encogimientos durante el intercambio gaseoso a través de la membrana celular.
- El poder de liberación de gas es muy elevado (tabla 3.2.4).

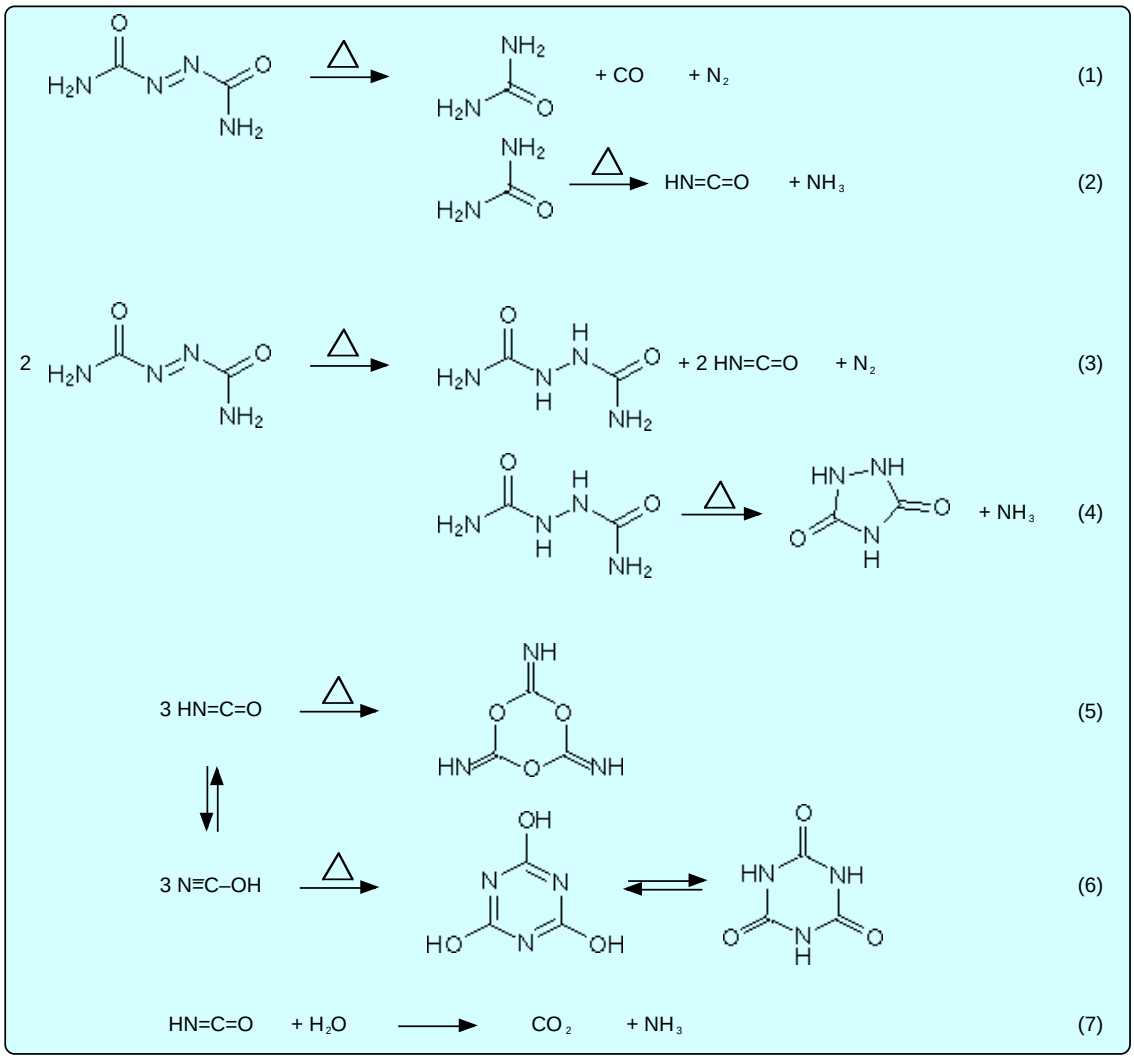


Figura 3.2.4. Reacciones químicas que pueden tener lugar durante la descomposición térmica del azodicarbonamida [Dongjin (2003)], [Hebron], [Schering]

Las reacciones que tienen lugar durante la descomposición térmica del azodicarbonamida son complejas y dependen de la velocidad de calentamiento y del medio en que ocurre la descomposición (figura 3.2.4). Se cree que la descomposición térmica prosigue según las reacciones (1) y (2) por un lado, (3) y (4) por otro; a su vez,

los tautómeros del ácido isociánico pueden formar parte en otras reacciones secundarias para dar productos de descomposición sólidos (5) y (6) o bien puede reaccionar éste con trazas de humedad produciendo dióxido de carbono y amoníaco (7).

Como se podría esperar, después de un examen de las reacciones mencionadas, la composición de los productos gaseosos variará con la temperatura como se indica en la tabla 3.2.4.

Gas		**Temperatura (°C)**		
		190	**215**	**265**
Cantidad de gas liberado (ml/g)		202	293	405
Relación (% en peso)	Sólidos	74,6	64,7	51,7
	Gases	25,4	35,3	48,3
Composición gaseosa (% en volumen)	N_2	71,9	56,4	45,8
	CO	26,3	33,0	38,5
	CO_2	1,4	0,9	2,1
	NH_3	0,4	9,7	13,6

Tabla 3.2.4. Cantidad de gas liberado, relación sólido / gas y composición gaseosa después de la descomposición del azodicarbonamida en función de la temperatura [Dongjin (2003)]

La composición de los productos de descomposición sólidos también puede variar, dependiendo de las condiciones bajo las que descomponga el azodicarbonamida. La tabla 3.2.5 muestra aproximadamente la composición de los productos de descomposición sólidos para una temperatura fija.

3.2.4. Activador

Con el fin de disminuir la temperatura de descomposición del azodicarbonamida y lograr sincronizar la reacción de espumación con la de reticulación, se utilizan catalizadores específicos que se denominan en la industria activadores o aceleradores. Para el azodicarbonamida se conocen numerosos catalizadores como compuestos de metales de transición (zinc, plomo y cadmio), polioles, urea, alcoholaminas y algunos ácidos orgánicos. Los compuestos de metales de transición son los más efectivos y en nuestro caso se eligió el óxido de zinc por ser el menos peligroso.

La figura 3.2.5 muestra ejemplos de como varios activadores incrementan drásticamente la velocidad de descomposición del azodicarbonamida.

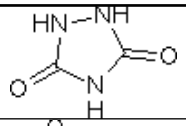
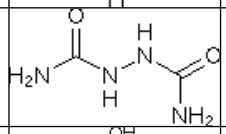
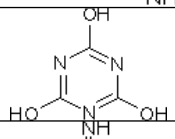
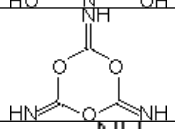
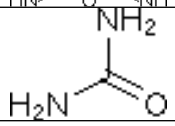
Productos de descomposición sólidos del azodicarbonamida	**Estructura molecular**	**Nº CAS**	**Temperaturas de fusión (°C)**	**Composición (%)**
urazol; 1,2,4-triazolidine-3,5-dione		3232-84-6	240 – 245	36
biurea; dicarbamoilhydrazina; hidrazo-Dicarbonamide; 1,2-hidrazinodicarboxamide		110-21-4	250	24
ácido cianúrico; 1,3,5-triazina-2,4,6-triol		108-80-5	>360	15
ciamelida; 1,3,5-trioxano-2,4,6-triimina				7
urea; carbamida; carbonil diamida		57-13-6	135	
ácido isociánico		75-13-8	—	

Tabla 3.2.5. Productos de descomposición sólidos del azodicarbonamida [Hebron]

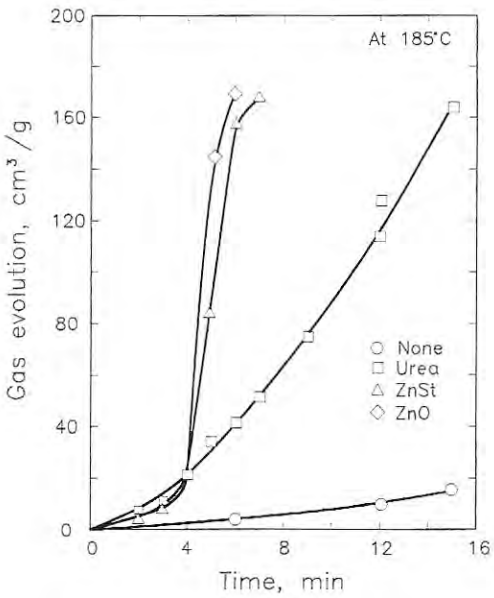


Figura 3.2.5. Cinética de descomposición a 185°C del azodicarbonamida al adicionar distintos activadores (10 phr): urea, estearato de zinc y óxido de zinc [Rowland (1987)]

3.2.5. Ayudante de proceso

Se utilizan agentes lubricantes internos como ayudantes de proceso en la formulación del compuesto, con el fin de reducir la fricción y que no se eleve demasiado la temperatura durante el proceso de mezclado. También ayudan en el proceso de espumado, actuando como desmoldeantes internos. Uno de los más comunes es el ácido esteárico.

3.3. Medidas calorimétricas

Una vez seleccionadas las materias primas a utilizar en la mezcla, se determina su estabilidad térmica recurriendo a técnicas calorimétricas (DSC). Esto servirá para definir las temperaturas en las que se realizarán los ensayos reológicos.

Se efectuaron cuatro termogramas, uno del polímero comercial LDPE grado 2404 (figura 3.3.1) y los otros tres del peróxido de dicumilo, azodicarbonamida y una mezcla de azodicarbonamida con óxido de zinc (figura 3.3.2), todos ellos a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

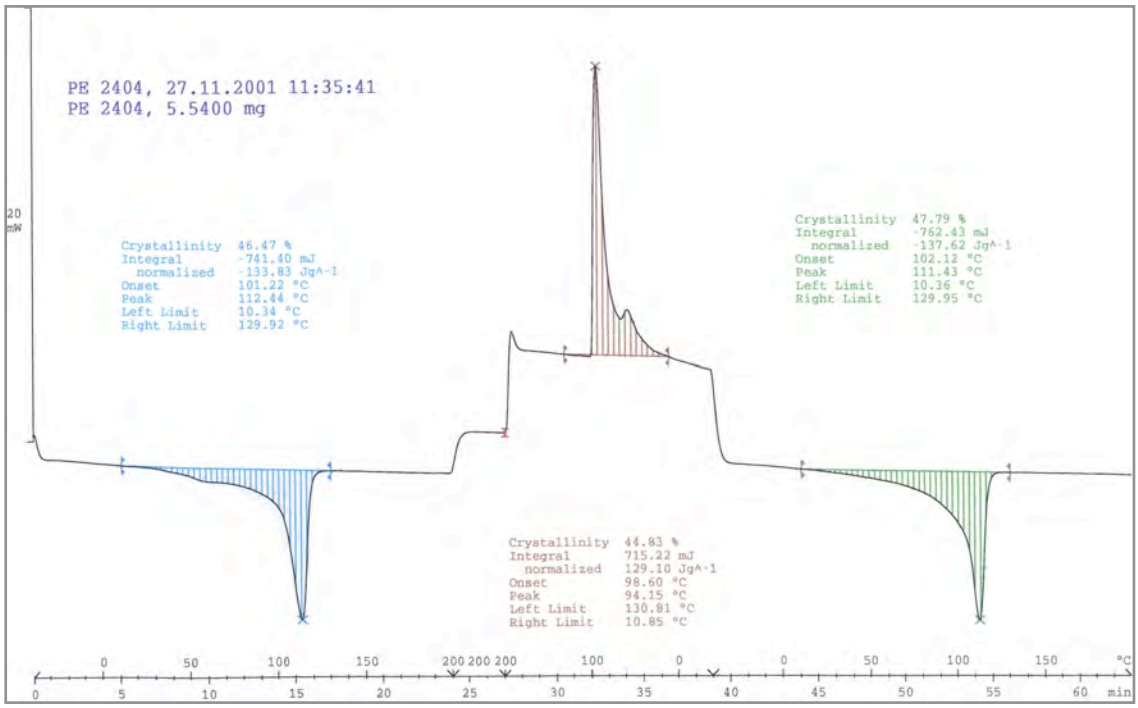


Figura 3.3.1. Termograma del LDPE de grado LD2404

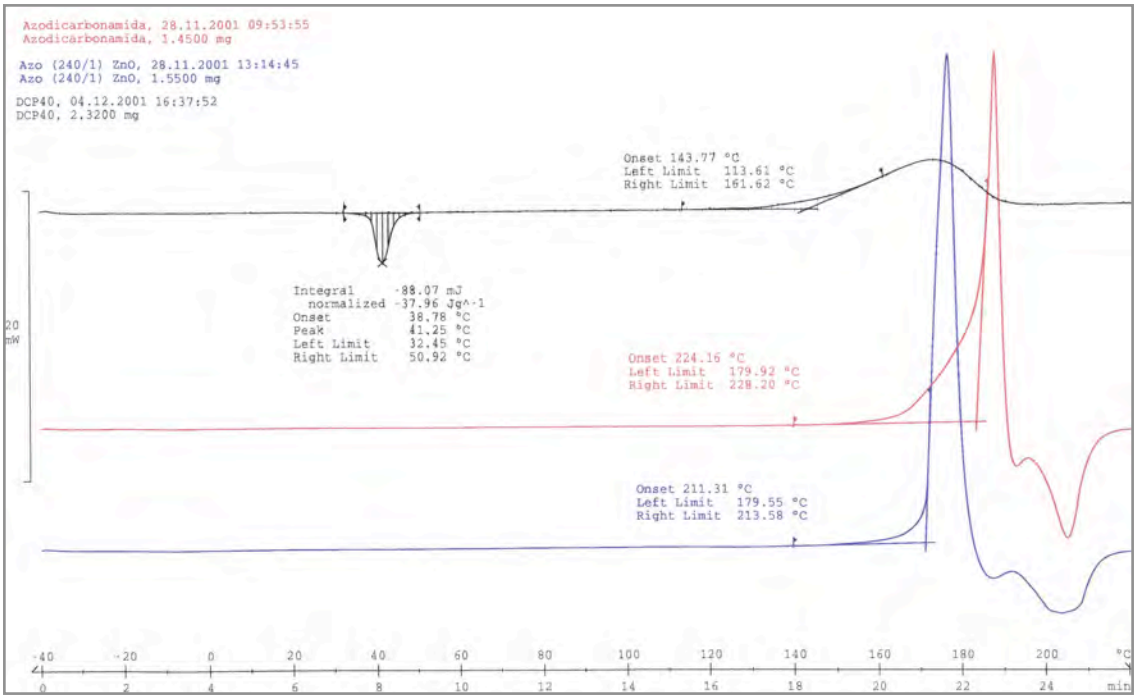


Figura 3.3.2. Termogramas del peróxido de dicumilo (DCP40), azodicarbonamida (Azo) y azodicarbonamida con óxido de zinc ((Azo + ZnO (240/1))

Del termograma del LDPE grado 2404 se deduce que la temperatura de fusión está centrada en 111°C y su cristalinidad es del 48%.

De la medida efectuada en el peróxido de dicumilo, puede observarse que su fusión se centra en torno a los 41°C, comenzando a descomponer aproximadamente a 144°C en el ensayo realizado.

En el caso de azodicarbonamida se realiza una medida del producto puro y otra mezclado en la proporción de 240 partes de azodicarbonamida por un parte de óxido de zinc. El objetivo era comprobar el efecto del óxido de zinc en la activación de la reacción de espumación asociada al azodicarbonamida. El onset de dicho proceso se ve reducido de 224ºC cuando el agente espumante está sin activar, a 211ºC cuando se activa con óxido de zinc en la proporción antes indicada, hecho esperable teniendo en cuenta la discusión efectuada en el apartado 3.2.4.

3.4. Reometría

Una vez seleccionados los ingredientes básicos, hay que definir los parámetros aproximados de los procesos de fabricación anteriormente descritos. Para ello se recurrió a técnicas reométricas, cuyos resultados habrán de estar vinculados a las reacciones de reticulación y espumación anteriormente descritas.

3.4.1. Reómetro de torque

Los ensayos reológicos se realizan en un reómetro de torque de la marca HAAKE modelo Rheodrive 5000. Esquemáticamente este modelo consiste en un pequeño mezclador de doble husillo en el que se introduce la mezcla a estudiar, un sistema de calefacción y control de temperatura de la cámara de mezcla y un sistema electrónico que permite medir y registrar el par de torsión aplicado a los husillos para conseguir una velocidad de rotación constante preestablecida para diferentes temperaturas de mezcla. Un esquema del mezclador se muestra en la figura 3.4.1.

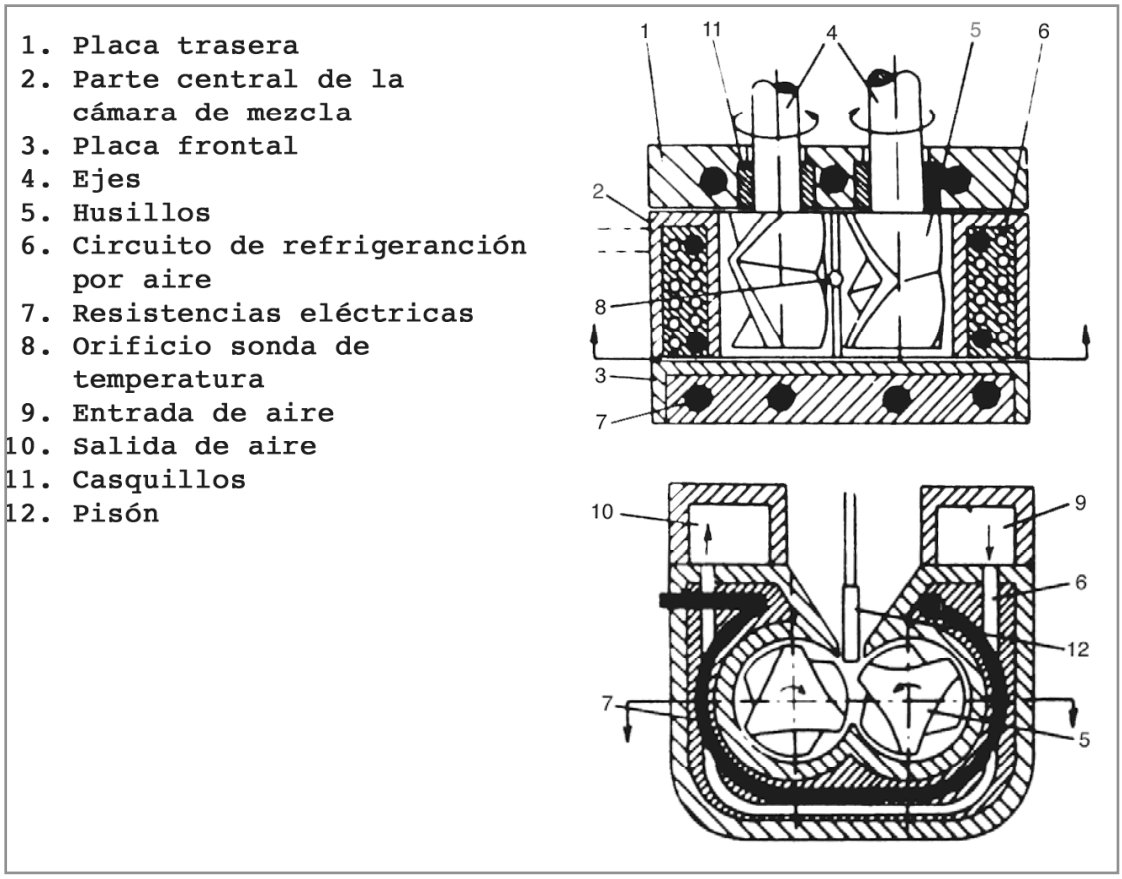


Figura 3.4.1. Esquema del pequeño mezclador del reómetro

3.4.2. Reogramas

Nuestras experiencias se centraron en el análisis reológico de una formulación que denominamos PE 30 NATURAL, cuya composición se indica en la tabla 3.4.1.

Ingredientes	Cantidad (phr)
LDPE 2404	100,000
Peróxido de dicumilo	0,680
Azodicarbonamida	18,500
Óxido de zinc	0,075
Ácido esteárico	0,110

Tabla 3.4.1. Formulación tipo PE 30 NATURAL

Introducida una cantidad de 50–60 g en la cámara de mezcla, se pasa a calcular la evolución del par de torsión (torque) en función de las condiciones de temperatura y de las revoluciones de los husillos. Las temperaturas elegidas para los ensayos reológicos se estimaron a partir de los datos obtenidos previamente por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La forma de trabajo consistió en estabilizar la cámara de mezclas a la temperatura seleccionada y seguidamente proceder a introducir la mezcla a analizar. En caso de formulación completa, todos los componentes se alimentan simultáneamente. En la tabla 3.4.2 se refieren las condiciones seleccionadas en nuestras experiencias.

Volumen del mezclador	78 ml
Carga de material	70% de la capacidad del mezclador
Velocidad de los husillos	15 r.p.m.
Temperaturas	120°C, 140°C, 150°C, 160°C, 180°C y 200°C
Masa de material	55 g

Tabla 3.4.2. Condiciones de las pruebas reológicas

A partir de los correspondientes reogramas obtenidos se determinaron los “puntos característicos” de la mezcla, es decir, el inicio de la reticulación, el final de la reticulación, el inicio de la espumación y el final de la espumación. La descomposición

del agente reticulante se manifiesta en las curvas del par de torsión como un aumento del mismo, mientras que la espumación se asocia a una disminución del par.

Para la caracterización de estos puntos se recurrió a un método gráfico que consiste en buscar la intersección de tres líneas: dos líneas horizontales que pasan por los puntos de par mínimo y de par máximo respectivamente y la línea tangencial por el punto de inflexión entre el punto de par mínimo y el de par máximo (ver figura 3.4.2).

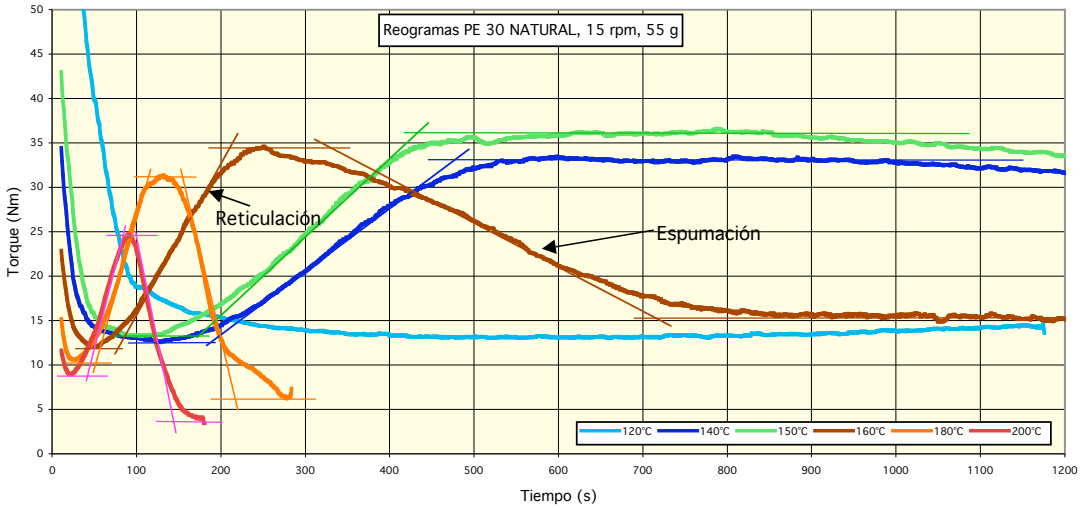


Figura 3.4.2. Reogramas y "puntos característicos" de la formulación PE 30 NATURAL a diferentes temperaturas

En una primera observación, citar que en el reograma realizado a 120°C no se aprecia un máximo del par en el tiempo que dura el ensayo y por tanto no se pueden obtener dichos puntos característicos, ni para la reticulación ni para la espumación. Es decir, a esta temperatura no se ha producido ninguna reacción química.

Por otra parte, en los reogramas a 140°C y 150°C sólo se puede correlacionar los puntos característicos de reticulación y no de espumación. En cambio en los reogramas a 160°C, 180°C y 200°C, además de la reticulación, se visualiza la espumación como una disminución brusca del par de torsión.

Aunque en los reogramas a 140°C y 150°C también se observa una cierta disminución del par a altos tiempos, en este caso es mucho más leve y se interpreta como una descomposición parcial del agente espumante o tal vez consecuencia del

aumento de temperatura de la masa fundida que conlleva una disminución de su viscosidad.

A partir de estos “puntos característicos”, se pasó a determinar los siguientes parámetros:

1. Nivel de reticulación como la relación entre el máximo de par de torsión y el primer mínimo de par de torsión.
2. Tiempo de reticulación, es decir, el tiempo transcurrido entre el punto de comienzo de la reticulación y el punto donde finaliza.
3. Velocidad de reticulación, pendiente en el punto de inflexión de la curva reológica entre el primer mínimo y el máximo.
4. Nivel de espumación, relación entre el máximo de par de torsión y el segundo mínimo.
5. Tiempo de espumación, el tiempo entre el punto de inicio de la espumación y el punto donde finaliza.
6. Velocidad de espumación, pendiente en el punto de inflexión del la curva reológica entre el máximo y segundo mínimo.

Las figuras 3.4.2, 3.4.3 y 3.4.4 resumen esta información y la influencia que tiene la temperatura sobre estos parámetros.

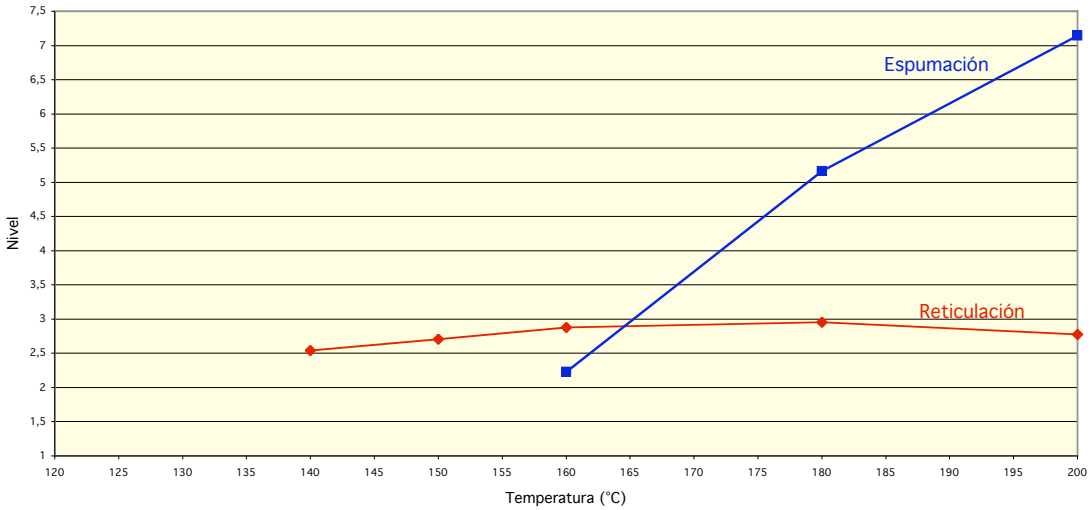


Figura 3.4.2. Niveles de reticulación y de espumación de la formulación PE 30 NATURAL en función de la temperatura de ensayo

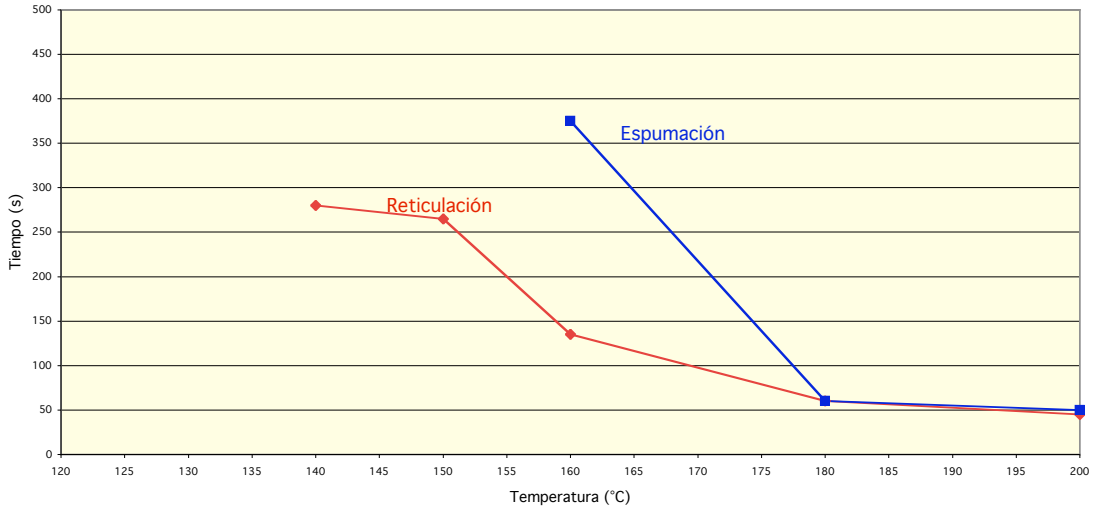


Figura 3.4.3. Tiempo de reticulación y de espumación de la formulación PE 30 NATURAL en función de la temperatura de ensayo

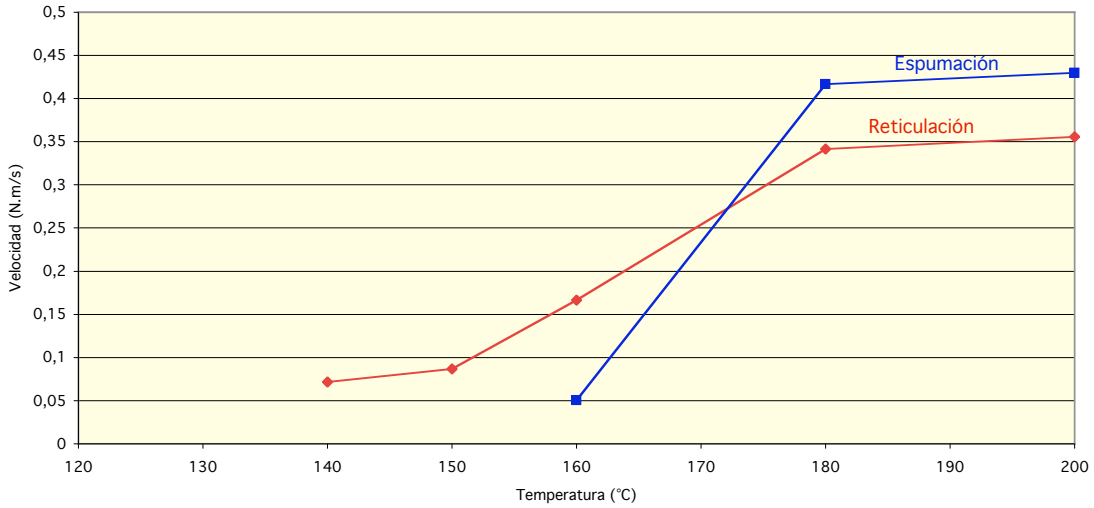


Figura 3.4.4. Velocidad de reticulación y de espumación de la formulación PE 30 NATURAL en función de la temperatura de ensayo

La figura 3.4.2 da información de como influye la temperatura sobre los respectivos niveles de reticulación y de espumación. En el caso del nivel de reticulación, existe poca influencia de la temperatura cuando se supera la de descomposición del agente reticulante (140°C). En cambio, el nivel de espumación aumenta con la temperatura. Esto es debido a que la cantidad de gas liberado depende mucho de este parámetro, como se se ha visto anteriormente (tabla 3.2.4).

La figura 3.4.3 indica que los tiempos de espumación y de reticulación disminuyen con la temperatura. Pero además la reticulación se produce antes que la

espumación cuya diferencia se va acortando a medida que se incrementa la temperatura. Es a partir de 180°C de temperatura cuando los dos tiempos se igualan.

La figura 3.4.4 muestra que las velocidades de reticulación y de espumación aumentan con la temperatura, estabilizándose a 180°C. Aproximadamente hasta los 170°C de temperatura, la velocidad de reticulación es mayor que la de espumación. A partir de esa temperatura, se invierte esa tendencia.

Estos seis parámetros han sido fundamentales para definir las condiciones de tiempo y temperatura en las diferentes etapas del proceso de fabricación. En la de mezclado, para garantizar que la formulación no reacciona durante el mismo. En la de espumado, para sincronizar la reacción de reticulación con la de espumación, donde interesa que se produzca primero la reticulación.

También son de utilidad para ver la influencia de los cambios de formulación, como cuando se incorporan otros aditivos (colorantes, retardantes de llama, cargas, etc.), cambio del polietileno base, de los agentes reticulante y espumante, etc. En este caso, la temperatura de ensayo que da más información es la de 160°C y es la que se puede utilizar como referencia al comparar distintos reogramas.

3.4.3. Conclusiones del estudio reológico

Las conclusiones son las siguientes:

i. Se ha establecido una metodología de ensayo así como una serie de magnitudes que permiten realizar y caracterizar un reograma.

ii. Para garantizar que durante el mezclado de la formulación no se produzca la reticulación de la misma, se tiene que hacer a una temperatura sensiblemente inferior de 140°C.

iii. Después de la fase de mezclado, para conseguir la reticulación de la formulación y no su espumación, se debe de someter al producto formulado a un tratamiento térmico por debajo de 160°C.

iv. Para lograr la espumación total del producto, se debe de someter a un tratamiento térmico por encima de los 160°C. Pero para que no espume antes de tiempo con respecto a la reticulación, tampoco la temperatura debe superar los 180°C. Estos límites de temperatura pueden variar según la concentración de ZnO, incluido en la formulación.

3.5. Materiales bajo estudio

3.5.1. Características generales

Los materiales objeto de la presente memoria son espumas comerciales de poliolefina reticulada fabricadas mediante un proceso de moldeo por compresión en dos fases, denominadas MICROLEN, que fueron producidas por Microcel S.A. (Burgos).

Tanto por el tipo de poliolefina como por el grado de espumación, se puede conseguir una gran combinación de propiedades apropiadas para cada aplicación. Entre ellas las siguientes:

- Estructura microcelular regular y cerrada.
- Densidades comprendidas entre 25 y 165 kg/m^3.
- Gran variedad de propiedades físicas y mecánicas.
- Espumas suministrables con calidad autoextinguible.
- Gran poder de amortiguación de golpes e impactos.
- Excelentes características para el termoconformado tanto por vacío como por compresión.
- Excelentes coeficientes de aislamiento térmico.
- Tacto agradable.
- Absorción mínima de agua.
- Reducida permeabilidad al vapor de agua.
- Buena resistencia a la intemperie y a los productos químicos.
- Respeta al medio ambiente.

- Eliminación no problemática de residuos por vertido, valorización y reutilización.

3.5.2. Materiales analizados en esta investigación

De la gama de productos MICROLEN, se han empleados en esta investigación bloques con dimensiones de 205 x 105 x 9 cm^3, de las referencias PE 40, PE 30 y PE 20 (densidades nominales de 26, 30 y 42 kg/m^3, respectivamente), en color natural (NAT) y gris (ANZ), producidos en dos lineas de fabricación (linea A y linea C).

Así por ejemplo, el material designado como “PE 40 ANZ C”, se trata de un bloque de espuma de polietileno, con unas dimensiones de 205 x 105 x 9 cm^3, de 40 expansiones (26 kg/m^3), color gris y producido en la linea C.

Para su estudio, a todos los bloques se les ha rebanado y eliminado las pieles inferior y superior (de 3 mm de espesor cada una), dividiendo el resto del bloque en siete planchas de 12 mm de espesor cada una (figura 3.5.1). Se numeran las planchas de arriba a abajo, de tal manera que las más externas son la 1 y la 7, y la central es la 4.

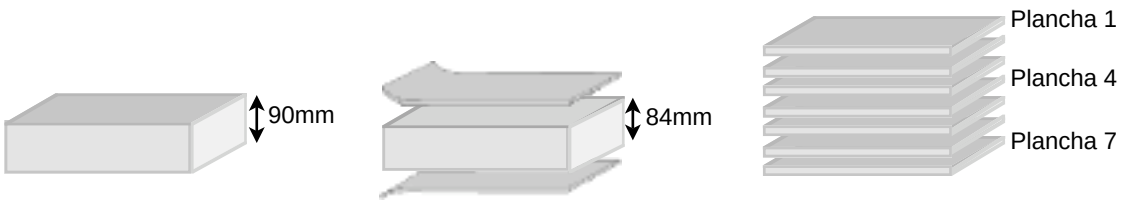


Figura 3.5.1. Esquema del tratamiento de los bloques para el estudio de sus propiedades

Capítulo 4.

Métodos experimentales

Índice

4.1. Introducción

4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

4.2.1. Caracterización de la temperatura de fusión y cristalinidad del material

4.2.2. Caracterización de la temperatura de degradación del material

4.3. Contenido en gel

4.4. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD)

4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

4.5.1. Tamaño promedio de las celdas

4.5.2. Anisotropía celular

4.5.3. Heterogeneidad celular

4.6. Fracción de celda abierta

4.7. Densidad

4.8. Análisis termomecánico (TMA)

4.8.1. Coeficiente lineal de expansión térmica

4.8.2. Coeficiente volumétrico de expansión térmica

4.9. Compresión a baja velocidad de deformación

4.9.1. Curva esfuerzo deformación en compresión

4.9.2. Coeficiente de Poisson

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 adaptarlas 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. Los métodos, ordenados por el tipo de características que se miden, son los siguientes:

Morfología del polímero base

1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
2. Contenido en gel
3. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD)

Estructura celular

4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)
5. Fracción de celda abierta

Propiedades

6. Densidad
7. Análisis termomecánico (TMA)
8. Compresión a baja velocidad de deformación

4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante esta técnica se valora el flujo de calor suministrado entre un material de ensayo y otro de referencia en función de la temperatura, cuando ambos materiales están sometidos a un programa de temperatura controlada y bajo una atmósfera determinada (UNE 472:1999), (UNE 11357:1997).

Esta técnica es muy utilizada en materiales poliméricos ya que permite determinar la temperatura de transición vítrea, la temperatura y entalpía de fusión, la cristalinidad, la temperatura de descomposición, etc. [Mettler (1997)]

Los experimentos se realizaron con el siguiente equipamiento.

• El Calorímetro Diferencial de Barrido empleado es un DSC 30 con un procesador TC15 de la marca Mettler Toledo SAE y equipado con un sensor de vidrio de sensibilidad media, que emplea una Pt100 para determinación de la temperatura. Las características del mismo se muestran a continuación:

Rango de Temperatura	Reproductividad en Temperatura	Rango de Entalpías	Reproductividad en Entalpía	Ruido (0 - 150°C)
-170 - 600°C	±0,2°C	±17 - ±60 mW	0,5%	0,006/0,016 mW

• Balanza. Mettler. AT-261. Precisión 0.01mg (para masas hasta 62g); Precisión 0.1 mg (para masas hasta 205g).

• El tipo de crisol empleado es de aluminio de una capacidad de 40µl, con pin y con REF: ME-27331. de Mettler Toledo SAE.

• Los materiales patrón de referencia empleados en la calibración de la entalpía y la temperatura son los siguientes:

Masa (mg)	Material calibración temperatura	Material calibración entalpía
6,25	In	In
2,81	Zn	-
4,96	n-C_8H_{18}	-

Los ensayos se realizaron utilizando distintos programas de temperaturas dependiendo del objetivo del ensayo, tal y como se describe a continuación.

4.2.1. Caracterización de la temperatura de fusión y cristalinidad del material

El programa de temperaturas se realizó en atmósfera inerte. Como gas de purga se ha empleado Nitrógeno de calidad analítica y un flujo de 50 cm^3/min.

El programa de temperatura es el siguiente:

1. **Primer ciclo de calentamiento**: temperatura de inicio T_i = -40 °C; temperatura final T_f = 200°C; velocidad de calentamiento V_c = 10°C/min
2. Isoterma a 200°C durante 3 minutos para el borrado de la historia térmica del material
3. Cristalización: T_i = 200 °C; T_f = -40°C; velocidad de enfriamiento V_e = 20°C/min
4. **Segundo ciclo de calentamiento**: T_i = -40 °C; T_f = 200°C; velocidad de calentamiento V_c = 10°C/min

Para la estimación de la temperatura de fusión se tomaron los valores en el mínimo de la curva de entalpía vs. temperatura en el segundo ciclo de calentamiento.

Para la cristalinidad se calculó comparando la entalpía de fusión del material bajo estudio, con el valor del mismo material 100% cristalino. En el caso del polietileno totalmente cristalino, éste valor es de 288 J/g [Wunderlich (1976)].

4.2.2. Caracterización de la temperatura de degradación del material

En este caso, el programa de temperatura es de un único ciclo de calentamiento y en atmósfera de aire, como se indica a continuación.

Ciclo de calentamiento: T_i = -40 °C; T_f = 400°C; velocidad de calentamiento V_c = 10°C/min.

4.3. Contenido en gel

El contenido en gel es una forma de caracterizar el grado de entrecruzamiento o grado de reticulación del material [ASTM D2765 (1990)]. Mediante una extracción en

disolvente se puede observar una fracción insoluble del polímero que corresponde a la fracción entrecruzada del mismo. Esta fracción entrecruzada ha experimentado un proceso de gelificación, es decir, ha absorbido disolvente y se ha hinchado sin disolverse. La parte del polímero que no es gel se disuelve.

Teniendo en cuenta la norma ASTM D2765-90, se ha determinado el contenido en gel de los materiales a través del residuo insoluble remanente después de haber disuelto una muestra de 300 ± 5mg en xileno a 120°C durante 24 horas en un equipo de extracción tipo Soxhlet. El contenido gel se calculó de acuerdo con la expresión:

$$\text{Contenido en gel} = \frac{\text{Peso de Gel}}{\text{Peso inicial}} \cdot 100 \qquad (4.3.1)$$

Se han realizado dos ensayos para cada muestra, obteniendo el tanto por ciento de contenido en gel para cada uno de los materiales a partir de la media de los dos ensayos.

4.4. Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXD)

Se realizaron medidas de difracción de rayos X en los distintos materiales con el objetivo de determinar el grado de anisotropía de la fase cristalina.

De las planchas de cada bloque se extrajeron dos muestras de dimensiones de 4 cm x 1 cm x espesor y se realizaron los experimentos de difracción de rayos X en las condiciones geométricas que ilustra la figura 4.4.1.

El equipo utilizado es un difractómetro Philiphs 1050/71. La radiación utilizada corresponde a la línea K_α del cobre (λ_1 = 1.54060 Å y λ_2 = 1.54439 Å). Los experimentos se realizaron entre los ángulos de Bragg 15º y 40º.

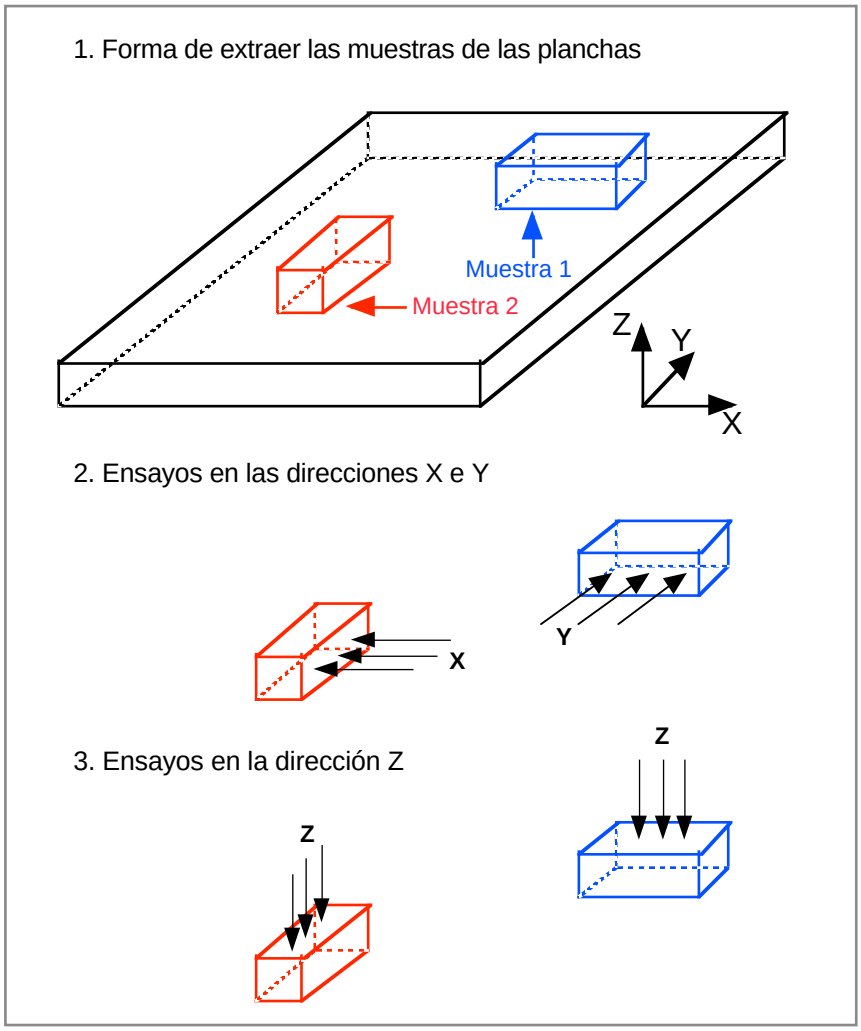


Figura 4.4.1. Toma de muestras y direcciones de incidencia de los rayos X en los experimentos de difracción

Con el objetivo de determinar el grado de anisotropía de la fase cristalina de los materiales, se procedió como sigue:

1. Se seleccionaron los tres picos fundamentales en los difractogramas, correspondientes a los planos (110), (200) y (020) del cristal ortorrómbico en el que cristaliza el polietileno.
2. Se determinaron las intensidades de los picos más intensos I(110) e I(200).
3. Se evaluó el cociente I(110)/I(200) para cada una de las direcciones espaciales (X, Y, Z).

4. Se calculó el grado de anisotropía, para cada una de las direcciones espaciales, como la diferencia porcentual entre el cociente de intensidades medido y el valor correspondiente a una situación de isotropía para dicho cociente. En el caso del cociente I(110)/I(200), el valor isótropo es 3,2 [Almanza (2000)].

4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó una caracterización sistemática de los tamaños, la anisotropía y homogeneidad de las celdas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo JEOL JSM-820.

En todos los casos se partió de muestras cortadas de manera paralela a las direcciones principales X (paralela al lado corto del bloque) e Y (paralela al lado largo del bloque). La dirección del espesor del bloque se denotó por Z. En nuestras experiencias, y para tal propósito, la espuma primero fue sumergida en nitrógeno líquido y posteriormente, después de 10-15 minutos, se cortó con un bisturí. Las dimensiones de los materiales analizados son aproximadamente de 2 x 1 x 1 cm^3.

Tras el proceso de corte, se introdujeron las probetas en un evaporador que depositó sobre la superficie a examinar una fina capa de oro (aproximadamente 20 nm) para hacerla conductora y poder observarla mediante microscopía electrónica de barrido.

Para la determinación del tamaño medio de celda se utilizó el método del intercepto promedio [ASTM D3576 (1994)]. Consiste en realizar dos micrografías (30x) al azar en cada una de las muestras y medir sobre diez líneas de referencia equiespaciadas en la dirección sobre la que se va a determinar el tamaño de celda. Para cada muestra se analizaron entre 300 y 400 celdas, lo que dada la homogeneidad de los materiales bajo estudio, se considera una población representativa de la estructura celular completa [Almanza (1999)]. Se realizó directamente el conteo en cada una de las líneas, verificando el número de celdas que corta cada una de ellas. Con estas valoraciones se obtuvieron por un lado la longitud de la línea y por el otro el número de

celdas que cortan dicha línea; a partir de estos datos se determinó el tamaño promedio de la celdilla, la anisotropía celular y la heterogeneidad celular, tal como se indica a continuación.

4.5.1. Tamaño promedio de las celdas

Para calcular el tamaño promedio de las celdas en cada micrografía, basta con efectuar un cociente entre la longitud de cada línea "i" (X_i) y el número de celdillas interceptadas N_i.

$$Ol_i = \frac{X_i}{N_i} \tag{4.5.1.1}$$

Promediando en todas las líneas de cada micrografía se obtuvo el valor medio del diámetro de poro

$$Ol = \frac{\sum_{i=1}^{10} Ol_i}{10} \tag{4.5.1.2}$$

Para obtener el valor de tamaño de celda correcto ϕ (en micras), se multiplica por un factor A de escala (aumento de la micrografía) y la constante multiplicativa (1,62), un valor que permite pasar del tamaño de celdilla determinado en una superficie, a su tamaño real en tres dimensiones [Young (1991)], [Campbell (1991)]

$$\phi_1 = \frac{\sum_{i=1}^{10} Ol_i}{10} \cdot A \cdot 1{,}62 \tag{4.5.1.3}$$

El mismo tratamiento se realizó en las dos direcciones de cada micrografía. Así se obtuvo un tamaño de celda en dirección X o Y (dependiendo de si la cara de la muestra observada era paralela a la dirección X o a la Y del bloque) y un valor de tamaño de celda en la dirección Z.

A partir de los datos previos se determinaron:

1. El tamaño promedio de celda en la dirección X: $\phi(X)$. Promedio de los dos valores obtenidos para muestras cortadas y observadas en la dirección paralela al eje X.
2. El tamaño promedio de celda en la dirección Y: $\phi(Y)$. Promedio de los dos valores obtenidos para muestras cortadas y observadas en la dirección paralela al eje Y.
3. El tamaño promedio de celda en la dirección Z: $\phi(Z)$. Promedio de los cuatro valores obtenidos para muestras cortadas y observadas en las direcciones paralelas al eje X e Y, y medidas en la dirección perpendicular a ese eje.
4. El tamaño promedio de celdilla como valor promedio de los tamaños en las diferentes direcciones

$$\phi = \frac{\phi(X) + \phi(Y) + \phi(Z)}{3} \tag{4.5.1.4}$$

El error asociado a esta medida, en una determinada dirección, se estimó aproximadamente en un 8%.

4.5.2. Anisotropía celular

Una de las características de las espumas poliméricas obtenidas mediante el proceso de fabricación de moldeo por compresión, es la existencia de un cierto grado de anisotropía celular y esto ha de influir en las propiedades.

En nuestras medidas este hecho ha sido considerado incluyendo una serie de factores geométricos de anisotropía celular, definidos mediante los cocientes:

$$\Delta N(X,Y) = \frac{\phi(X)}{\phi(Y)} \tag{4.5.2.1}$$

$$\Delta N(X,Z) = \frac{\phi(X)}{\phi(Z)} \tag{4.5.2.2}$$

$$\Delta N(Y,Z) = \frac{\phi(Y)}{\phi(Z)} \tag{4.5.2.3}$$

$$\Delta N(X+Y/Z)=\frac{\phi(X)+\phi(Y)}{2\phi(Z)} \qquad (4.5.2.4)$$

4.5.3. Heterogeneidad celular

A partir de los datos numéricos para cada magnitud, se definieron los valores promedio entre plancha 1 y plancha 4, además de los tantos por ciento de diferencia plancha 1 - plancha 4, que darán cuenta de las heterogeneidades de la estructura celular.

$$\text{Valor promedio plancha } 1\text{-}4=\frac{\text{magnitud plancha } 1+\text{magnitud plancha } 4}{2} \qquad (4.5.3.1)$$

$$\%\text{ de diferencia plancha } 1\text{-}4=100\cdot\frac{\text{magnitud plancha } 1-\text{magnitud plancha } 4}{\text{magnitud plancha } 4} \qquad (4.5.3.2)$$

Como ya se ha explicado, la plancha 1 corresponde a la más cercana de la piel de la cara superior y la plancha 4 a la del centro del bloque.

4.6. Fracción de celda abierta

Se ha medido la fracción de celda abierta (f) utilizando un picnómetro de aire, modelo 08.06 de Langer, diseñado para cumplir la norma ASTM D2856-94 [ASTM D2856 (1994)].

El equipo calcula el volumen de la cámara de medida antes y después de introducir la muestra y a partir de estos datos, el volumen de la muestra en el que el gas no puede penetrar (V_q).

Como el volumen (V_q) viene dado por la expresión:

$$V_q=V_g(1-f)+V_s \qquad (4.6.1)$$

donde el término ($1-f$) es la fracción de celdas cerradas y los términos V_g y V_s son los volúmenes del gas y del sólido, respectivamente.

A su vez estos términos de volumen vienen dados como:

$$V_g = V_f\left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \tag{4.6.2}$$

$$V_s = V_f\left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \tag{4.6.3}$$

donde V_f es el volumen de la espuma determinado a partir de sus dimensiones geométricas.

Sustituyendo las expresiones (4.6.2) y (4.6.3) en la ecuación (4.6.1), se obtiene la ecuación para determinar el contenido de celdas abiertas:

$$f = \frac{V_f - V_q}{V_f\left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right)} \tag{4.6.4}$$

La desviación estándar presentada en este tipo de media fue de un 3%.

4.7. Densidad

La densidad es una de las características fundamentales de los materiales celulares y su medida es primordial para explicar el comportamiento físico de los mismos.

Se utilizaron dos métodos de medida de la densidad según las condiciones de las muestras. Al primero de ellos se recurrió cuando las probetas eran grandes y de geometría regular. En este caso, las probetas se pesaron y se midieron sus dimensiones, calculando la densidad (ρ) a través de la siguiente ecuación:

$$\rho = \left[\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}} + 1{,}2\right]\left(\mathrm{kg/m^3}\right) \tag{4.7.1}$$

donde P es el peso de la muestra y V su volumen.

En el caso de probetas pequeñas se utilizó un segundo método que consiste en aplicar el principio de Arquímedes mediante una doble pesada de la muestra en aire y sumergida en agua, respectivamente. Para ello se utilizó una balanza Mettler a la que se le coloca un accesorio para pesadas hidrostáticas [Mettler (1995)]. La densidad se calcula a través de las siguiente expresión:

$$\rho = \left[\frac{P_{aire}}{P_{aire} - P_{líquido}} \rho_0(T) + 1{,}2 \right] \left(kg/m^3 \right) \qquad (4.7.2)$$

donde P_{aire} es el peso de la muestra en el aire, $P_{líquido}$ es el peso de la muestra sumergida en agua destilada y $\rho_0(T)$ es la densidad del agua a la temperatura del ensayo.

En ambas ecuaciones, el término 1,2 kg/m^3 es la densidad del aire a la temperatura del ensayo. Este término se utiliza para corregir la densidad del material cuando se trata de espumas de celda cerrada de baja densidad, debido al empuje del aire sobre el volumen de la espuma.

En el segundo método se cortaron 3 probetas con geometría cilíndrica de 14 mm de diámetro y espesor igual al de la plancha de espuma. Los valores de densidad corresponden con el valor promedio de esas tres mediciones. Las desviaciones estándar obtenidas fueron del orden del 1%.

De cara a caracterizar la posible heterogeneidad de los bloques, se determinó la densidad de las planchas 1 y 4 de los bloques. Para ello se definieron dos magnitudes adicionales:

$$\text{Valor promedio plancha } 1\text{-}4 = \frac{\text{densidad plancha } 1 + \text{densidad plancha } 4}{2} \qquad (4.7.3)$$

$$\%\ \text{diferencia plancha } 1\text{-}4 = 100 \cdot \frac{\text{densidad plancha } 1 - \text{densidad plancha } 4}{\text{densidad plancha } 4} \qquad (4.7.4)$$

4.8. Análisis termomecánico (TMA)

Para evaluar el comportamiento térmico del material se recurrió al análisis termomecánico (TMA). Por análisis termomecánico se conoce a la técnica calorimétrica que mide los cambios en las dimensiones de una muestra en función de su temperatura, en un programa de temperaturas preestablecido. Para ello se empleó un equipo TMA7 de la empresa Perkin Elmer.

El sistema consiste en una cámara termostática en la que se coloca la muestra. Un sistema de calentamiento y enfriamiento basado en la existencia de un punto fijo (nitrógeno líquido) y una resistencia eléctrica alimentada por una intensidad variable que permite controlar y programar ciclos de temperatura en el rango -100°C a 200°C. Un sensor de posición lineal (LVDT) facilita una señal eléctrica que, previamente amplificada y tratada, es registrada en un ordenador y que permite medir las variaciones del espesor de las probetas.

4.8.1. Coeficiente lineal de expansión térmica

Las muestras con geometría cilíndrica se prepararon con un sacabocados de 11 o 14 mm de diámetro, dependiendo de los casos y la altura del cilindro corresponde al espesor de las planchas. Para la realización de los ensayos, los cilindros se colocaron en un sistema de platos paralelos con diámetro de 15 mm. Todas las medidas se realizaron en la dirección Z, es decir, la dirección del espesor de las planchas. La fuerza aplicada durante la medida fue de 10 mN, suficientemente grande para asegurar el contacto plato-muestra y suficientemente pequeña como para poder despreciar la deformación de la espuma bajo ese esfuerzo. Se empleó el siguiente programa de temperaturas:

- Temperatura inicial -40ºC
- Isoterma a -40º C de 10 minutos
- Calentamiento entre -40ºC y 115ºC a una velocidad de 5ºC/min
- Temperatura final de 115ºC

Para cada plancha se realizaron en unos casos dos y en otros tres medidas. Los resultados presentados son la media de dichas determinaciones.

En el caso de tres medidas, ha sido estimada una desviación estándar no superior al 10%, para temperaturas inferiores a la de fusión de polímero.

A partir de la curva L(T), espesor de la muestra en función de la temperatura, se determinó el coeficiente lineal de expansión térmica (α) a cada temperatura aplicando la ecuación que define dicho coeficiente:

$$\alpha = \frac{1}{L(T)} \frac{dL(T)}{dT} \tag{4.8.1.1}$$

En la función derivada se realizó un suavizado por el método de los promedios centrados, utilizando un número de 15 puntos.

Con la intención de realizar un estudio comparativo numérico entre las distintas planchas, se definió el coeficiente de expansión de cada plancha entre las temperaturas T_1 y T_2 como:

$$\alpha_{T_1 - T_2} = \frac{1}{L(T_1)} \frac{L(T_2) - L(T_1)}{T_2 - T_1} \tag{4.8.1.2}$$

Finalmente y para estimar la heterogeneidad de los bloques, se definió la diferencia entre los valores de planchas 1 y 4 de la forma siguiente:

$$dif\ 1 - 4 = \alpha(1) - \alpha(4) \tag{4.8.1.3}$$

donde $\alpha(1)$ y α (4) denotan el coeficiente de expansión de la plancha 1 y de la 4, respectivamente [Rodríguez-Pérez (1998)].

4.8.2. Coeficiente volumétrico de expansión térmica

El coeficiente volumétrico de expansión térmica (ß) se midió mediante tres ensayos termomecánicos en sus respectivas direcciones espaciales (X, Y, Z), pero en esta ocasión las muestras fueron cúbicas.

En unos casos se determinó a partir de las tres curvas $L_x(T)$, $L_y(T)$ y $L_z(T)$ aplicando la ecuación que define el coeficiente volumétrico de expansión térmica:

$$\beta = \frac{1}{V(T)} \frac{dV(T)}{dT} \tag{4.8.2.1}$$

donde

$$V(T) = L_x(T) \,.\, L_y(T) \,.\, L_z(T) \tag{4.8.2.2}$$

En otros caso se determinó el coeficiente volumétrico a partir de los tres coeficientes lineales de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \tag{4.8.2.3}$$

Por ambos procedimientos, los resultados obtenidos son análogos.

4.9. Compresión a baja velocidad de deformación

4.9.1. Curva esfuerzo deformación en compresión

Los ensayos se han realizado en una máquina universal Instron (modelo 5500 R6025). Se efectuaron en un ambiente controlado de 23°C de temperatura y 50% de humedad relativa, acondicionándose previamente las probetas, en esas condiciones, durante 48 horas.

Del bloque bajo estudio, se extrajeron muestras en forma de prisma de base cuadrada de 10 centímetros de lado y se dividieron en siete planchas de 12 milímetros de espesor, como se ha ilustrado en la figura 3.5.1.

De cada plancha se realizó un ciclo de compresión a una velocidad constante de deformación de 0,1 s^{-1}, hasta alcanzar una deformación máxima del 75% del espesor inicial de la probeta. De la curva esfuerzo-deformación, se obtuvieron una serie de parámetros significativos.

Estos parámetros fueron la presión del gas en el interior de las celdas, el coeficiente de Poisson y el esfuerzo de colapso de los materiales bajo estudio, utilizando el modelo de compresión isoterma de Gent & Thomas [Gent (1963)], [Skochdopole (1965)], parámetros que se analizarán en el capítulo 7.

4.9.2. Coeficiente de Poisson

Empleando el mismo procedimiento para los ensayos de compresión, se realizaron unas mediciones del coeficiente de Poisson de la siguiente forma:

1. Durante todo el tiempo que dura el ensayo de compresión, se realizaron 5 fotografías por segundo de la probeta
2. De todas las imágenes se seleccionaron nueve, una al inicio de la compresión y ocho con valores de deformación equidistantes entre el 7% y el 70% (figura 4.9.1).
3. Se determinó el coeficiente de Poisson experimental de cada una de las imágenes fotográficas como la relación entre la deformación lateral (ε_l) y axial (ε_a) de la probeta (figura 4.9.2).
4. Se promedió los resultados de esos ocho valores. La desviación estándar fue del orden del 19%, dependiendo de la plancha.

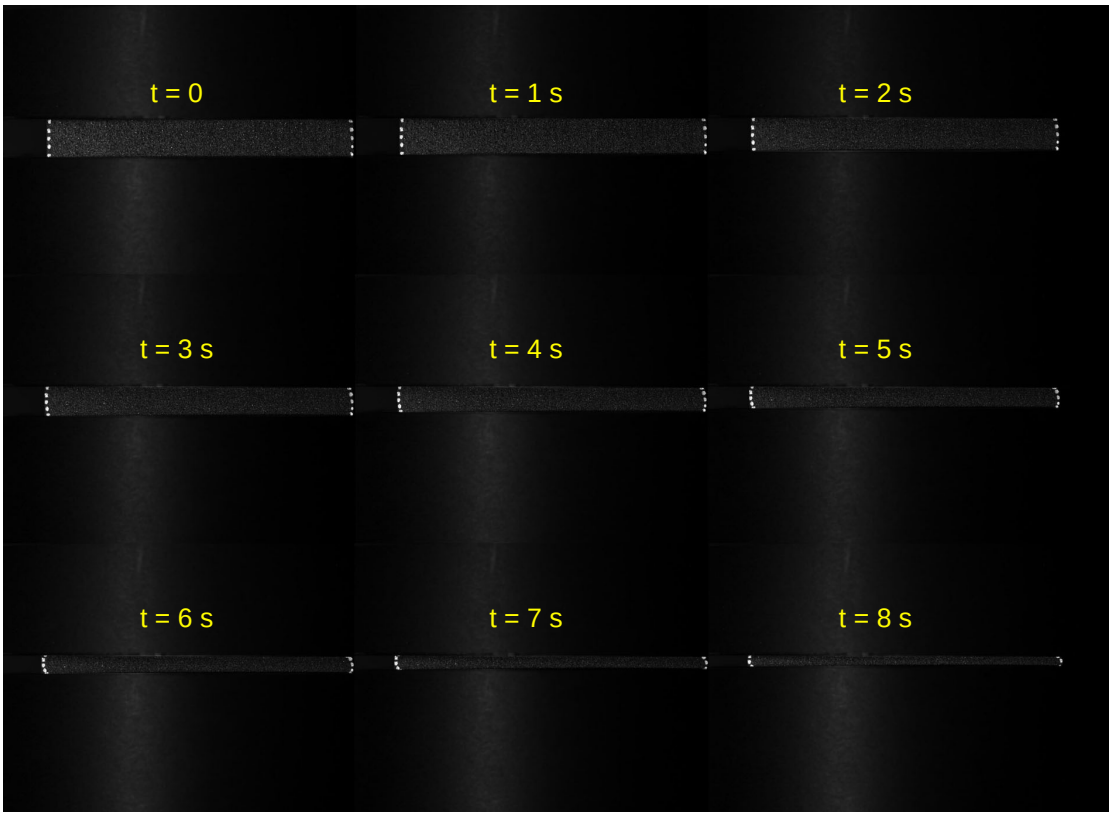


Figura 4.9.1. Secuencia de imágenes durante el ensayo de compresión de una probeta de espuma

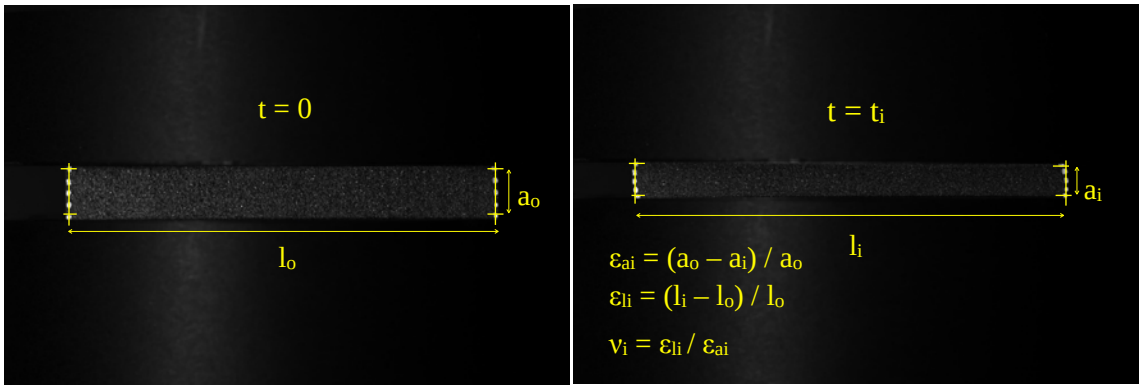


Figura 4.9.2. Cálculo del coeficiente de Poisson en el instante $t = t_i$ de una probeta a partir de sus dimensiones en una imagen en ese instante con respecto a la imagen antes empezar el ensayo

Capítulo 5.

Heterogeneidad y anisotropía

Índice

5.1. Introducción

5.2. Características heterogéneas y anisótropas de la espuma estándar

5.2.1. Tensiones internas

5.2.2. Densidad

5.2.3. Estructura celular

5.2.4. Comportamiento térmico

5.2.5. Orientación de cristales en la fase cristalina

5.3. Discusión de las heterogeneidades y anisotropías

5.3.1. Heterogeneidad de la densidad

5.3.2. Heterogeneidad del tamaño de celda

5.3.3. Anisotropía celular

5.3.4. Comportamiento térmico heterogéneo y anisótropo

5.3.5. Anisotropía cristalina heterogénea

5.3.6. Tensiones internas

5.4. Conclusiones

5.1. Introducción

Las espumas de poliolefina reticulada fabricadas por un proceso de moldeo por compresión en dos fases, objeto de esta investigación, pueden ser sometidas a una serie de transformaciones que producen formas variadas, necesarias para las aplicaciones a las que están destinadas. El presente capítulo se centrará en el comportamiento del material en una de las operaciones básicas de transformación, el rebanado, determinando las causas de posibles heterogeneidades y anisotropías observadas en este procesado. El objeto es optimizar el material para minimizar los efectos no deseados que se producen durante esa operación, tema que se abordará en el capítulo siguiente.

El rebanado consiste en producir planchas de espuma a partir de los bloques en bruto mediante división, con una máquina de corte horizontal (rebanadora).

El bloque en bruto consiste en una espuma en forma de paralelepípedo, generalmente de dimensiones de 205 x 105 x 9 cm^3, provista de una piel de moldeo que lo recubre.

La forma habitual de rebanar los bloques es cortando primero la piel superior y luego por sucesivos cortes se obtienen varias planchas, cuyo número depende del espesor de las mismas, hasta agotar el bloque. En la práctica el espesor mínimo es de 3 mm y el máximo es el del bloque sin las dos pieles de moldeo. Por ejemplo, para un bloque de 90 mm de espesor se pueden obtener desde una plancha de 84 mm hasta 28 planchas de 3 mm.

El rebanado suele ser la primera operación de manipulación de las sucesivas a las que se puede someter al material para obtener la pieza final. Estas sucesivas operaciones pueden ser de troquelado, laminado, mecanizado, termoconformado y adhesivado. Capítulos posteriores tratarán de la optimización de las espumas para alguna de estas operaciones (termoconformado).

En la operación de rebanado es normal que se manifiesten ciertas heterogeneidades y anisotropías en la espuma. En el presente capítulo se van a describir las características descritas en la tabla 5.1.1 que tienen un comportamiento heterogéneo y anisótropo detectadas en materiales estándares, siendo las tensiones internas y la

heterogeneidad en la densidad las variables principales que van a definir la calidad de la espuma.

Característica	**Cuantificación de la calidad**
Tensiones internas	Variación dimensional como % de diferencia de longitud entre plancha 1 y 4
Densidad	Heterogeneidad como % de diferencia de densidad entre plancha 1 y 4
Estructura celular	Heterogeneidad como % de diferencia de tamaño de celda entre plancha 1 y 4
	Anisotropía en la plancha 1
	Anisotropía en la plancha 4
Comportamiento térmico	Heterogeneidad como diferencia entre el coeficiente de expansión térmica entre 20 y 80°C de la plancha 1 y 4
	Coeficiente de expansión térmica entre 20 y 80°C en la plancha 1
	Coeficiente de expansión térmica entre 20 y 80°C en la plancha 4
Orientación de la fase cristalina	Anisotropía de la fase cristalina

Tabla 5.1.1. Características con comportamiento heterogéneo o anisótropo y cuantificación de dichas características. Se destaca en negrita las características principales

5.2. Características heterogéneas y anisótropas de la espuma estándar

En este apartado se presentan los resultados experimentales obtenidos en la caracterización de la heterogeneidad y anisotropía, resultados que serán discutidos en detalle en el apartado 5.3.

5.2.1. Tensiones internas

Las espumas recién fabricadas manifiestan tensiones, con formación de ondulaciones, en el momento que los bloques son rebanados. Las imágenes de estas muestras se presentan en el capítulo 1 (figura 1.1.1).

Hasta ahora no se había podido determinar la causa de esas tensiones, siendo un fenómeno generalizado que obliga a los fabricantes a dejar estabilizar las espumas varios días antes de ponerlas en el mercado.

Empíricamente se ha establecido que los bloques necesitan de media entre 15 y 30 días de estabilización desde la fecha de fabricación hasta su manipulación. Transcurrido dicho periodo, las tensiones quedan reducidas a un nivel aceptable dependiendo de la referencia del material, de sus condiciones de almacenamiento, del espesor de la planchas, del tipo de manipulación posterior, de la exigencia de la aplicación final y de otros factores desconocidos que están relacionados con la variabilidad en el proceso de fabricación.

El propósito de este capítulo es conocer la causa de este comportamiento no deseado y minimizar las heterogeneidades y anisotropías del material que provocan dicho comportamiento.

Se ha constatado variaciones dimensionales en las planchas al rebanar (figura 5.2.1) llamando la atención que son del mismo signo en las tres direcciones espaciales en una misma plancha, por tanto la variación es volumétrica. El signo de la variación volumétrica depende de la plancha que se trate. Así pues, en las planchas externas se producen dilataciones volumétricas, mientras que en las internas es de contracción, pasando por una ausencia de variación en las intermedias. Además estas variaciones no son isótropas. Así por ejemplo, porcentualmente se aprecia en las planchas externas una dilatación mayor en la dirección del espesor que en las otras direcciones. Por otro lado, el encogimiento de las planchas centrales también es mayor en la dirección del espesor que en las otras dos direcciones.

Como es difícil medir directamente el grado de ondulación, se ha ideado una manera de cuantificar las tensiones del material a partir de las variaciones dimensionales de las planchas rebanadas. Así se ha establecido una correlación semicualitativa entre el nivel de ondulación y esa variación dimensional. El nivel de ondulación es una medida visual donde se asigna el valor 0 cuando no se aprecia ninguna ondulación, el valor 1 cuando se aprecia una leve ondulación y finalmente el valor 2 para fuertes ondulaciones como las mostradas en la fotos de la figura 1.1.1.

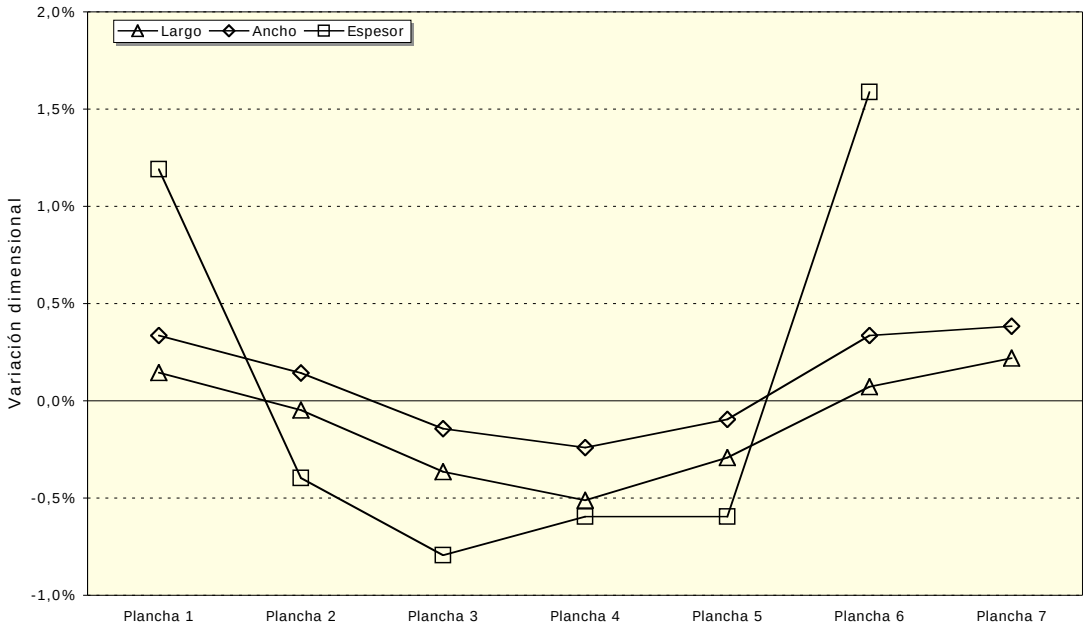


Figura 5.2.1. Variación dimensional del largo, ancho y espesor de las planchas de un bloque de referencia PE 30 NAT como diferencia porcentual con respecto al largo y ancho del bloque antes de cortar y al espesor prefijado de corte (*)

Por otro lado se define la variación dimensional como la diferencia porcentual entre el promedio de las longitudes en el largo de las planchas 1 y 7 con respecto a la longitud de la plancha 4, cuando se rebana el bloque en 7 planchas, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Variación dimensional (\%)} = 100 \cdot \frac{\text{Promedio}(L_{P1}, L_{P7}) - L_{P4}}{L_{P4}}$$

(5.2.1.1.)

La figura 5.2.2 representa de forma gráfica la relación empírica que existe entre el nivel de ondulación y la variación dimensional, para un estudio realizado en 31 bloques de las referencias PE 40 ANZ y PE30 ANZ. De ella se puede inferir que variaciones dimensionales inferiores al 0,4 % son satisfactorias desde el punto de vista

(*) *En estos experimentos el bloque se han rebanado en siete planchas de 12mm de espesor, una vez eliminadas las pieles externas de aproximadamente 3mm de grosor cada una. El espesor prefijado de corte de las planchas se obtiene por sucesivos desplazamientos de la cuchilla con una precisión de 0,1mm. Pero para el primer corte, el posicionamiento de la cuchilla es visual, con lo que su espesor no es preciso. Ese es el motivo de que no figure el dato de variación de espesor para la plancha 7, ya que no existe suficiente precisión en la determinación de este valor. La medición de las dimensiones se realizó inmediatamente después de corte.*

de la problemática de las ondulaciones. Este será el valor de referencia en la correlación de las ondulaciones en el material con otras heterogeneidades de la espuma.

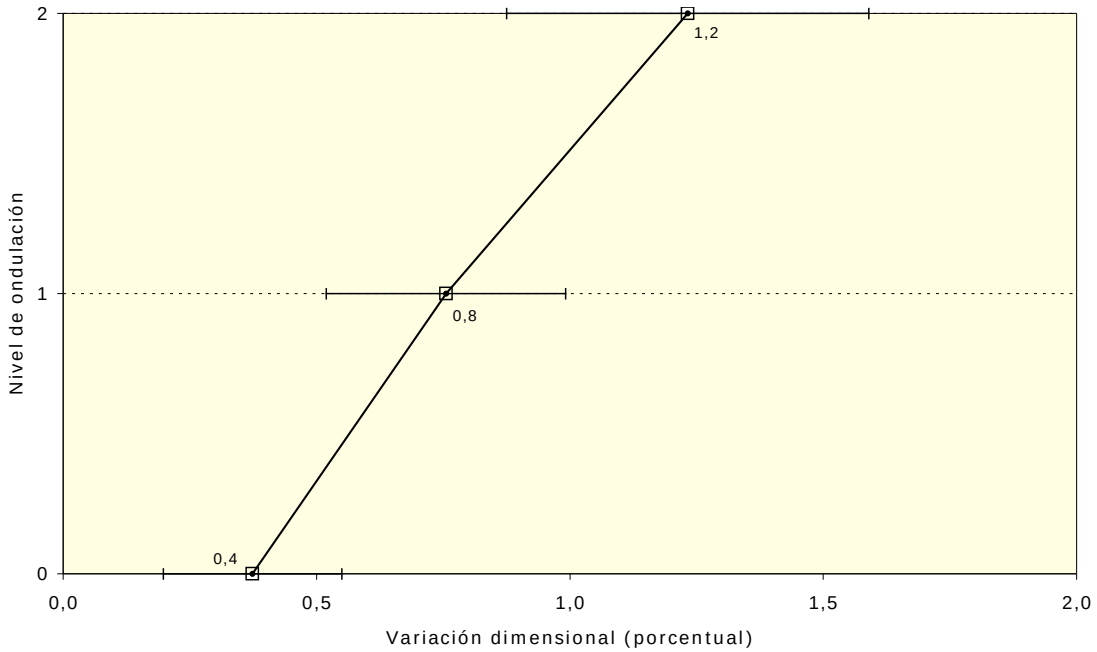


Figura 5.2.2. Representación gráfica del nivel de ondulación en función de la variación dimensional

5.2.2. Densidad

Otro comportamiento reflejo de la heterogeneidad de los bloques es la variación de densidad a lo largo del espesor. Esto causa que las piezas obtenidas de las diferentes planchas tengan características y propiedades distintas.

En nuestra investigación se realizó un estudio de distribución de la densidad en las distintas zonas del bloque. Para ello se tomó una muestra de 10 bloques de la referencia PE 40 ANZ. En primer lugar se eliminaron 3 mm de plancha con piel y 25 mm de canto periférico, quedando la parte central del bloque a 2000 x 1000 x 84 mm^3. Luego se cortó en cuadrantes de 400 x 333 mm^2 y a su vez en planchas de 12 mm de espesor como se describe en la figura 5.2.3.

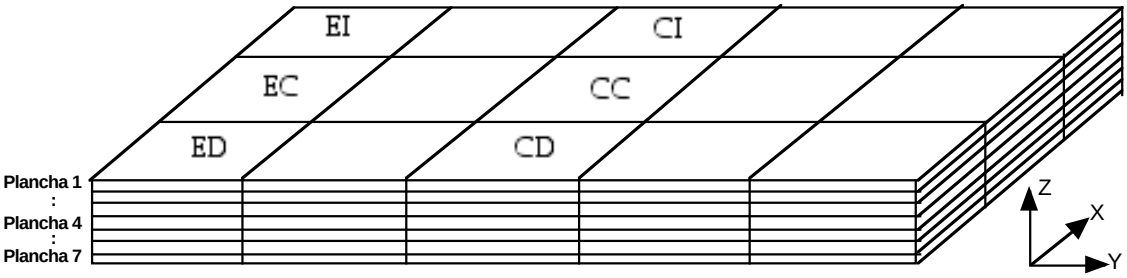


Figura 5.2.3. Esquema de corte de un bloque en varias probetas para medir la distribución de densidad

Los resultados de densidad en los diferentes cuadrantes se muestran en la figura 5.2.4.

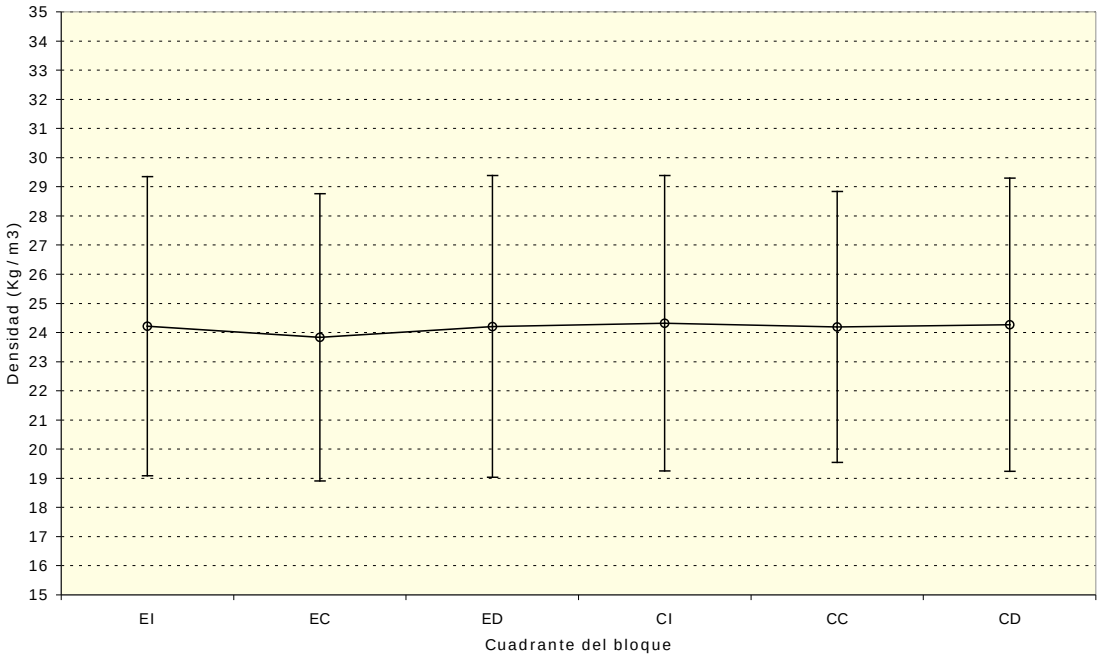


Figura 5.2.4. Densidad de la espuma PE 40 ANZ por cuadrante

La figura 5.2.5 representa la densidad de la espuma a lo largo del eje Z en función del número de plancha.

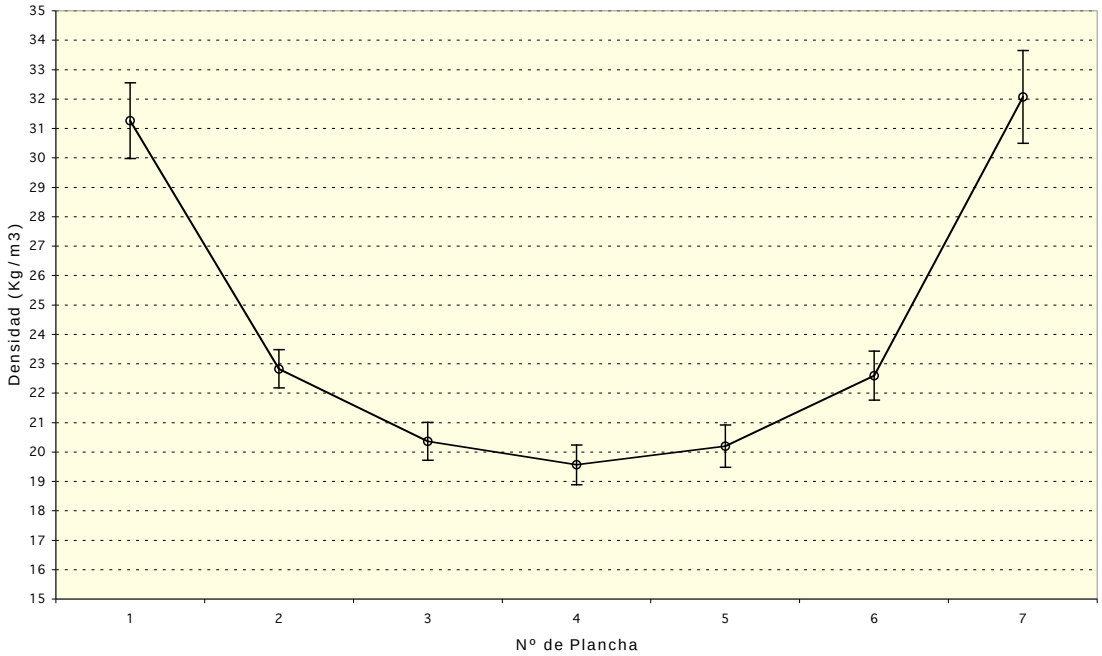


Figura 5.2.5. Densidad de la espuma PE 40 ANZ por plancha

A la vista de estas figuras se puede establecer que la densidad varía a los largo del espesor del bloque (eje Z) de forma parabólica, siendo menor en el centro y mayor en los extremos. Sin embargo, la densidad se mantiene constante en las direcciones del largo y ancho en cada bloque, descartando los bordes. Se observa además una clara simetría en el comportamiento (simetría observada en todas las propiedades consideradas en esta investigación), por esta razón muchos de los estudios posteriores se limitan a considerar las planchas 1, 2, 3 y 4.

La figura 5.2.6 muestra el anterior perfil de densidad de la espuma estándar, que se compara con los perfiles de densidad de dos espumas fabricadas por sendos procesos experimentales, uno denominado espumación libre y el otro espumación por moldeo avanzado. Estos dos procesos experimentales no son objeto principal del presente estudio y por eso no se describen de forma detallada, pero nos puede ayudar a comprender más adelante algunos aspectos del comportamiento de las espumas estándares.

La espumación libre es igual a la estándar en las primeras etapas del proceso de fabricación, pero la prensa de fase 2 se sustituye por un horno en el que la espuma puede incrementar su volumen sin encontrar limitaciones debido a la ausencia de molde.

La espumación por moldeo avanzado utiliza la misma tecnología de prensas que la estándar (fase 1 y fase 2), pero permite lograr una espuma que se caracteriza por una distribución de densidades simétrica y más homogénea que la estándar.

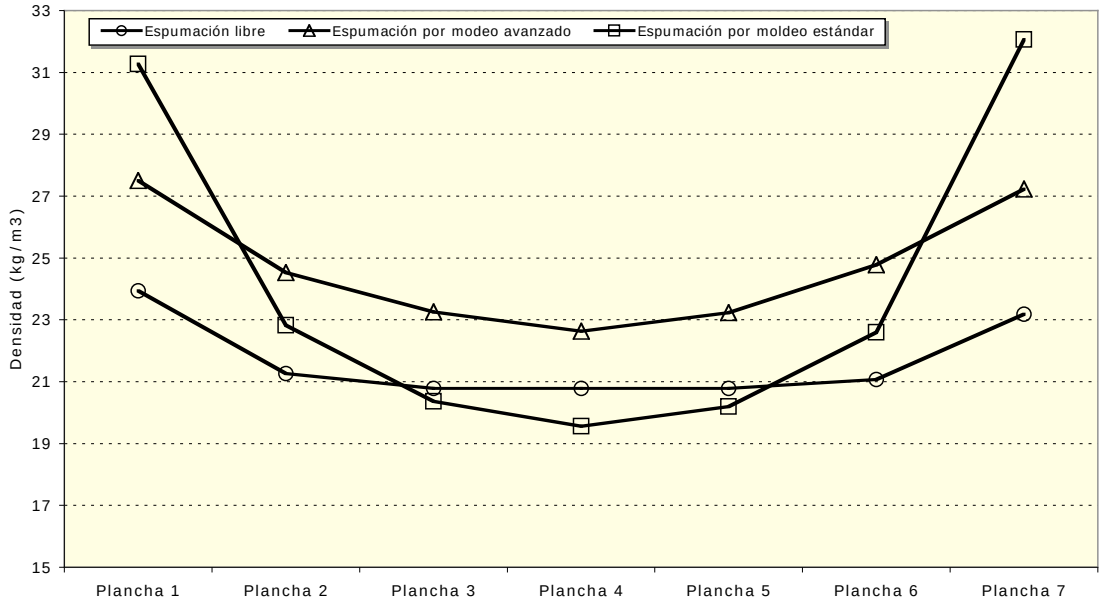


Figura 5.2.6. Comparativa del perfil de densidad de bloques fabricados mediante espumación libre, espumación por moldeo avanzado y espumación por moldeo estándar

Es llamativa la importante diferencia de los perfiles de densidad que hay entre los tres sistemas de fabricación. Esto nos puede ayudar a comprender la causa de la heterogeneidad de las espumas estándares y a determinar si esta heterogeneidad influye en otros comportamientos. Este punto se discutirá más adelante (sección 5.2.6).

5.2.3. Estructura celular

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es la técnica utilizada para caracterizar la estructura celular, más concretamente el tamaño promedio y la anisotropía de las celdas.

En las figuras 5.2.7 y 5.2.8 se presentan micrografías características de las cuatro primeras planchas de una muestra de la referencia PE 20 ANZ rebanada a siete planchas de igual espesor.

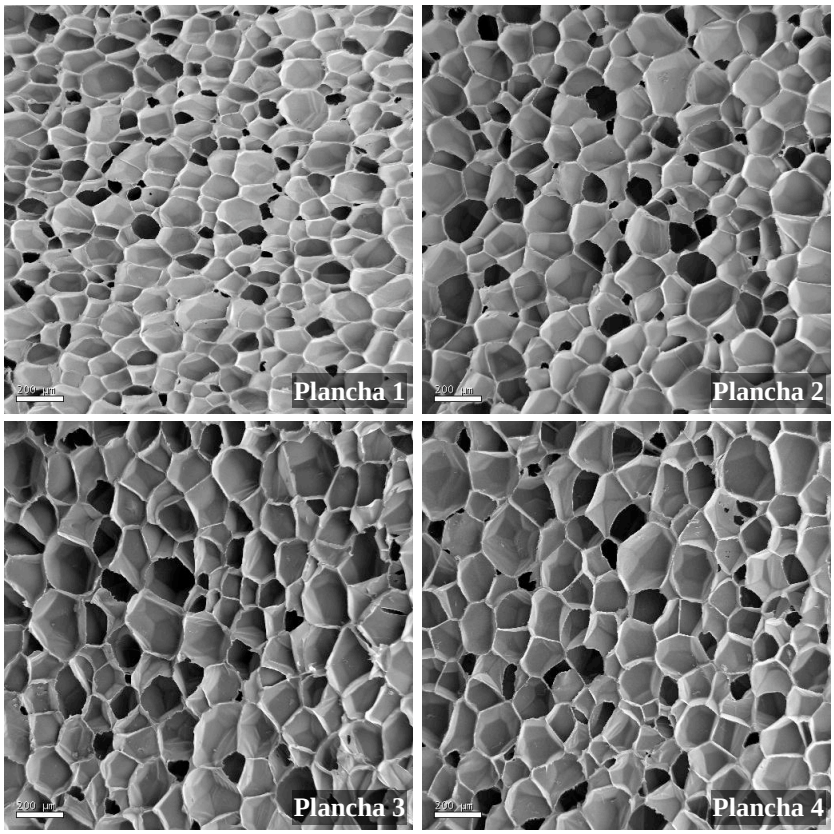


Figura 5.2.7. Micrografías en el plano YZ de la referencia PE 20 ANZ de las cuatro primeras planchas de un bloque rebanando a siete (30x)

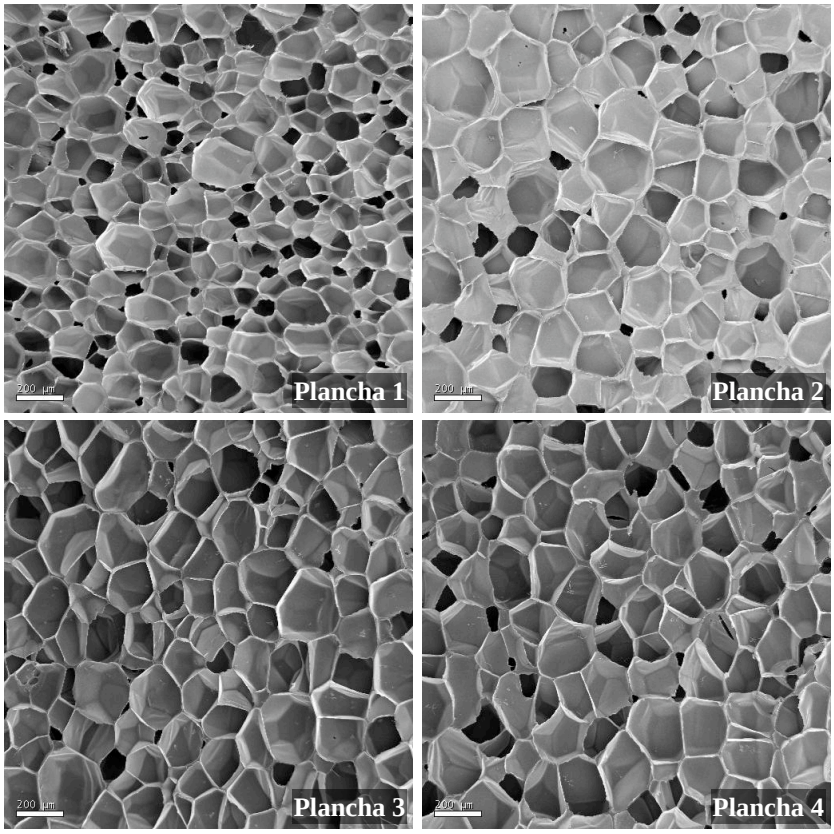


Figura 5.2.8. Micrografías en el plano XZ de la referencia PE 20 ANZ de las cuatro primeras planchas de un bloque rebanando a siete (30x)

Una simple observación de las figuras permiten advertir diferencias significativas entre las diversas planchas. El tamaño de las celdas es mayor en las planchas centrales, estando las celdas orientadas en la dirección Z en esta zona del bloque. Por otra parte, en la plancha 1 las celdas son más pequeñas y presentan una orientación preferencial en el plano XY.

A partir de las micrografías se determina el tamaño de las celdas y la anisotropía celular.

a) Tamaño de las celdas

En la figura 5.2.9 se resumen los resultados numéricos para los tamaños promedio de celda en cada una de las planchas.

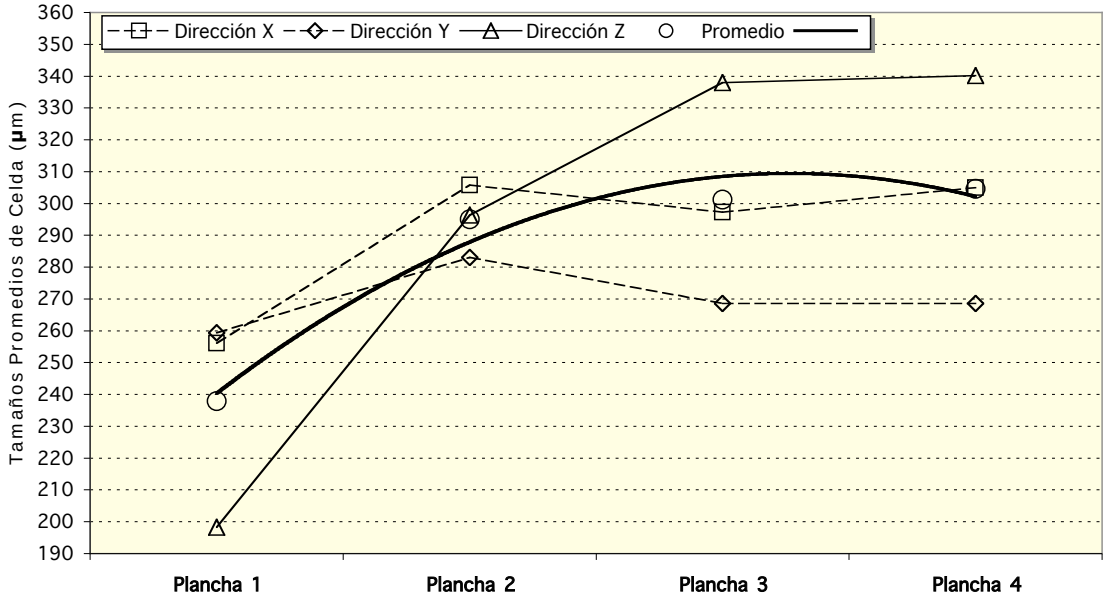


Figura 5.2.9. Tamaños promedios de celda en las direcciones X, Y, Z y promedio en función del número de plancha (4 de 7) para la referencia PE 20 ANZ

b) Anisotropía de las celdas

Los resultados para los coeficientes de anisotropía en función del número de plancha se recogen en la figura 5.2.10.

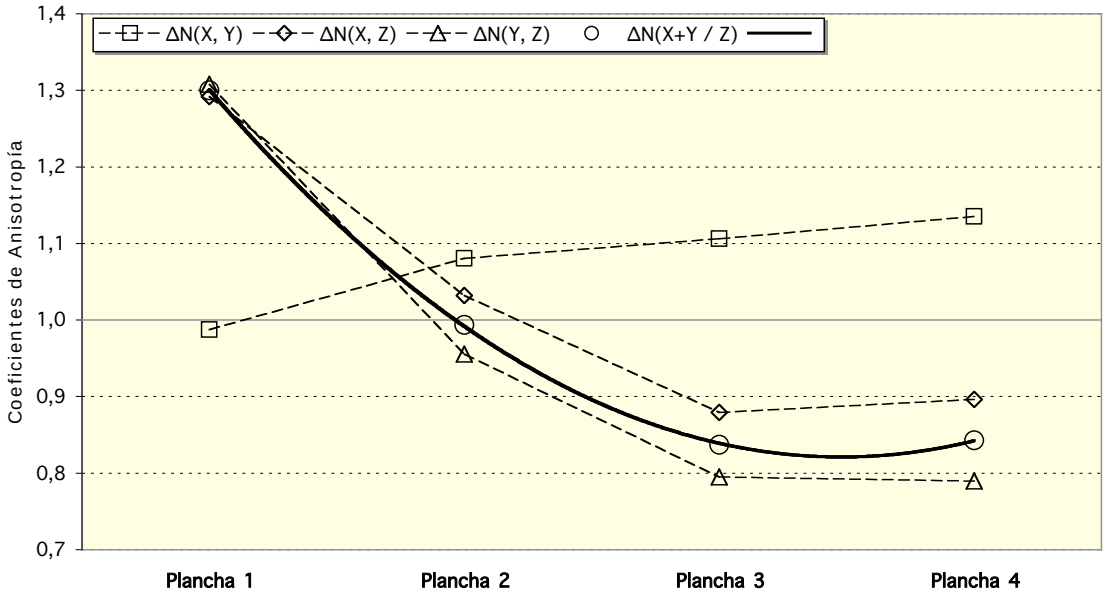


Figura 5.2.10. Coeficientes de anisotropía X/Y, X/Z, Y/Z y X+Y / Z en función del número de plancha (4 de 7) para la referencia PE 20 ANZ

Los resultados numéricos de tamaño y anisotropía de celda corroboran las observaciones cualitativas mencionadas previamente, es decir, el tamaño promedio de las celdas es superior en las planchas centrales (310 μm frente a las 240 μm de las planchas laterales) y en la plancha 1, las celdas están orientadas en el plano XY (grado de anisotropía 1,3), estando orientadas en la dirección Z en las planchas centrales (grado de anisotropía 0,85).

5.2.4. Comportamiento térmico

Cuando se somete el material a algún tratamiento térmico, como puede ser el termoconformado (capítulo 8), también se observan diferencias en el comportamiento de las distintas planchas. Para determinar el comportamiento térmico se utilizó el análisis termomecánico (TMA), en muestras cortadas con un sacabocados de 11 mm de diámetro y, como es habitual en este estudio, a 12 mm de espesor para así obtener 7 planchas del bloque.

En la figura 5.2.11 se muestran los resultados que expresan la dilatación en cada plancha (eje Z) en función de la temperatura de las cuatro primeras planchas (referencia PE 30 ANZ). A partir de estas curvas y utilizando la relación (4.8.1.1), se determinó el

coeficiente de expansión térmica (α) a cada temperatura. Los resultados de los coeficientes de expansión térmica se muestran en la figura 5.2.12.

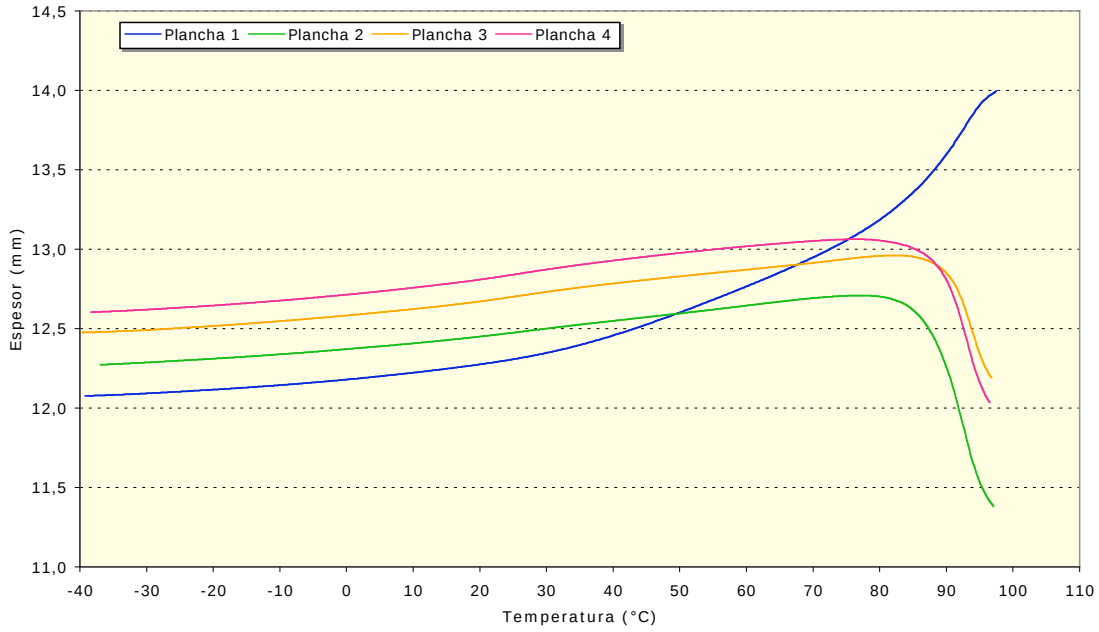


Figura 5.2.11. Evolución del espesor de las planchas 1 a 4 (de 7) del bloque PE 30 ANZ en función de la temperatura

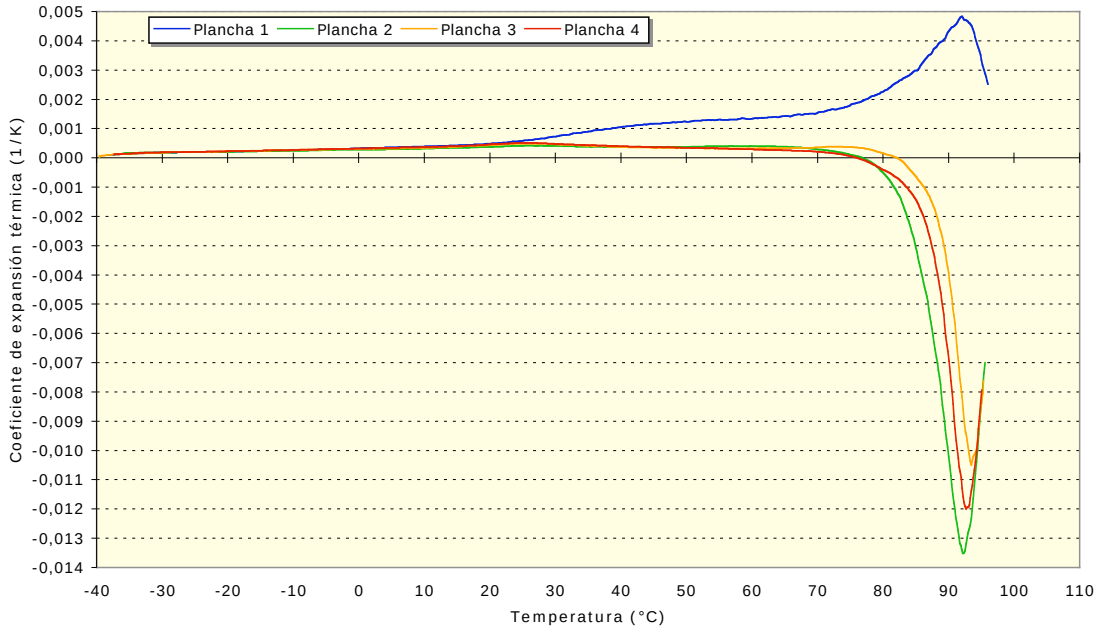


Figura 5.2.12. Coeficiente de expansión lineal de las planchas 1 a 4 (de 7) del bloque PE 30 ANZ en función de la temperatura

De manera adicional se evaluó, mediante la relación (4.8.1.2), el coeficiente de expansión lineal (eje Z) en el rango de temperatura entre 20 y 80°C (figura 5.2.13).

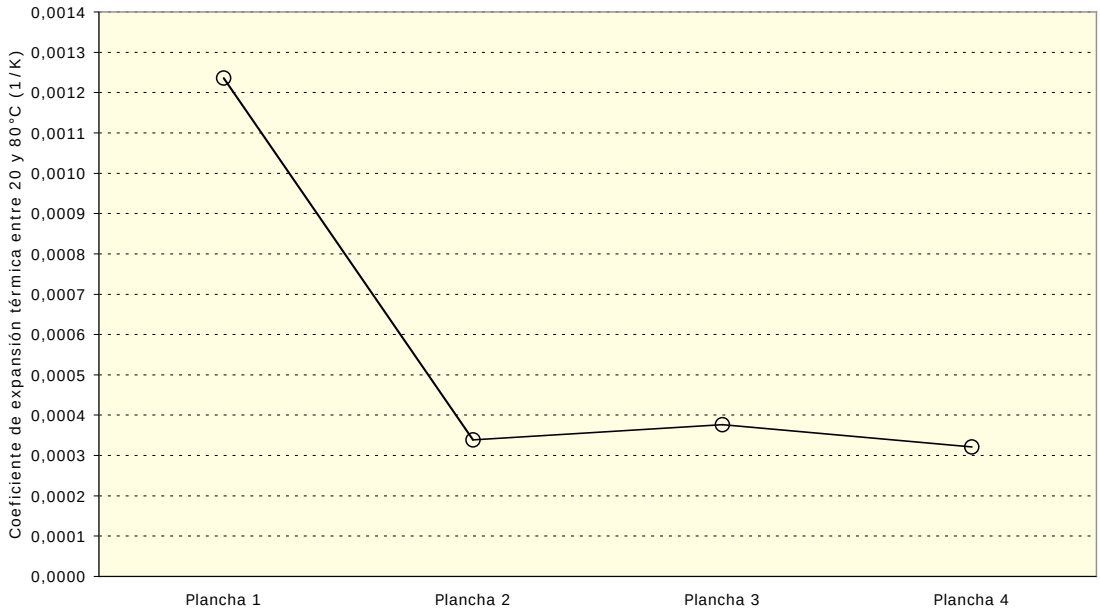


Figura 5.2.13. Valores del coeficiente de expansión térmica entre dos temperaturas por plancha

A la vista de las figuras 5.2.11, 5.2.12 y 5.2.13, se puede establecer que existe un comportamiento térmico muy diferente entre la plancha 1 y las restantes, siendo el comportamiento de las planchas 2, 3 y 4 muy similar entre sí. Además, las probetas tras los ensayos de TMA experimentan una deformación geométrica como se aprecia en la figura 5.2.14.

En algunos casos las muestras inicialmente de base cilíndrica adquieren forma ovalada, hecho que podría estar relacionado con un comportamiento térmico diferente en las diversas direcciones. Este inesperado resultado motivó medir la expansión térmica en las tres direcciones espaciales para así determinar el coeficiente de expansión volumétrico, cuyos resultados se ilustran en las figuras 5.2.15 y 5.2.16, para las planchas 1 y 4.

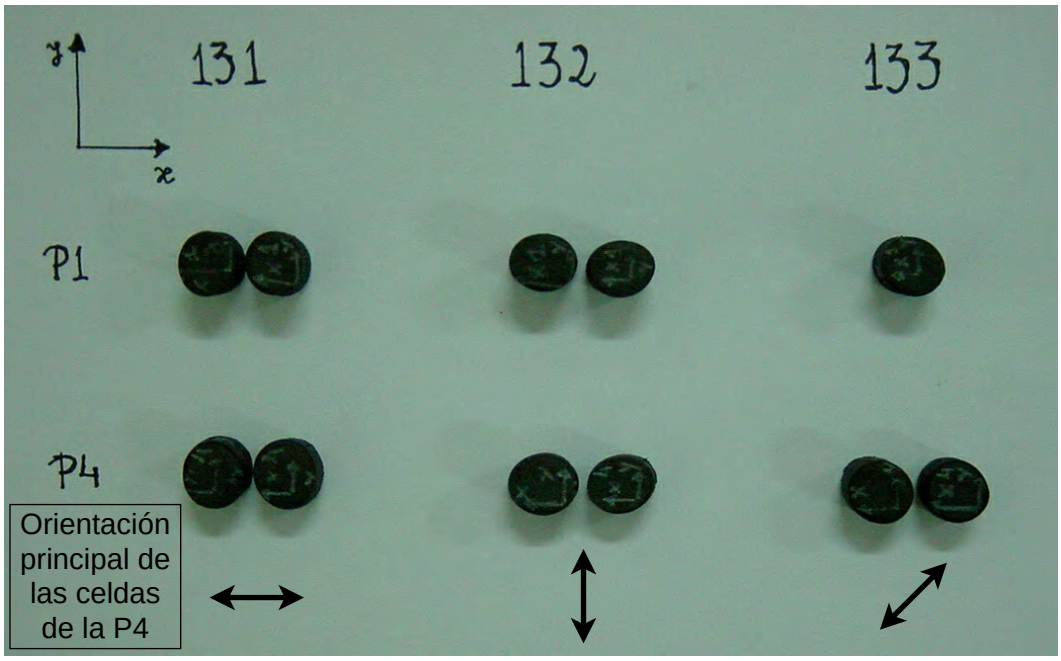


Figura 5.2.14. Fotografías de las muestras tras el ensayo de TMA indicando la orientación principal de las celdas (*)

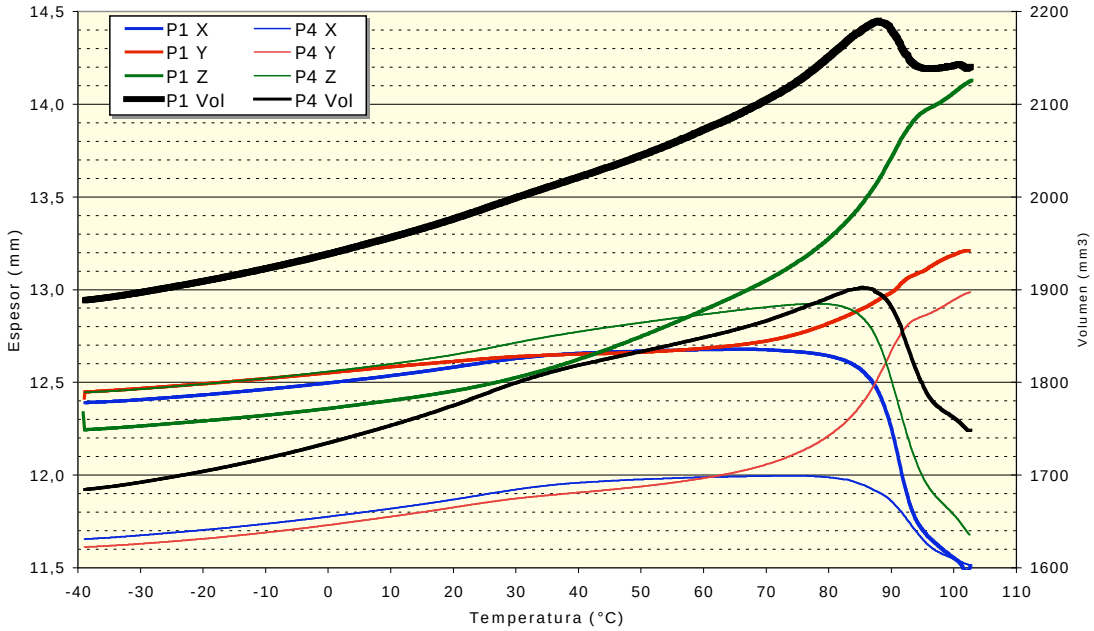


Figura 5.2.15. Longitudes en las tres dimensiones y volumen de las planchas 1 y 4 del bloque PE 30 ANZ en función de la temperatura

(*) En esta figura, la nomenclatura 131, 132, 133 es la utilizada en ensayos posteriores en el capítulo 6 y la orientación de las celdas se refiere a la orientación preferencial en la que las celdas son más largas. Esto se deduce por la deformación tras el ensayo TMA como se explicará en la figura 5.3.6.

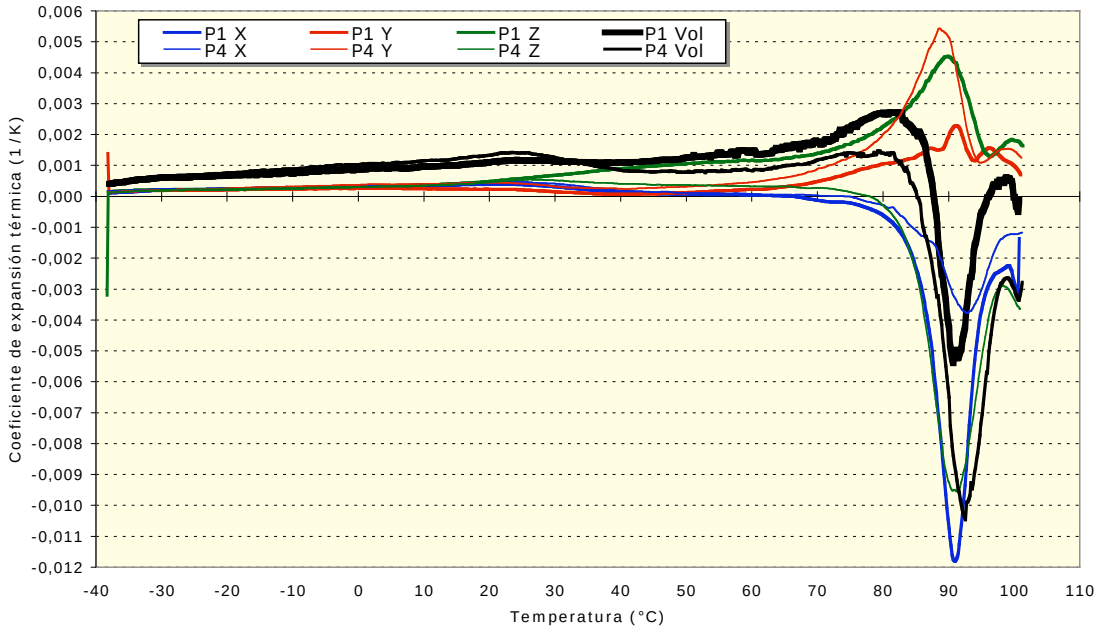


Figura 5.2.16. Coeficiente de expansión térmica en las tres dimensiones y en volumen de las planchas 1 y 4 del bloque PE 30 ANZ en función de la temperatura

En ésta última figura se pueden observar que cualitativamente el comportamiento térmico cercano al punto de fusión en la dirección Z, es muy diferente entre las planchas 1 y 4. En cambio en la dirección X es similar en ambas planchas, que a su vez es similar al de la plancha 4 en la dirección Z. Por otra parte, en la dirección Y también es idéntico en ambas planchas, aunque en este caso es equivalente al de la plancha 1 en la dirección Z. En resumen, se tiene que

$$[\ \alpha_{P1}(X) \approx \alpha_{P4}(X) \approx \alpha_{P4}(Z)\ ] \neq [\alpha_{P1}(Y) \approx \alpha_{P4}(Y) \approx \alpha_{P1}(Z)\ ]$$

En cuanto al comportamiento térmico volumétrico, se observa que es similar en ambas planchas.

$$\beta_{P1} \approx \beta_{P4}$$

De cara a tratar de esclarecer las razones del comportamiento previo, se analizaron también los coeficientes de expansión del bloque de espuma fabricado en expansión libre y del bloque fabricado mediante moldeo avanzado. El comportamiento del material fabricado en espumación libre se muestra en las figuras 5.2.17 y 5.2.18.

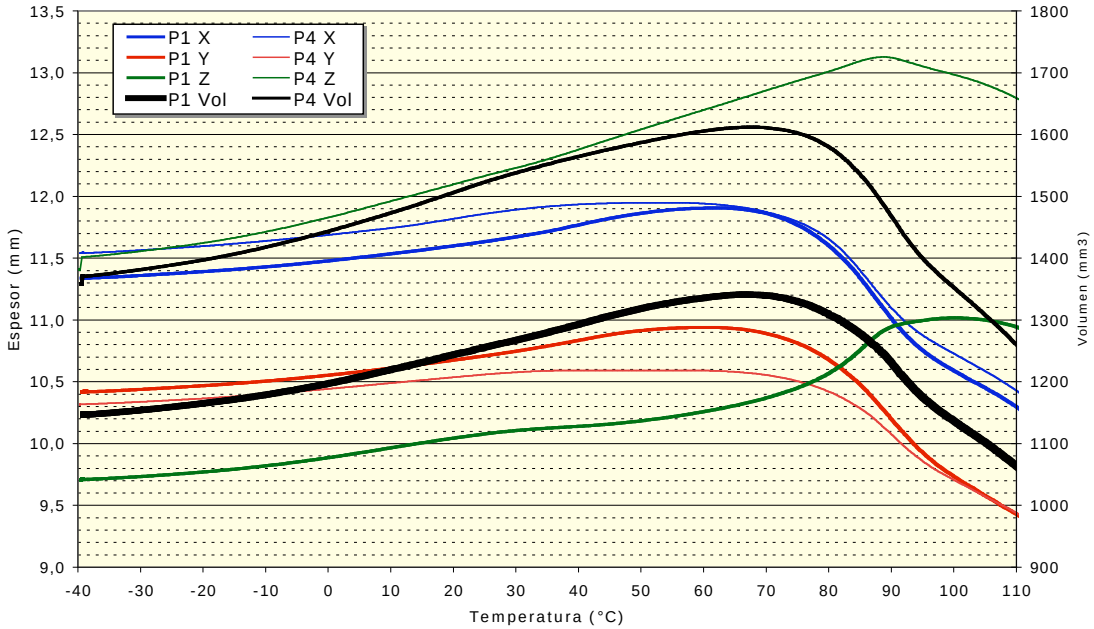


Figura 5.2.17. Longitudes en las tres dimensiones y volumen de las planchas 1 y 4 de la espuma de expansión libre en función de la temperatura

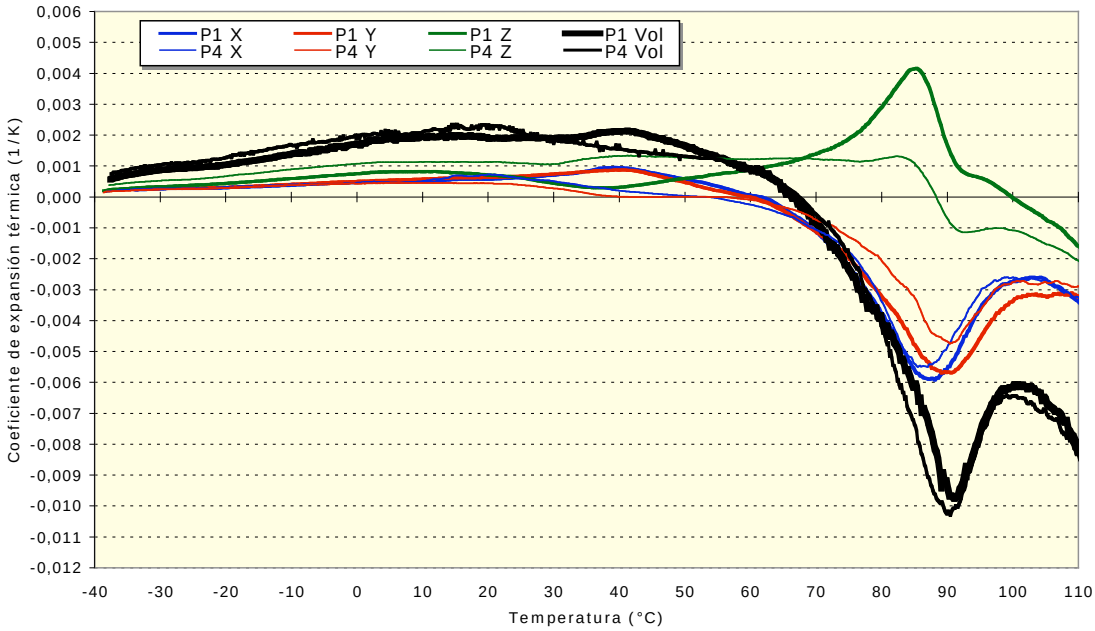


Figura 5.2.18. Coeficiente de expansión térmica en las tres dimensiones y en volumen de las planchas 1 y 4 de la espuma de expansión libre en función de la temperatura

De nuevo, en ésta última figura se pueden observar cualitativamente que el comportamiento térmico cercano al punto de fusión en la dirección Z, es similar entre la

plancha 1 y 4, pero muy diferente a las otras direcciones, que entre sí son similares en ambas planchas.

$$[\ \alpha_{P1}\ (Z) \approx \alpha_{P4}\ (Z)\ ] \neq [\ \alpha_{P1}\ (X) \approx \alpha_{P4}\ (X) \approx \alpha_{P1}\ (Y) \approx \alpha_{P4}\ (Y)\ ]$$

Con respecto al comportamiento térmico volumétrico, es equivalente en ambas planchas, pero en este caso la similitud es mayor que en la expansión por moldeo estándar.

$$\beta_{P1} \approx \beta_{P4}$$

En la figura 5.2.19 se compara el resultado del coeficiente de expansión térmica en la dirección del espesor (Z) de la espuma estándar fabricada mediante el proceso de moldeo por compresión, con el de los materiales fabricados en espumación libre y en espumación por moldeo avanzado.

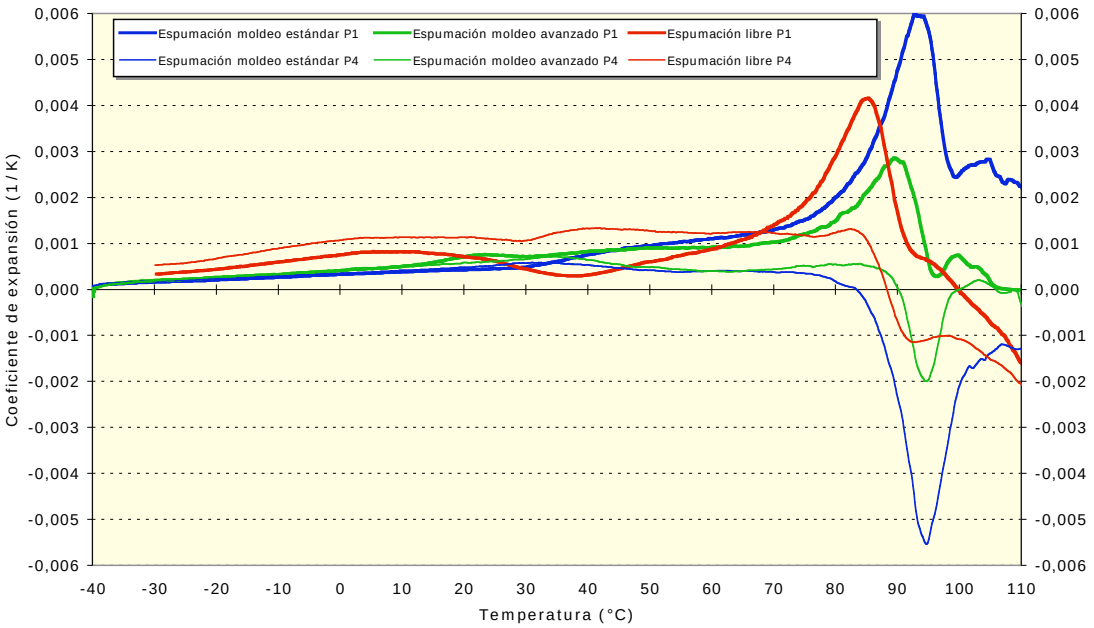


Figura 5.2.19. Coeficiente de expansión térmica en la dirección Z en función de la temperatura de las planchas 1 y 4 de 7 de bloques fabricados mediante espumación libre, espumación por moldeo avanzado y espumación por moldeo estándar

En esta figura se observa que los bloques fabricados por los dos procesos de espumación por moldeo (el estándar y el avanzado) presentan unos perfiles similares del coeficiente de expansión térmica. Es el proceso de espumación libre el que tiene un comportamiento distinto a los otros dos.

Finalmente se calculó el coeficiente de expansión térmica entre 20 y 80°C de los tres tipos de bloques de espumas, cuyos resultados se muestran en la figura 5.2.20.

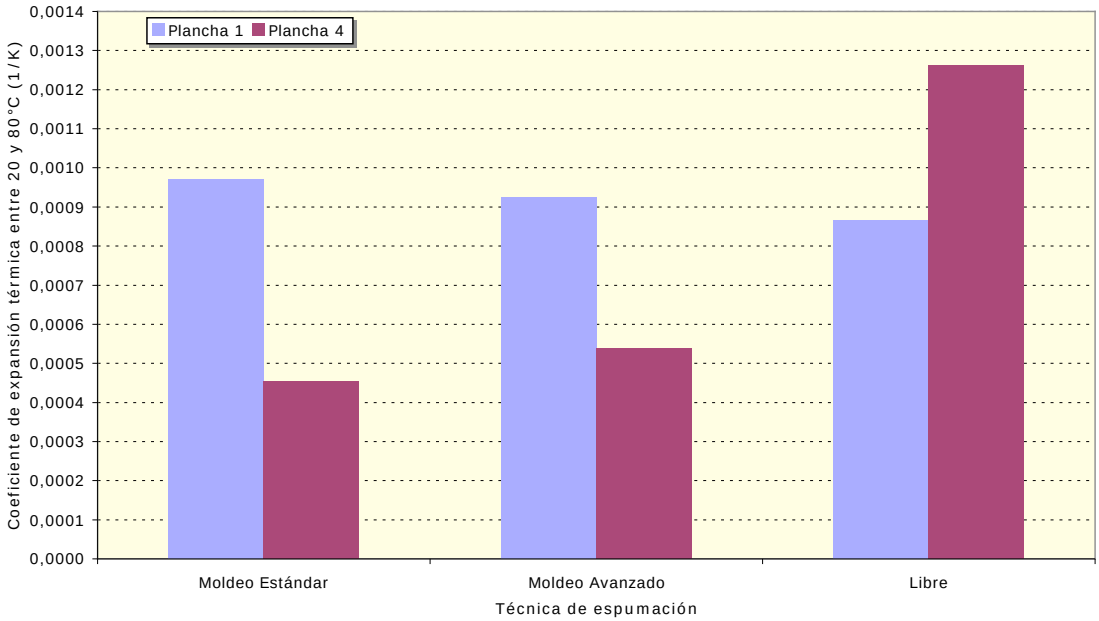


Figura 5.2.20. Coeficiente de expansión térmica en la dirección Z entre 20 y 80°C de bloques fabricados mediante espumación libre, espumación por moldeo avanzado y espumación por moldeo estándar

En esta figura se sigue viendo que el bloque fabricado por espumación libre tiene un comportamiento distinto al observado en los otros dos procesos.

5.2.5. Orientación de cristales en la fase cristalina

Con el objeto de analizar la eventual influencia de la orientación cristalina, correspondiente a cada plancha, en las propiedades anisótropas de las espumas, se diseñaron y realizaron unas series de experiencias de difracción de rayos X.

Un típico ejemplo de los difractogramas obtenidos se muestra en la figura 5.2.21. La figura de difracción es típica para estos materiales cuyos índices de Miller están asociados a una estructura cristalina ortorrómbica. Se indican, para la fase de polietileno, los índices de Miller asociados a cada conjunto de planos cristalográficos que dan lugar a difracción: (110) para un ángulo de Bragg 2Θ = 21,6°, (200) para un ángulo 2Θ = 23,9°, (210) para un ángulo 2Θ = 30,08° y (020) para un ángulo de 2Θ =

35,3° [Ryan (1994)]. Además se indican los planos asociados a los productos de descomposición del agente espumante. Un dato interesante que se observa de manera general para todos los materiales analizados, es que los picos asociados al agente espumante son más intensos cuando se miden en las planchas 1 que cuando se determinan en la plancha 4.

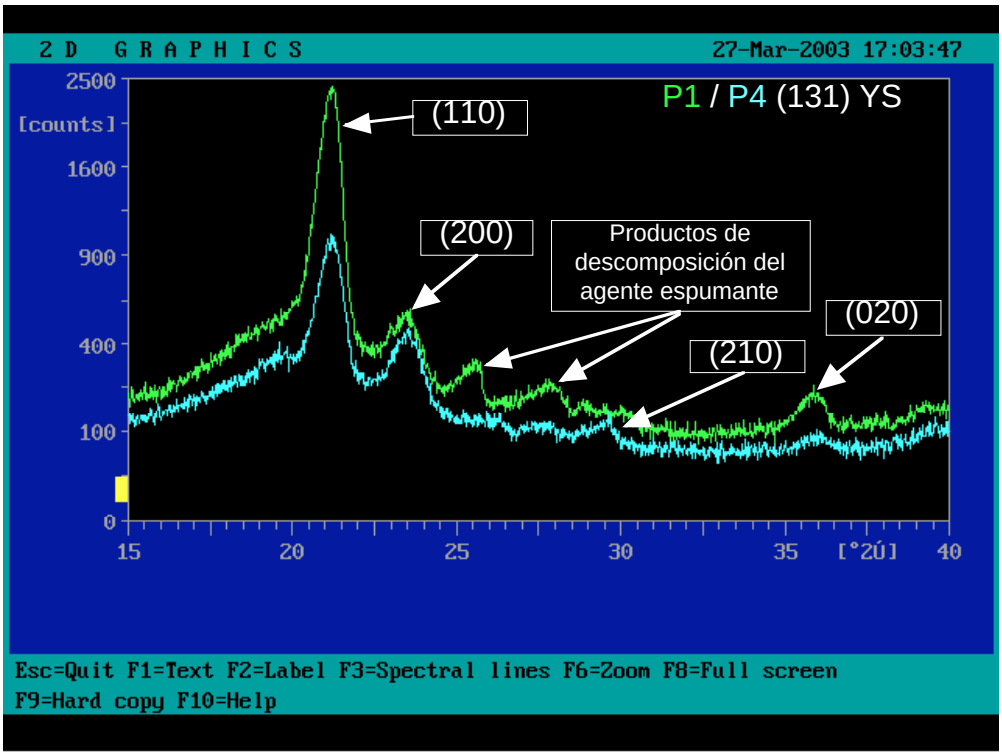
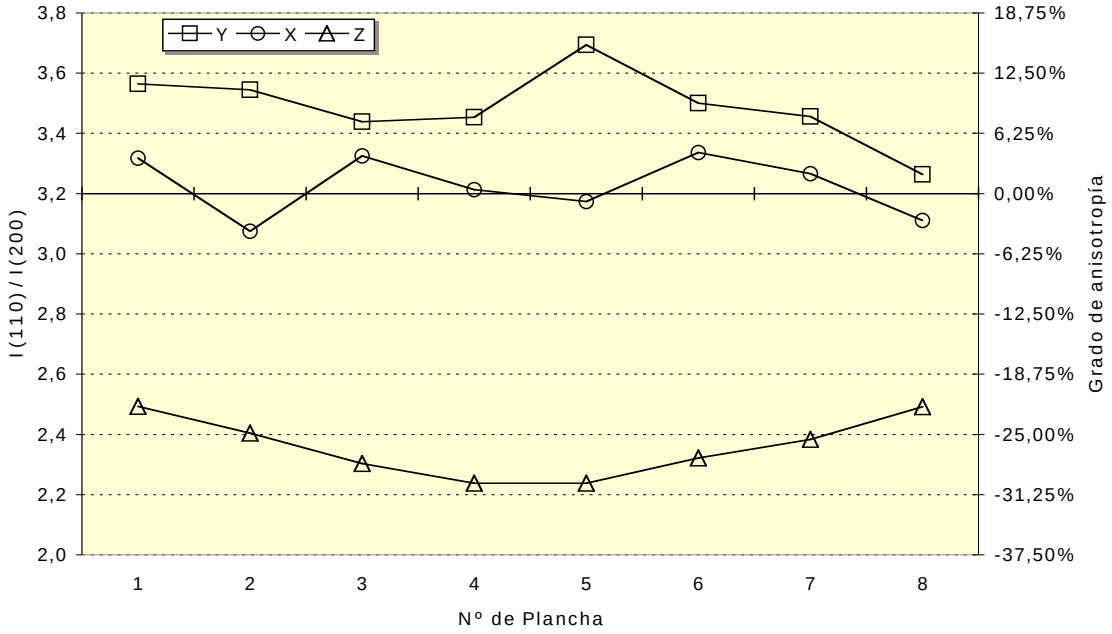


Figura 5.2.21. Difractograma en la dirección Z (radiación YS) de las muestras P1 y P4 de la plancha 131 e indexación de los picos fundamentales del difractograma

Se realizaron medidas de difracción de rayos X, de acuerdo al apartado 4.4, en las distintas planchas de una muestra de referencia PE 30 NAT con el fin de determinar el grado de anisotropía de la fase cristalina.

En la figura 5.2.22 se recogen los resultados obtenidos de los correspondientes difractogramas para el cociente de intensidades I(110)/I(200) en función del número de plancha. En esta figura se resalta el valor correspondiente a una situación de isotropía para ese cociente (3,2) [Almanza (2000)]. A partir del cociente de intensidades se determinó el grado de anisotropía con respecto al cociente isótropo.



Figuras 5.2.22. Cocientes de intensidad I(110)/I(200) y grado de anisotropía en función del número de plancha del PE 30 NAT, indicando el cociente isótropo de 3,2

A la vista de la figura previa, se puede establecer los siguientes hechos:

i. No se aprecia una anisotropía cristalina significativa en la dirección X.

ii. Existe una pequeña anisotropía cristalina en la dirección Y.

iii. Existe una mayor anisotropía cristalina en la dirección Z y esta anisotropía crece en las planchas centrales.

5.3. Discusión de las heterogeneidades y anisotropías

De lo expuesto hasta este momento, se puede avanzar lo siguiente.

Los bloques de espuma objeto del presente estudio presentan tensiones internas. Cuando se rebanan experimentan unas variaciones dimensionales en las tres coordenadas espaciales. Como ilustra la figura 5.2.1, estas variaciones son de encogimiento en las planchas centrales y de expansión en las externas, apreciándose una tendencia parabólica en cada dirección del bloque.

Además, se han detectado una serie de heterogeneidades y anisotropías en el material que podrían ser las causantes de esas tensiones internas de los bloques. La

mayoría de estas heterogeneidades también presentan una tendencia parabólica a lo largo del espesor del bloque, como la densidad (figura 5.2.5), el tamaño promedio de celda (figura 5.2.9), el coeficiente de anisotropía celular (figura 5.2.10), el coeficiente de expansión térmica a temperaturas entre 20 y 80°C (figura 5.2.13) y la orientación de los cristales (figura 5.2.22). Es destacable que las diferencias del comportamiento térmico entre las planchas 1 y 4 se reducen espectacularmente cuando lo que medimos es el coeficiente volumétrico de expansión térmica (figura 5.2.16).

El origen de estas heterogeneidades y anisotropías se explica en las secciones que siguen.

5.3.1. Heterogeneidad de la densidad

Se debe al "efecto pared" que se produce durante la espumación en fase 2. Para entender este concepto hay que comprender que el tiempo de espumación en fase 2 posee dos etapas: una es el tiempo que tarda el bloque en tocar las paredes del molde, denominado tiempo de llenado y la otra es un tiempo extra necesario para que la espuma se adapte completamente a la forma del molde de fase 2, que llamaremos tiempo de sobrellenado.

Durante el tiempo de llenado, es decir antes de que el bloque toque las paredes del molde, la densidad es homogénea pero decreciente con el tiempo. En esta parte el proceso sería equivalente a la espumación libre. Pero cuando el material ya ha llenado, la densidad promedio del bloque se mantiene constante porque el bloque no puede expandirse más allá del volumen del molde, sin embargo el centro del bloque sigue expandiendo, disminuyendo su densidad a costa de aumentar la de sus alrededores. Además el centro del bloque alcanza mayor temperatura que las superficie del bloque [*] debido a la reacción exotérmica de descomposición del agente espumante, con lo que se incrementa aún más la expansión del centro del bloque. Por esto este fenómeno lo denominamos "efecto pared", por la limitación que suponen las paredes del molde a la expansión del bloque y que son la causa fundamental de la fuerte heterogeneidad en densidad observada en los bloques.

[*] Este hecho podría explicar también por qué existe una mayor cantidad de productos de descomposición del agente espumante en las planchas 1 del bloque, tal como se observó en los experimentos de DRX de la figura 5.2.21.

En el caso de la espumación sin “efecto pared”, que corresponde a la espumación libre, el perfil de densidad debería ser constante (figura 5.2.6). Sin embargo en este caso también se puede observar un débil “efecto pared”, mucho menor que en el bloque de espumación por moldeo. El pequeño efecto pared en la espumación libre estaría causado por la tensión superficial del bloque.

5.3.2. Heterogeneidad del tamaño de celda

Los resultados obtenidos hasta este momento parecen indicar que la heterogeneidad del tamaño de celda (figura 5.2.9) podría estar causada únicamente por la heterogeneidad de la densidad. Pero creemos además que el tamaño de celda y su heterogeneidad vienen también condicionados por el momento en el que se produce la expansión en fase 1.

Se nuclean más celdas cuando mayor es la resistencia que restringe el crecimiento celular [Park (1991) pp. 210-211]. Desde este punto de vista existen dos factores principales que restringen el crecimiento celular y ambos dependen de las condiciones de dicha fase:

- Presión de moldeo de fase 1. La fuerza restrictiva la aporta la prensa. Cuanto mayor es la presión de moldeo, menor es el tamaño de la celda del preespumado, siendo la densidad constante. La figura 5.3.1 ilustra el efecto de la presión de moldeo sobre el tamaño de celda y la densidad de la espuma.
- Viscosidad del material. Cuando se abre la prensa de fase 1 se produce la espumación del material. En este momento la fuerza restrictiva se debe a la viscosidad del preespumado. Como la viscosidad depende del grado de reticulación, sería éste el que influye finalmente en el tamaño de la celda. La figura 5.3.2 muestra el efecto del contenido en gel o grado de reticulación sobre el tamaño de celda, para espumas de polietileno reticulado por irradiación (reticulación física).

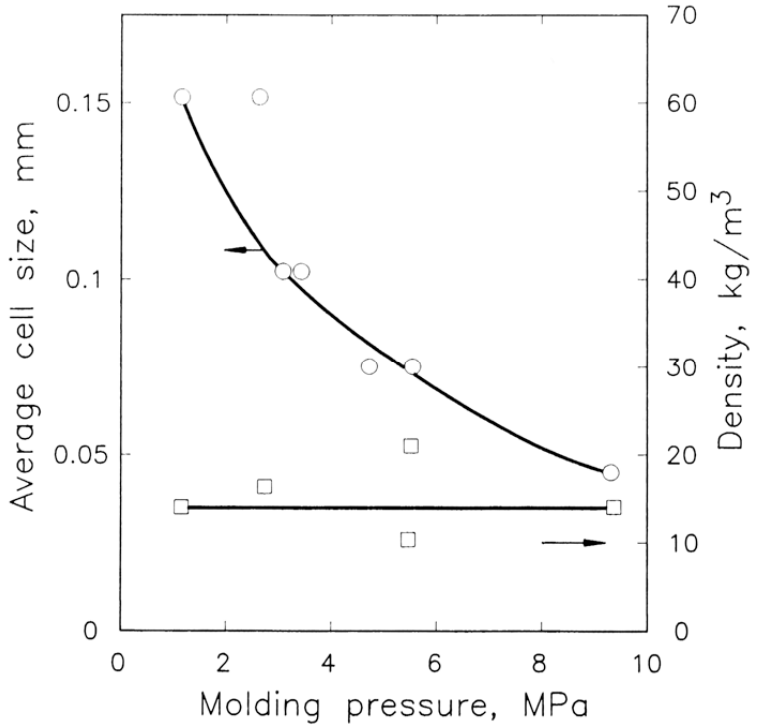


Figura 5.3.1. Efecto de la presión de moldeado sobre el tamaño celular y la densidad de la espuma [Benning (1967)]

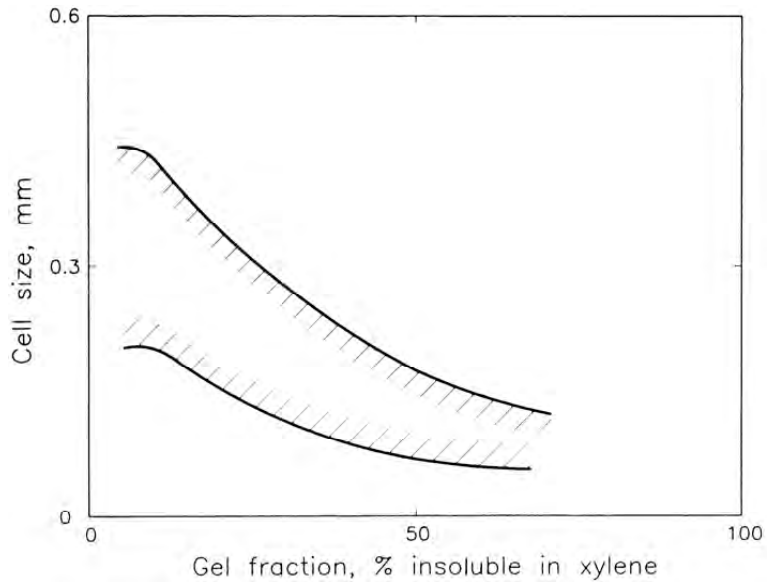


Figura 5.3.2. Efecto del contenido en gel sobre el tamaño celular, para espuma de polietileno reticulado por irradiación [Sagane (1981)]

Podemos entonces concluir que la heterogeneidad celular se debe a la inhomogeneidad de la densidad por el correspondiente efecto pared y también a la heterogeneidad de la viscosidad. A su vez la variación en la viscosidad se puede correlacionar con la heterogeneidad del grado de reticulación y de la temperatura, que

existe en el preespumado cuando sale de la prensa de fase 1. En condiciones estándares, el centro del bloque alcanza menos reticulación en fase 1 porque ha estado menos tiempo sometido a la temperatura de la prensa de fase 1. Si esto fuera así se podría conseguir un tamaño de celda más homogéneo simplemente aumentando el tiempo de espumación en fase 1. Esto haría que en el centro del bloque alcanzase mayor reticulación porque tendría una mayor temperatura debido a la reacción exotérmica del agente espumante.

Para verificar esta suposición se determinó el tamaño promedio de celda de dos muestras de espuma PE 40 ANZ C, una con un tiempo de espumación en fase 1 de 53 minutos y la otra de 58 minutos. En la figura 5.3.3 se muestras estos resultados, donde se puede apreciar como tanto el tamaño como la heterogeneidad en el tamaño disminuyen con el tiempo de espumación en fase 1, tal y como era de esperar según el razonamiento previo.

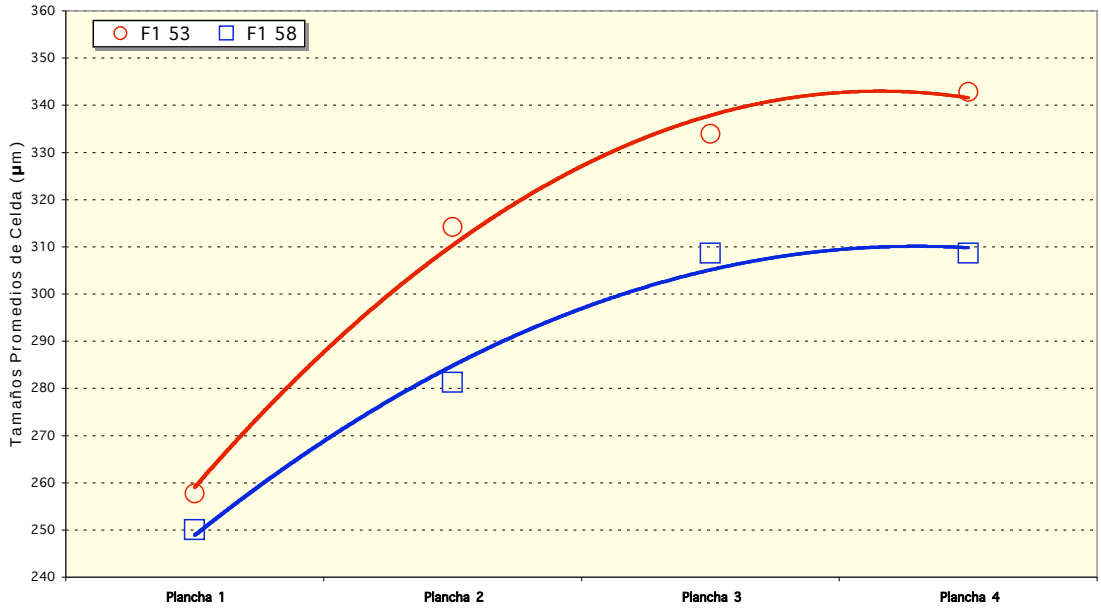


Figura 5.3.3. Tamaño promedio de celda en función del número de plancha (4 de 7) para la referencia PE 30 ANZ C, cuando el tiempo de espumación en fase 1 es de 53 min (muestra F1 53) y 58 min (muestra F1 58) respectivamente

5.3.3. Anisotropía celular

En la figura 5.3.4 se representa de manera esquemática nuestra hipótesis de la anisotropía celular, según la cual se tendrían en la plancha 1 celdas alargadas en las direcciones X e Y, y en la dirección Z para la plancha 4.

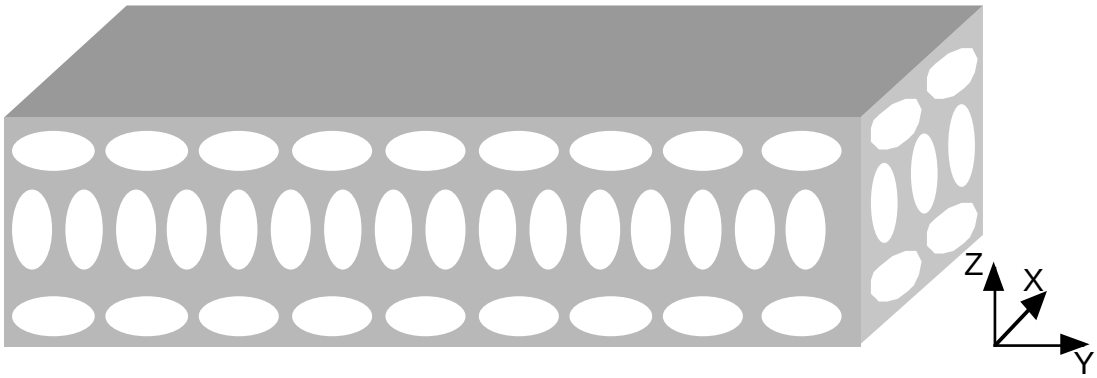


Figura 5.3.4. Esquema de bloque mostrando la anisotropía celular

Para analizar si esta anisotropía celular se produce durante la espumación en fase 2 o si ya estaba presente en la preespuma, se determinó la estructura celular de muestras de preespuma del bloque PE 40 ANZ C, cuyo resultado se ilustra en la figura 5.3.5.

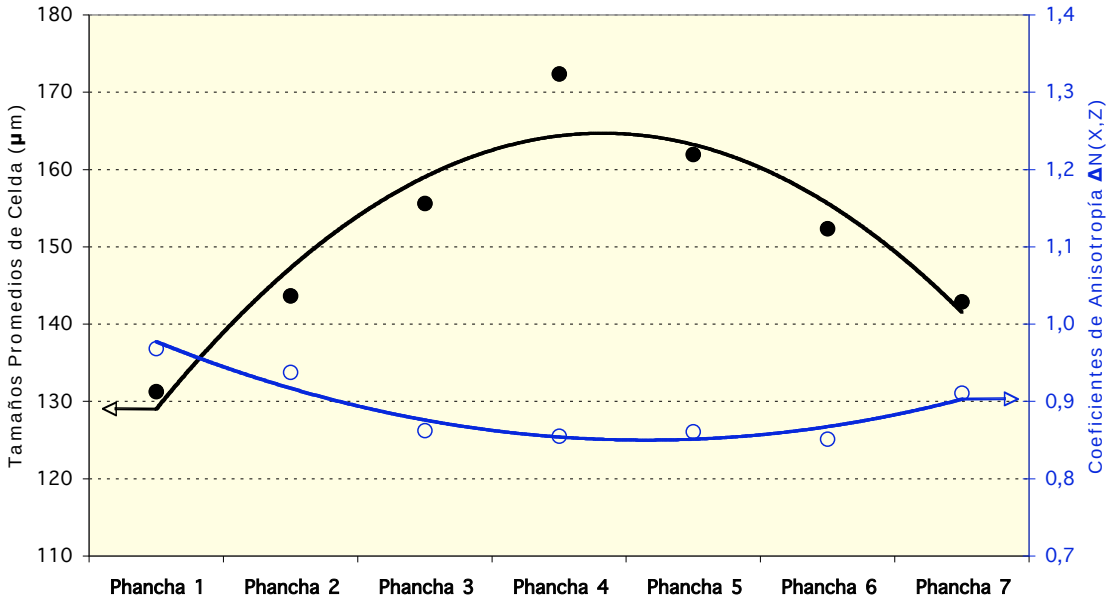


Figura 5.3.5. Tamaños promedios de celda y anisotropía celular en función del número de plancha para la preespuma de referencia PE 40 ANZ C

Como se puede observar en la figura 5.3.5, el perfil de tamaño y de anisotropía celular en función del número de plancha en la preespuma es similar a la espuma final (figuras 5.2.9 y 5.2.10), con la salvedad de que el coeficiente de anisotropía $\Delta N(X,Y)$ es menor de uno en todas las planchas y que las diferencias de anisotropía entre planchas son más pequeñas que en la espuma final.

Con todo esto podemos decir que la anisotropía celular con celdas alargadas en la dirección Z ya se habría establecido en la fase 1. Ya era sabido que la espumación en fase 1, es mayor en la dirección Z que en las direcciones X e Y, pero ahora podemos añadir que esa tendencia a espumar más en esa dirección se debe al alargamiento de las celdas. Esto puede ser debido a que durante el desmoldeo de la preespuma (fase 1), ésta tiende a expandir en la dirección vertical porque las paredes laterales del molde frenan la expansión en las direcciones horizontales.

La heterogeneidad del tamaño de celda y la menor anisotropía de las planchas más externas con respecto a la interna (figura 5.3.5), puede ser consecuencia de que la preespuma está inicialmente calientes y por lo tanto sigue espumado ligeramente aunque esté fuera del molde. Como la superficie es lo primero que se enfría, ésta hace de efecto pared sobre las celdas de la plancha 1, impidiendo que expandan en la dirección vertical, reduciendo su anisotropía inicial.

Luego ya en fase 2, nuevamente el efecto pared sería el causante de que las celdas de la plancha 1 se achatasen todavía más en la dirección vertical debido a la presión ejercida, esta vez sobre el molde, quedando la estructura celular como se indica en la figura 5.3.4.

5.3.4. Comportamiento térmico heterogéneo y anisótropo

La densidad heterogénea influye en el diferente comportamiento térmico de las distintas planchas, ya que es conocido que el coeficiente de expansión térmica de una espuma de celda cerrada crece con el grado de espumación [Rodríguez-Pérez (1998)], [Almanza (2004)].

Por otro lado, la técnica TMA se ha mostrado especialmente sensible a la forma de las celdas, es decir, la anisotropía celular también influye en el diferente

comportamiento térmico entre la plancha 1 y las restantes. Para ver esto de forma más clara, sin la influencia de la densidad heterogénea, podemos apreciar que este diferente comportamiento térmico entre la plancha 1 y las restantes también ocurre en las espumas fabricadas por el proceso de moldeo avanzado (figura 5.2.20), a pesar que dicho proceso produce espumas con densidad más homogénea (figura 5.2.6). Como este proceso tiene en común con el estándar el característico efecto pared, se confirma que el distinto comportamiento térmico de la plancha 1 estaría causado por la anisotropía celular originada por el nombrado efecto pared.

Con las técnicas de TMA se ha podido deducir la orientación preferencial de la celda en la espuma y además se ha podido explicar el comportamiento térmico observado en la figura 5.2.12. En la figura 5.3.6 se propone el mecanismo de evolución de la celda con la temperatura que explicaría todos estos fenómenos.

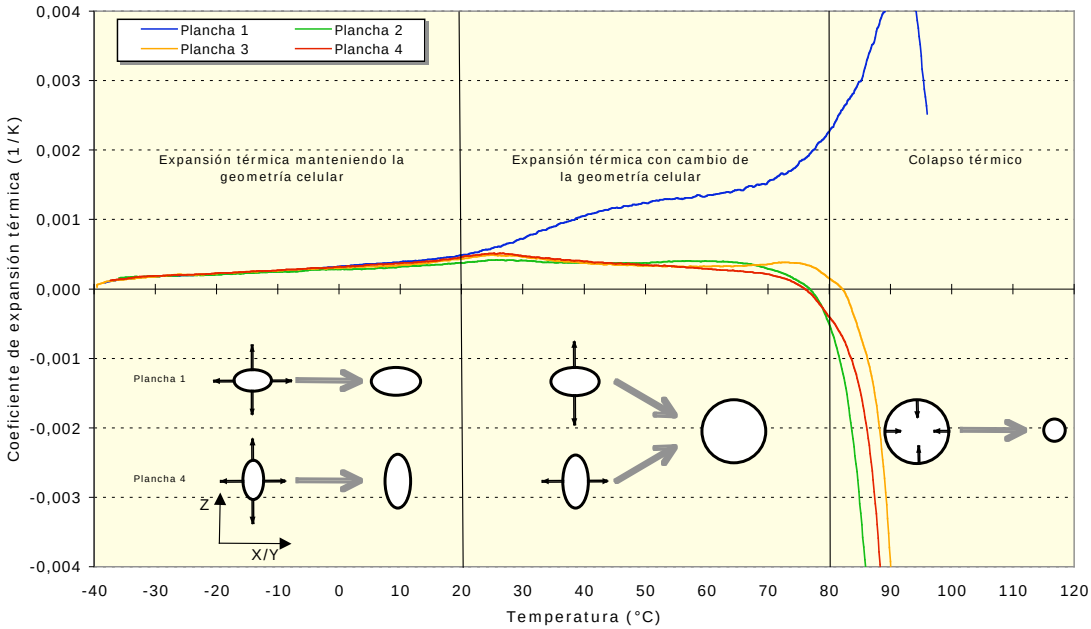


Figura 5.3.6. Coeficiente de expansión térmica en la dirección Z de las planchas 1 a 4 del PE 30 ANZ en función de la temperatura y representación de la evolución de las celdas con la temperatura, de las planchas 1 y 4

Este mecanismo explicaría el motivo de la deformación de la muestra tras el ensayo de TMA [González-Peña (2006)] que se aprecia en la fotografía de la figura 5.2.14, debido a que las celdas adquieren la geometría esférica, es decir se vuelven isótropas, cuando se supera los 80°C.

También explicaría la anisotropía térmica, es decir, que en una misma plancha los coeficientes de expansión térmica no son iguales en las tres coordenadas espaciales (figura 5.2.16). Así se puede inferir que el coeficiente de expansión térmica cerca del punto de fusión decrecerá con la temperatura cuando se mide en la dirección en la que la celda es más larga y crecerá cuando se mide en la dirección en la que la celda es más corta.

La elección del rango de temperatura de 20 a 80°C en la determinación del coeficiente de expansión (figura 5.2.13) ha sido motivada porque en dicho intervalo se produce el cambio de geometría celular.

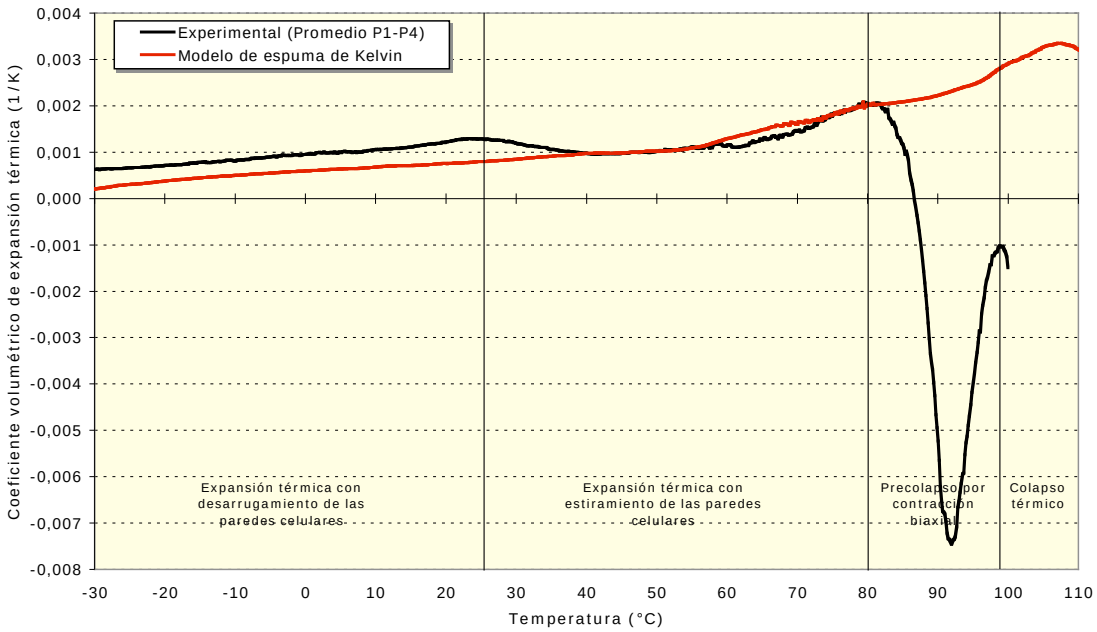


Figura 5.3.7. Coeficiente volumétrico de expansión térmica en función de la temperatura del promedio de las planchas 1 y 4 del PE 30 ANZ, comparado con el deducido suponiendo una espuma formada por células con forma de tetracaidecaedro (modelo de Kelvin). Se indican los mecanismos fundamentales que operan en cada rango de temperatura

En cuanto al coeficiente volumétrico, no debe de estar influenciado por la geometría celular y es de esperar que el comportamiento térmico en temperaturas cercanas a la zona de fusión del polímero presente un perfil parecido entre la plancha 1 y 4, como así se observa en la figura 5.2.16. En este caso, la diferencia cuantitativa entre la plancha 1 y 4 se puede atribuir a mecanismos relacionados con las arrugas en las paredes celulares [Almanza (2004)], [González-Peña (2006)], que justificaría también la

diferencia en el coeficiente volumétrico de expansión térmica existente entre el experimental y el calculado suponiendo que la estructura de la espuma se ajusta al modelo de Kelvin (figura 5.3.7).

La figura anterior se puede interpretar en los siguientes términos.

i. Hasta los 25°C, la curva experimental del coeficiente de expansión es paralela a la del modelo teórico. En ese tramo de temperaturas, el coeficiente de expansión experimental es mayor que el teórico, lo que puede deberse a que las paredes de las celdas no son planas, en contra de lo que supone dicho modelo. En consecuencia, la expansión térmica se produciría por un desarrugamiento de las paredes celulares y por tanto el módulo de Young de la estructura celular sería mucho menor que el correspondiente a una estructura celular de paredes planas. Como comentábamos anteriormente, la pequeña diferencia entre la plancha 1 y 4, observada en la figura 5.2.16, se puede deber a que las celdas de la 4 estén más arrugadas que las de la 1, como se puede intuir en las micrografías SEM de las figura 5.2.7 y 5.2.8. A modo de ejemplo, en la figura 5.3.8 se muestra un caso de celdas con paredes claramente arrugadas.

ii. Entre los 25 y 80°C, la expansión térmica se debería al estiramiento de las paredes celulares, estando en un buen acuerdo los resultados teóricos y experimentales. Un aumento de la resistencia de la estructura celular (debido a que esa temperatura las paredes de las celdas acaban de estirarse) da lugar a un máximo a 25°C en la curva del coeficiente de expansión.

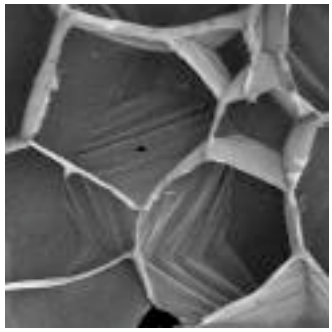


Figura 5.3.8. Ejemplo de celdas con paredes arrugadas

iii. A 80°C se observa una brusca caída en el coeficiente de expansión térmica de la espuma, que se podría interpretar por una brusca reducción del coeficiente de dilatación del polímero base. En el modelo teórico de Kelvin se utiliza para predecir la expansión de la espuma el coeficiente de dilatación de una plancha sólida de polietileno. Pero en el caso de la espuma, el polímero base que conforma la pared celular está biaxialmente orientado; por ello es posible que el coeficiente de dilatación sea diferente al de la plancha sólida que está fabricada en condiciones muy diferentes. Así, en el caso de temperaturas cercanas al punto de fusión del polietileno, la microestructura biaxialmente orienta trataría de recuperar su estado isótropo y por tanto se contraería en las direcciones de orientación biaxial, reduciendo el tamaño de las celdas. Esto provocaría ese precolapso de la espuma, con un mínimo en el coeficiente de expansión a los 92°C.

iv. Finalmente, a partir de los 100°C se produce el colapso térmico de la espuma porque las paredes celulares no son capaces de retener el gas interno.

Conviene destacar que al realizar tanteos con las variables de las ecuaciones del modelo teórico utilizado, se vio que tanto la presión celular como la densidad de la espuma apenas modifican los datos del coeficiente de expansión térmico. Es decir, estos factores influirían poco en el comportamiento térmico directamente. En cambio estos factores sí que parecen condicionar la formación de celdas arrugadas, que a su vez influyen en el comportamiento térmico.

5.3.5. Anisotropía cristalina heterogénea

En el polietileno, como polímero semicristalino que es, coexisten una fracción cristalina y otra amorfa. La fase cristalina, como hemos visto en anteriores capítulos, es del orden de 48%, cuya ordenación molecular se esquematiza en la figura 5.3.9 [Saja (2005)].

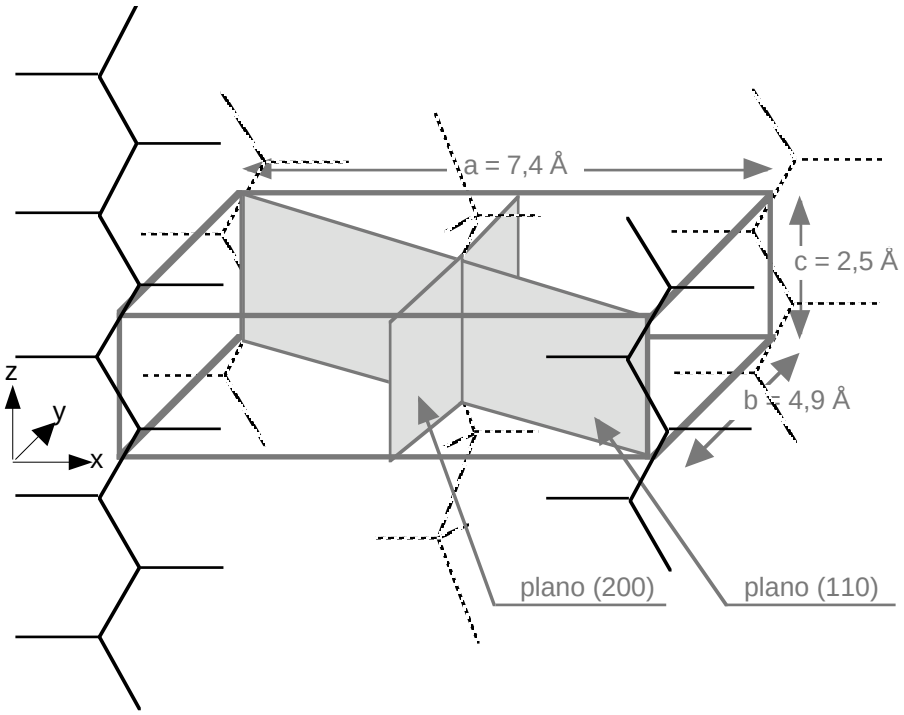


Figura 5.3.9. Organización periódica del PE ortorrómbico, definición de la celdilla unidad ortorrómbica y sus planos característicos

Como se ha reseñado anteriormente, el valor isótropo para el cociente estudiado I(110)/I(200) es de 3,2. Así, en los casos que el cociente sea mayor de ese valor, se puede considerar que la orientación cristalina preferencial de los planos (200) será paralela a la radiación incidente; por el contrario, si el cociente es menor, la orientación cristalina preferencial se sus planos (200) será perpendicular a la radiación incidente.

Siguiendo este razonamiento y en base a la figura 5.2.22 podemos inferir lo siguiente:

i. En la dirección ancho del bloque o eje X no se aprecia una anisotropía cristalina significativa.

ii. En la dirección largo del bloque o eje Y existe una pequeña anisotropía cristalina donde predomina la orientación de los planos cristalinos (200) paralelos al eje Y de bloque.

iii. En la dirección alto del bloque o eje Z existe una mayor anisotropía cristalina donde predomina la orientación de los planos cristalinos (200) perpendiculares al eje Z del bloque.

iv. La anisotropía a lo largo del eje Z crece en las planchas centrales.

En síntesis, la anisotropía observada por difracción de rayos X presenta, una vez más, una tendencia parabólica a lo largo del espesor del bloque.

Esto no puede deberse a la orientación del polímero durante la etapa de mezclado cuando la masa plástica es laminada en el cilindro mezclador. Tampoco puede ser por la orientación del material originada en la prensa de fase 1, que sería debida a la fuerte compresión de las preformas en el eje Z y en consecuencia del estiramiento en los dos ejes X e Y. Todo esto no es el origen de la anisotropía cristalina observada en la espuma porque ésta desaparecería por el calentamiento durante la espumación que "borra" la historia térmica existente en las preformas o lo que es lo mismo, la orientación preferencial que se pudo producir durante esas etapas previas. Esta es la razón de que en las espumas fabricadas mediante el proceso de autoclave no se observa anisotropía cristalina [Almanza (2000)], proceso que orienta aún más el polímero en su etapa de mezclado debido a que se hace mediante extrusión.

La causa de la anisotropía cristalina observada se correlaciona con la anisotropía de la estructura celular. Ya hemos visto en el capítulo 2 que la expansión del material fabricado mediante el proceso de autoclave ocurre por igual en las tres direcciones, cosa que no sucede en las espumas fabricadas por el proceso de moldeo por compresión.

En ambos procesos de fabricación, las tensiones biaxiales generadas en las paredes de las celdas durante la espumación origina una dirección preferencial de orientación de las cadenas moleculares [Rodríguez-Pérez (2005a)]. Pero cuando se observa la espuma como un todo, estas orientaciones no se perciben en el caso de que las celdas sean esféricas (espumas fabricadas mediante el proceso de autoclave) porque la radiación incide en todas las direcciones de las paredes celulares por igual. Por el contrario, en las espumas objeto del presente estudio (espumas fabricadas mediante moldeo por compresión), se observa anisotropía cristalina por el efecto geométrico de la celdas (celdas anisótropas), ya que la radiación no incide por igual en todas las direcciones de las paredes celulares. Además como la anisotropía celular varía en las diferentes planchas, la anisotropía cristalina observada también lo hace.

5.3.6. Tensiones internas

Finalmente y como colofón de las heterogeneidades, quedaría explicar los mecanismos que producen las tensiones internas observadas en la figura 5.2.1.

Las tensiones internas no parece que estén producidas por la heterogeneidad de la densidad, como demuestra el hecho que bloques fabricados mediante el proceso de moldeo avanzado, con una mayor homogeneidad en la densidad, experimentan incluso mayores tensiones que las del proceso de moldeo estándar (figura 5.3.10).

Sería lógico pensar que el encogimiento de las planchas centrales se produce debido a la menor densidad con respecto a las planchas externas y que tras el rebanado tendería a reducirse esa diferencia de densidad. Sin embargo como hemos dicho antes, bloques con mayor homogeneidad en la densidad (moldeo avanzado) experimentan una mayor variación dimensional.

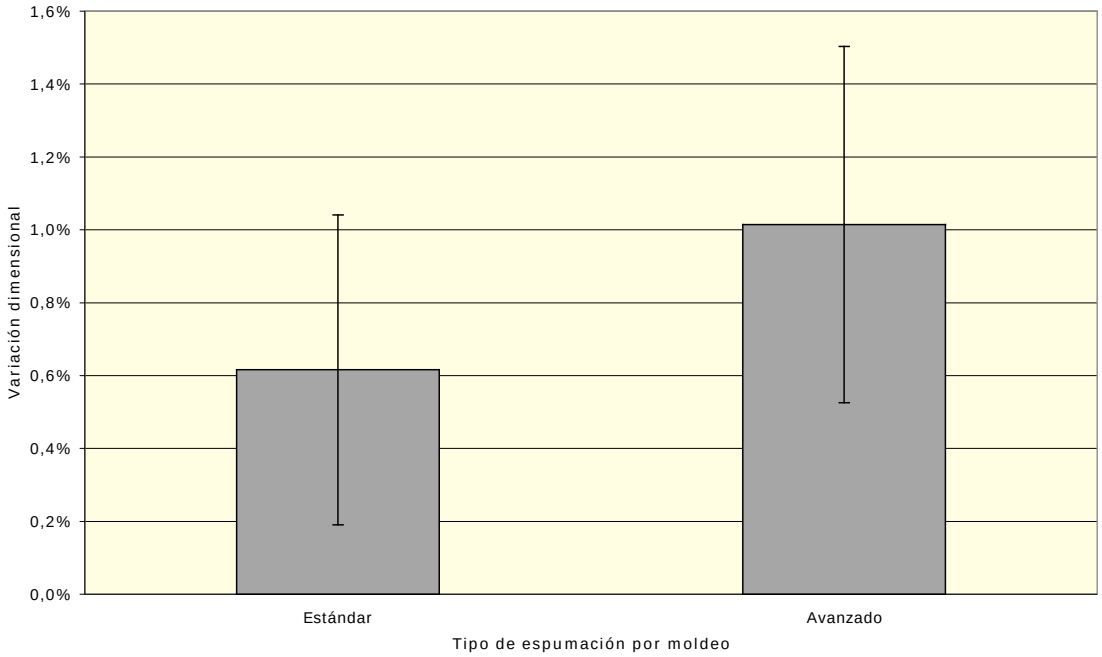


Figura 5.3.10. Variación dimensional de bloques fabricados por moldeo estándar y moldeo avanzado

Por otro lado la anisotropía celular tampoco justificaría las tensiones internas, ya que al rebanar las planchas se observa un cambio de volumen difícilmente explicable por una geometría anisótropa. Es decir, si las variaciones dimensionales producidas al rebanar el bloque se debieran únicamente a que las celdas tienden a la isotropía, estas

variaciones serían de dilatación en la dirección Z y de encogimiento en las direcciones X e Y cuando se trata de la plancha 1, lo contrario para la plancha 4, cosa que no ocurre. Ademas la variación volumétrica sería nula, que tampoco ocurre.

No obstante, la anisotropía celular sí explicaría que estas variaciones volumétricas no sean isótropas, como se observa en la figura 5.2.1, en la que el valor absoluto tanto de dilatación como de encogimiento, es mayor en la dirección Z que en ambas direcciones X e Y.

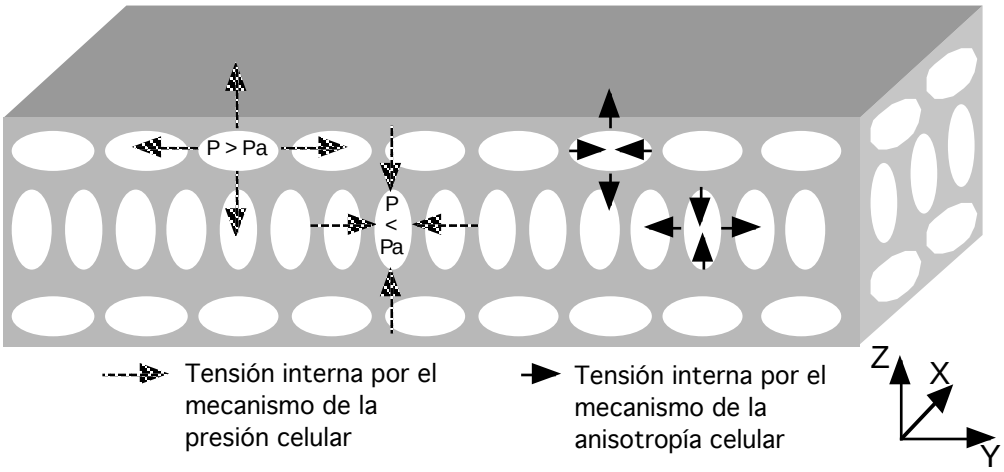


Figura 5.3.11. Esquema de bloque mostrando los dos mecanismos que producen tensiones internas. P es la presión celular y Pa es la presión atmosférica

Como los fenómenos estudiados hasta ahora no explican completamente las tensiones internas, debe de haber algún otro que lo justifique, que en nuestra opinión es la presión celular. La explicación se introduce en la figura 5.3.11 mediante dos mecanismos.

i. El primer mecanismo origina una variación volumétrica debido a que las planchas centrales experimentan una contracción, mientras que las externas experimentan una dilatación. Este mecanismo por su relevancia merece un capítulo aparte que se estudiará más adelante; podemos adelantar que estas variaciones volumétricas se deben a que las celdas de las planchas centrales experimentan un déficit de presión de la fase gaseosa mayor que el de las planchas externas.

ii. El segundo mecanismo, de menor intensidad, es el explicado previamente y que se debe a la anisotropía celular, que justificaría que las variaciones dimensionales sean anisótropas.

5.4. Conclusiones

Como resumen final se ha construido un esquema de bloques que correlaciona la relación de mecanismos que explican las causas de las heterogeneidades y anisotropías detectadas en nuestras experiencias (figura 5.4.1).

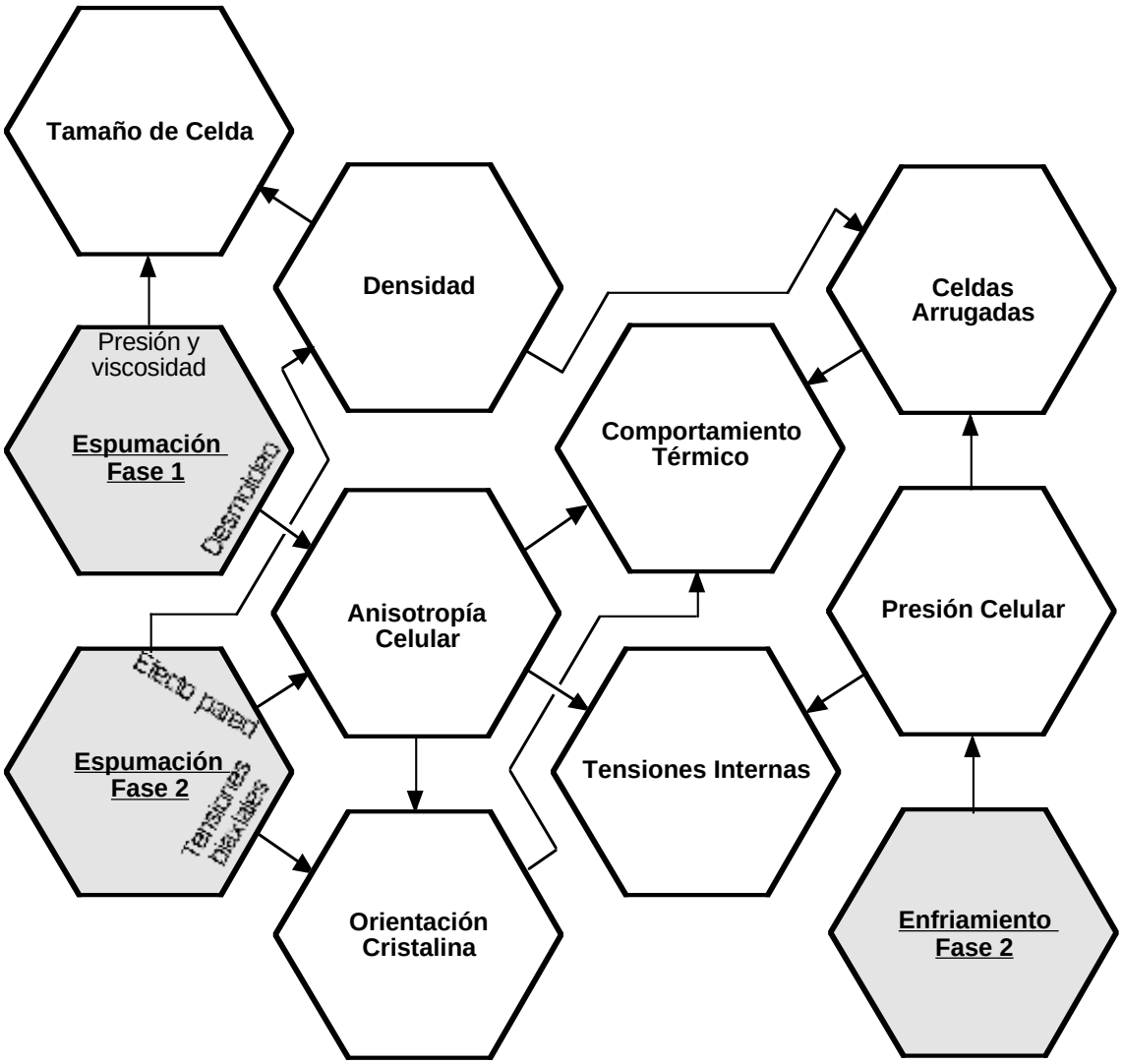


Figura 5.4.1. Diagrama causa/efecto de las heterogeneidades y anisotropía de las espumas de poliolefina reticulada fabricadas por moldeo por compresión

Así por ejemplo, en el diagrama de bloques podemos ver que la anisotropía celular se origina en la preespuma durante el desmoldeo de fase 1 y por el efecto pared en el molde de fase 2. A su vez es causa o influye en el comportamiento térmico, en las tensiones internas y en la orientación cristalina. Es interesante apreciar que la anisotropía celular es el comportamiento que más efectos provoca, así como el comportamiento térmico es el que más causas tiene.

Capítulo 6.

Minimización de las heterogeneidades y anisotropías

Índice

6.1. Introducción

6.2. Parámetros de proceso

6.3. Toma de muestras

6.4. Influencia de los parámetros de Fase 2: tiempo de espumación y tiempo de enfriamiento

6.4.1. Densidad

6.4.2. Coeficiente de expansión térmica

6.4.3. Tamaño y anisotropía de las celdas

6.4.4. Tensiones internas

6.4.5. Discusión

6.5. Influencia de la formulación: concentración de óxido de zinc

6.5.1. Densidad

6.5.2. Coeficiente de expansión térmica

6.5.3. Tensiones internas

6.5.4. Discusión

6.6. Influencia de las condiciones de almacenamiento

6.6.1. Densidad

6.6.2. Coeficiente de expansión térmica

6.6.3. Tensiones internas

6.6.4. Discusión

6.7. Influencia de una tercera fase de prensas

6.7.1. Densidad

6.7.2. Coeficiente de expansión térmica

6.7.3. Tensiones internas

6.7.4. Discusión

6.8. Influencia de las condiciones ambientales

6.9. Influencia de la temperatura de espumación en Fase 2

6.10. Influencia de la velocidad de enfriamiento en Fase 2

6.11. Conclusiones

6.1. Introducción

En el capítulo anterior describimos una serie de heterogeneidades y anisotropías de espumas de poliolefina reticulada, fabricadas por un proceso de moldeo por compresión en dos fases. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el proyecto de investigación **“Influencia de los Parámetros de Proceso en la Estructura y Propiedades de Espumas Fabricadas en un Proceso de Moldeo por Compresión”** cuyo objetivo fue evaluar el efecto de varios parámetros de proceso en la heterogeneidad y anisotropía de las espumas.

Para ello, primeramente, se analizaron por separado siete factores importantes, controlables durante el proceso de fabricación de estas espumas para ver su influencia sobre la calidad de la espuma. La calidad de la espuma se mide en términos de los parámetros que determinan la heterogeneidad y anisotropía y que fueron descritos en la tabla 5.1.1. La cuantificación de la heterogeneidad se hará por comparación de las propiedades de las planchas externas con las centrales. Para la de la anisotropía, se hará comparando esas propiedades en diferentes direcciones para un mismo material.

Finalmente, se analizará las vías sencillas que permiten optimizar la calidad a partir de los parámetros de proceso. Las heterogeneidades fundamentales que se pretendían optimizar, para garantizar una buena calidad en las espumas, eran las tensiones internas y la densidad. Las relacionadas con la estructura celular, comportamiento térmico y orientación de cristales, se optimizarían en la medida en que pudieran influir en las dos citadas como fundamentales.

6.2. Parámetros de proceso

Con objeto de analizar la influencia de cada parámetro por separado en la heterogeneidad de la espuma, de cada uno de ellos se eligen diversas situaciones representativas de valores, incluyendo los estándares. La tabla 6.2.1 adelanta los cinco parámetro analizados, cuyos detalles se explican posteriormente.

Parámetro		Nivel		Valor	Código de la muestra	Técnicas experimentales
Fase 2	**Tiempo de espumación**	Tiempo Estándar (min)		65	1.3.1	Densidad SEM TMA Variación dimensional
		Tiempo Largo (min)		85	1.3.2	
		Tiempo Corto (min)		50	1.3.3	
	Tiempo de enfriamiento	Tiempo Estándar (min)		45	2.3.1	
		Tiempo Largo (min)		65	2.3.2	
		Tiempo Corto (min)		35	2.3.3	
Concentración de ZnO		Concentración Estándar (phr)		0,062	3.3.1	Densidad TMA Variación dimensional
		Concentración Alta (phr)		0,074	3.3.2	
		Concentración Baja (phr)		0,050	3.3.3	
Condiciones de almacenamiento		Estándar	Preapilado (min)	90	E	
			Apilado TA (h)	60		
			Curado a 65°C (h)	–		
			Enfriamiento TA (h)	–		
		Sin preapilado	Preapilado (min)	0	SP = F3-0	
			Apilado TA (h)	60		
			Curado a 65°C (h)	–		
			Enfriamiento TA (h)	–		
		Con curado	Preapilado (min)	0	CC	
			Apilado TA (h)	4		
			Curado a 65°C (h)	48		
			Enfriamiento TA (h)	60		
		Preapilado con curado	Preapilado (min)	90	PCC	
			Apilado TA (h)	4		
			Curado a 65°C (h)	48		
			Enfriamiento TA (h)	60		
Fase 3		Sin fase 3	Temperatura Fase 3 (°C)	–	F3-0 = SP	
			Tiempo Fase 3 (min)	–		
			Preapilado (min)	0		
		Con fase 3	Temperatura Fase 3 (°C)	100	F3-100	
			Tiempo Fase 3 (min)	20		
			Preapilado (min)	0		
		Con fase 3	Temperatura Fase 3 (°C)	85	F3-85	
			Tiempo Fase 3 (min)	20		
			Preapilado (min)	90		
Condiciones ambientales		Meses del año			–	Variación dimensional
Temperatura de espumación en Fase 2		Antes de subir 2°C			–	
		Después de subir 2°C			–	
Velocidad de enfriamiento en Fase 2		Enfriamiento estándar (°C/min)		5	STD	
		Enfriamiento lento (°C/min)		0,25	ESL	

Tabla 6.2.1. Parámetros estudiados para la optimización de la heterogeneidad de espumas de poliolefina producidas según proceso de moldeo por compresión en dos fases

6.3. Toma de muestras

El material elegido es la referencia PE 30 ANZ A. Como técnicas de caracterización para el estudio de los parámetros se han utilizado las indicadas en la tabla 6.2.1.

Como se ha indicado en apartados anteriores, las combinaciones en el rebanado son numerosas, pero nos ajustaremos a 7 planchas de 12 mm de espesor (figura 6.3.1). El motivo de estas elección es que se trata de un espesor que se maneja bien para el tipo de pruebas a realizar, es muy utilizado en muchas aplicaciones industriales y aporta un aprovechamiento máximo del bloque con un espesor mínimo de las pieles de moldeo (desechables). Además un número impar de planchas permite analizar el centro de bloque.

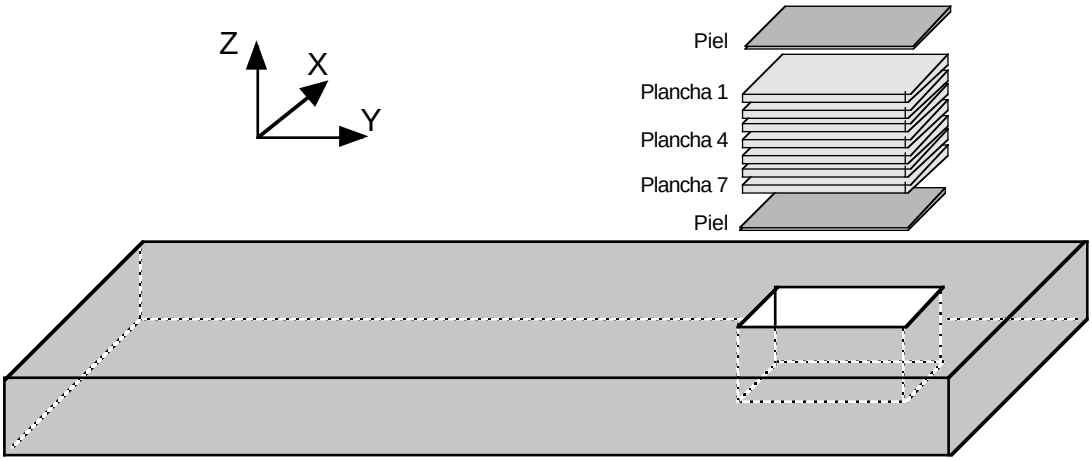


Figura 6.3.1 Esquema de la toma de muestras en el bloque

El tamaño de las muestras será de DIN A4, donde la dirección larga de las muestras, que identificaremos como dirección Y, corresponden con la dirección larga del bloque; la dirección corta en las muestras, dirección perpendicular a la citada previamente, la identificaremos como dirección X, siendo la dirección Z la del espesor.

Se analizaron las planchas 1 y 4. Los ensayos realizados tienen las siguientes particularidades:

- **Medición de la densidad**. Para cada una de las planchas se cortaron 3 muestras con geometría cilíndrica de 14 mm de diámetro y espesor igual al de la plancha. El método utilizado para medir la densidad es el de doble pesada (ver apartado 4.7) utilizando la expresión (4.7.1). Los valores de densidad recogidos se corresponden con el valor promedio de esas tres mediciones y su desviación estándar. Se determina el valor promedio de densidad y el tanto por ciento de diferencia de densidad de las planchas 1 y 4 de cada uno de los bloques de espuma a través de las expresiones (4.7.3) y (4.7.4) respectivamente.
- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**. De acuerdo con el desarrollo indicado en el apartado 4.5.
- **Análisis termomecánico (TMA)**. Para cada una de las planchas se cortaron 2 muestras con geometría cilíndrica de 11 mm de diámetro y espesor igual al de la plancha. A partir de estas curvas se determinó el coeficiente de expansión térmica (α) para cada temperatura utilizando la relación (4.8.1.1). El coeficiente de expansión térmica para el rango de temperatura 20 y 80°C se obtienen mediante la relación (4.8.1.2). Finalmente y para estimar la heterogeneidad de los bloques, se analizó la diferencia entre los valores de planchas 1 y 4 definidos en la relación (4.8.1.3).

6.4. Influencia de los parámetros de Fase 2: tiempo de espumación y tiempo de enfriamiento

Como se ha visto en la figura 5.4.1, la espumación en fase 2 es origen de la mayoría de las heterogeneidades y anisotropía analizadas, por eso se afronta en un primer examen dos de su parámetros fundamentales, el tiempo de espumación y el tiempo de enfriamiento. Más adelante se estudiará otros parámetros relacionados con esta etapa del proceso.

6.4.1. Densidad

Se ha determinado la densidad de las planchas 1 y 4 de los bloques de espuma codificadas como 131, 132. y 133 por un lado y de las planchas de los bloques de espuma codificadas como 231, 232 y 233 por otro. Los resultados se ilustran en las tablas A.1 y A.2 del apéndice A.

Estos resultados experimentales obtenidos se representan gráficamente en función del tiempo de espumación en fase 2 (figura 6.4.1) y en función del tiempo de enfriamiento en fase 2 (figura 6.4.2).

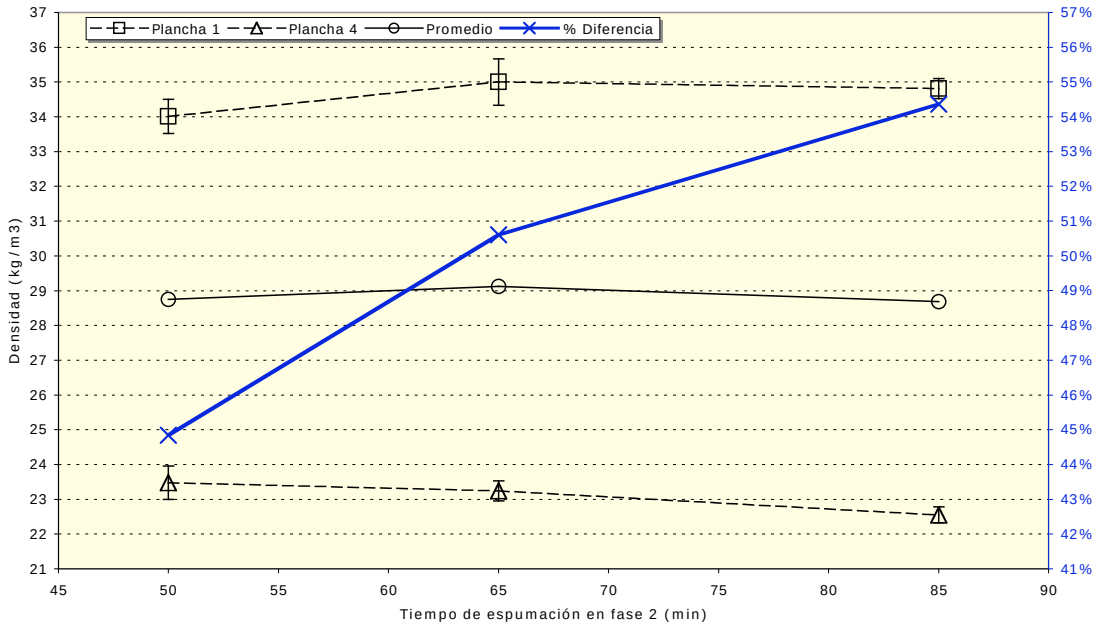


Figura 6.4.1. Densidad, promedio de densidad y diferencia porcentual de densidad de las planchas 1 y 4 en función del tiempo de espumación en fase 2

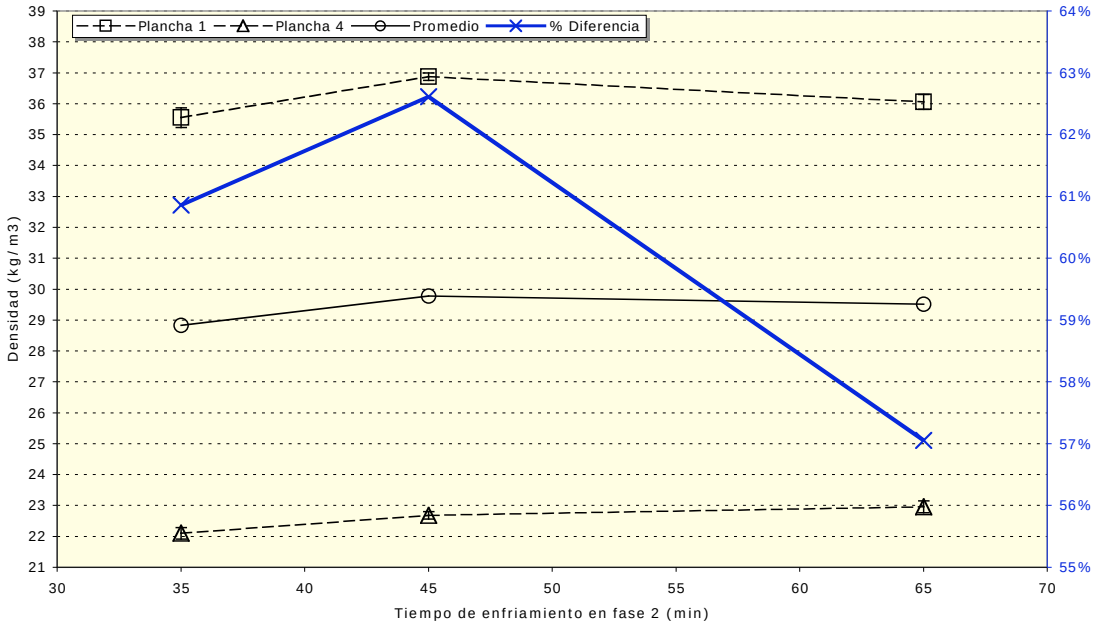


Figura 6.4.2. Densidad, promedio de densidad y % de diferencia de densidad de las planchas 1 y 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

De los resultados mostrados en las figura 6.4.1 y 6.4.2 se puede hacer el siguiente resumen:

i. Como era de esperar y como se está confirmando a lo largo del presente estudio, en todos los bloques analizados la plancha 1 es más densa que la 4.

ii. La densidad de la plancha 1 parece crecer ligeramente con el tiempo de espumación en fase 2 y la de la plancha 4 decrece en función de este mismo parámetro. Este hecho justifica el que la diferencia porcentual entre las densidades de las planchas 1 y 4 se incremente ligeramente con el tiempo de espumación en fase 2.

iii. No se observa tendencia alguna en la densidad de la plancha 1 y tampoco en la plancha 4, así como en su diferencia, en función del tiempo de enfriamiento en fase 2.

iv. La densidad promedio no presenta una tendencia definida ni en función del tiempo de espumación en fase 2 ni en términos del tiempo de enfriamiento en fase 2.

6.4.2. Coeficiente de expansión térmica

Los resultados de espesor en función de la temperatura, de las planchas 1 y 4, se muestran en la figura A.1 (apéndice) para los bloques de espuma codificados como 131, 132 y 133 y en la figura A.2 (apéndice) para los 231, 232, 233.

Los resultados correspondientes a los coeficientes de expansión térmica se ilustran en las figuras 6.4.3 y 6.4.4.

Las medidas del coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura de 20 a 80°C y la diferencia entre la plancha 1 y 4 se representan en las figuras 6.4.5 y 6.4.6.

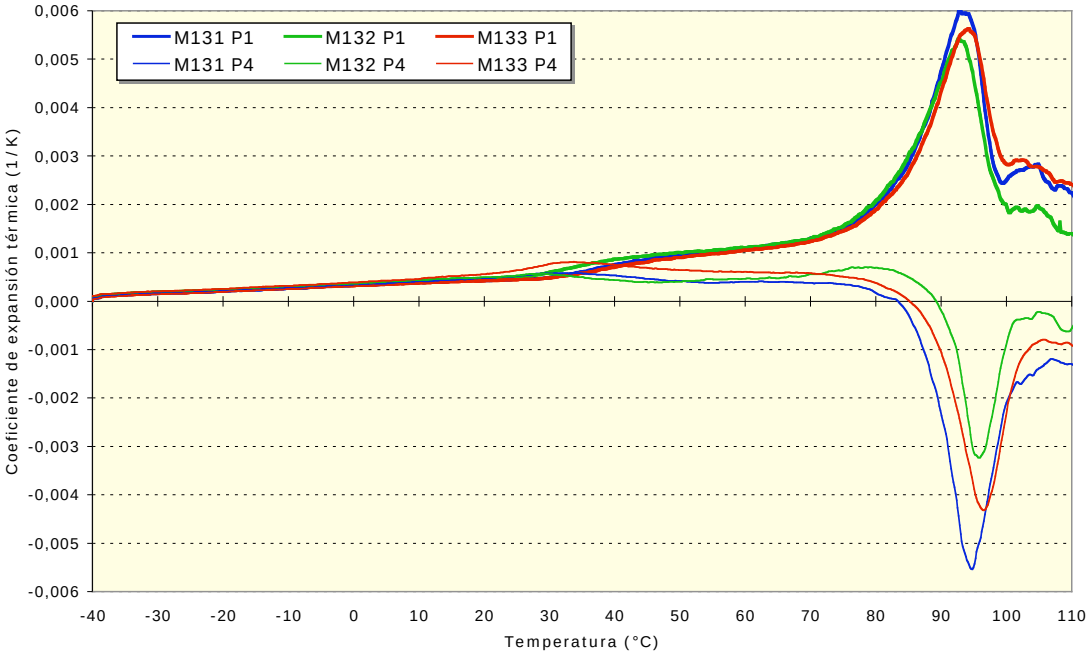


Figura 6.4.3. Coeficiente de expansión térmica de las planchas 1 y 4 en función de la temperatura para las muestras codificadas como 131, 132 y 133

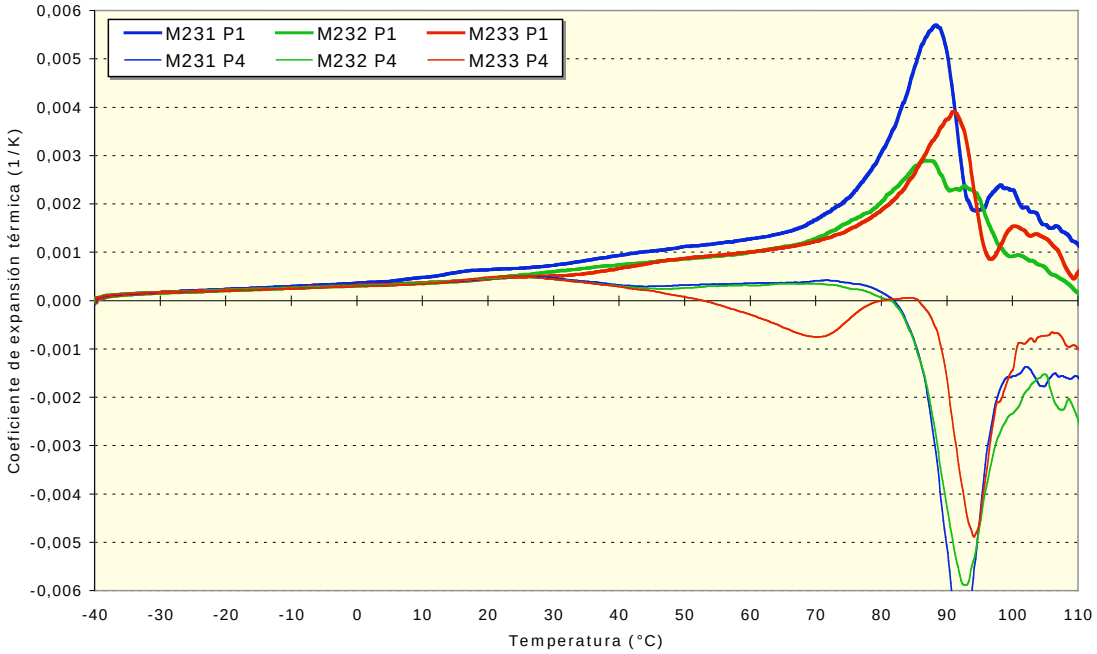


Figura 6.4.4. Coeficiente de expansión térmica de las planchas 1 y 4 en función de la temperatura para las muestras codificadas como 231, 232 y 233

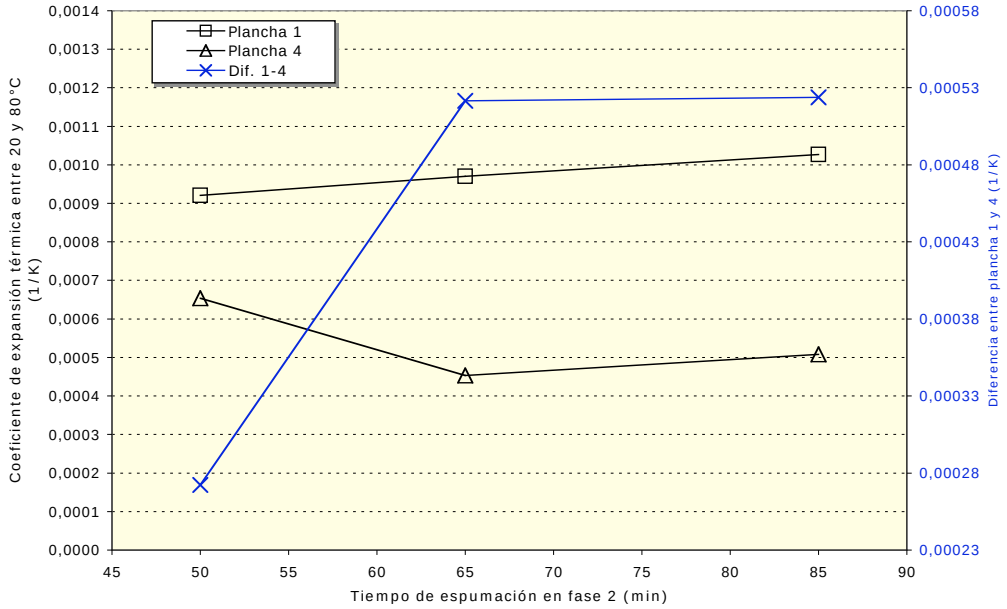


Figura 6.4.5. Valores del coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura de 20 - 80ºC y diferencia entre plancha 1 y 4 en función del tiempo de espumación en fase 2

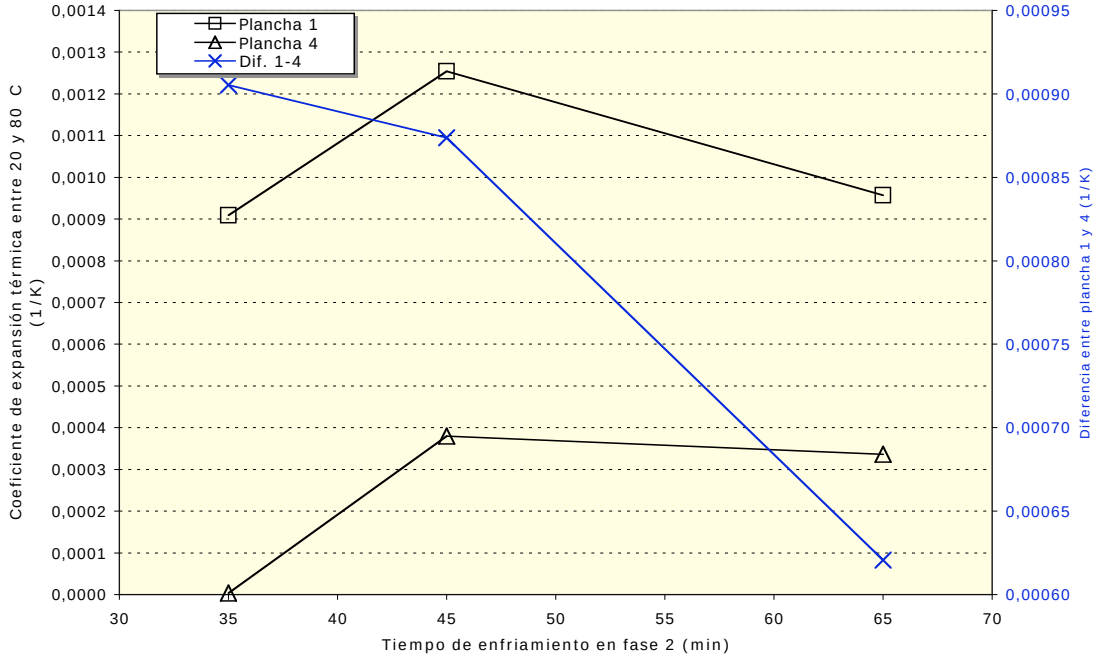


Figura 6.4.6. Valores del coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura de 20 - 80ºC y diferencia entre plancha 1 y 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

A la vista de las figuras previas se pueden establecer las siguientes conclusiones:

i. Es obvio que existe una clara diferencia en el comportamiento de las planchas 1 y 4. Esto se observa claramente en la zona de la fusión, en la que las planchas 1 presentan un pico con valores positivos en el coeficiente de expansión térmica, mientras que las planchas 4 presentan también dicho pico pero con valores negativos.

ii. Conviene hacer notar que la muestra 4 de la plancha 133 presenta un comportamiento distinto al del resto de muestras de planchas 4, con una caída rápida del coeficiente de expansión a aproximadamente 70ºC.

iii. En cuanto a la influencia del tiempo de espumación en fase 2 se observa que el coeficiente de expansión entre 20 y 80°C, para las planchas 1, se incrementa ligeramente conforme lo hace el tiempo de espumación en fase 2. Sin embargo para las planchas 4 decrece con este mismo parámetro. Como consecuencia de estos dos hechos, la diferencia entre el coeficiente de muestras 1 y 4 se incrementa con el tiempo de espumación.

iv. En cuanto a la influencia del tiempo de enfriamiento en fase 2 se observa que el coeficiente de expansión entre 20 y 80°C, tanto para las planchas 1 como para la plancha 4, no tiene una tendencia clara. Pero la diferencia entre planchas 1 y 4 decrece con el tiempo de enfriamiento en fase 2.

6.4.3. Tamaño y anisotropía de las celdas

En el apéndice A se presentan micrografías características de cada una de las muestras bajo estudio (figuras A.3 a A.14 en apéndices). De estas micrografías se determinan los resultados numéricos para los tamaños promedio de celda en las direcciones X, Y y Z en función del tiempo de espumación en fase 2 y en función del tiempo de enfriamiento en fase 2 (figuras A.15 a A.20 en apéndices). De esas figuras se extraen las que representan el tamaño promedio en las tres direcciones (figuras 6.4.7 y 6.4.8).

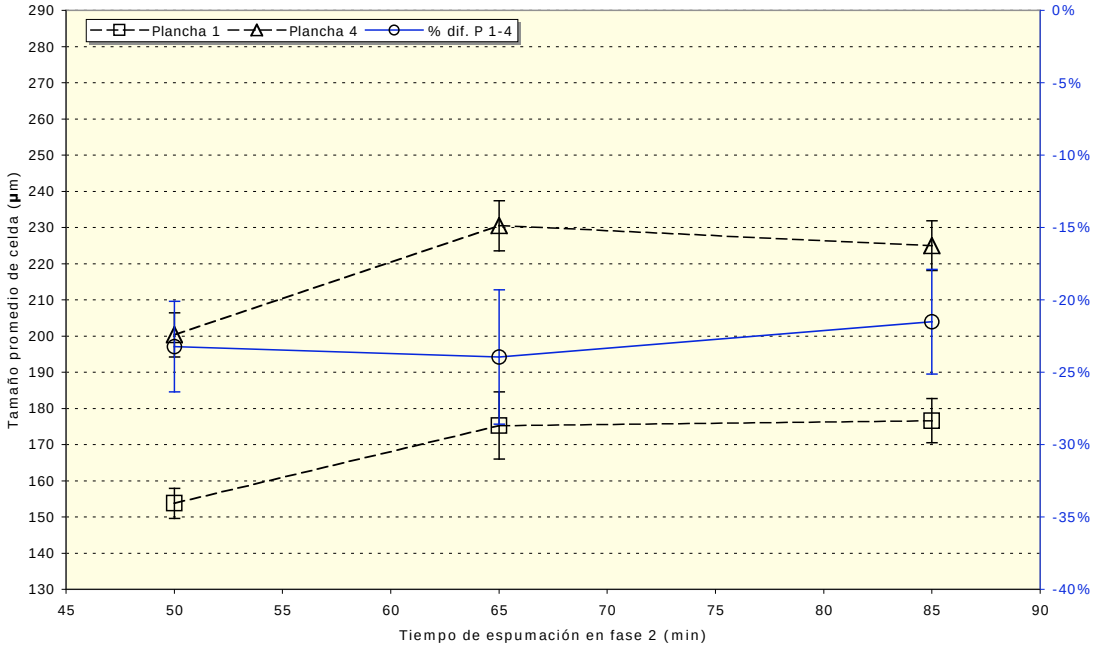


Figura 6.4.7. Tamaño promedio de celda de la plancha 1 y de la planchas 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de espumación en fase 2

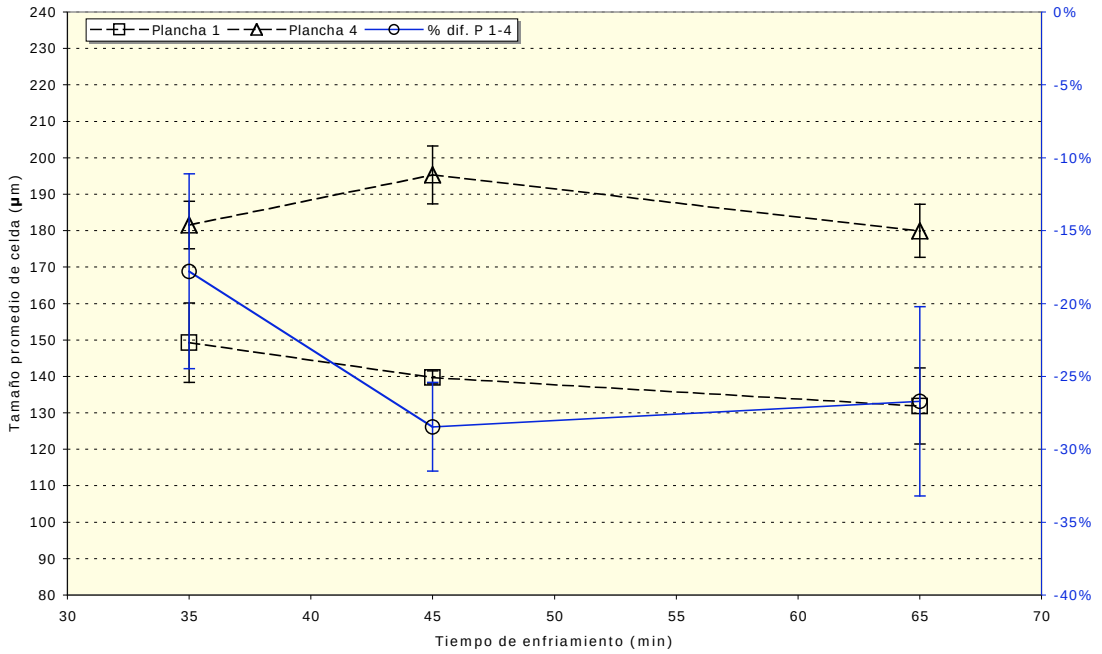


Figura 6.4.8. Tamaño promedio de celda de la plancha 1 y de la plancha 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

En las figuras A.21 a A.26 (apéndice) se resumen dichos resultados para los coeficientes de anisotropía, seleccionando los asociado a los ejes Y+X/Z (ecuación 4.5.2.4), en las figuras 6.4.9 y 6.4.10.

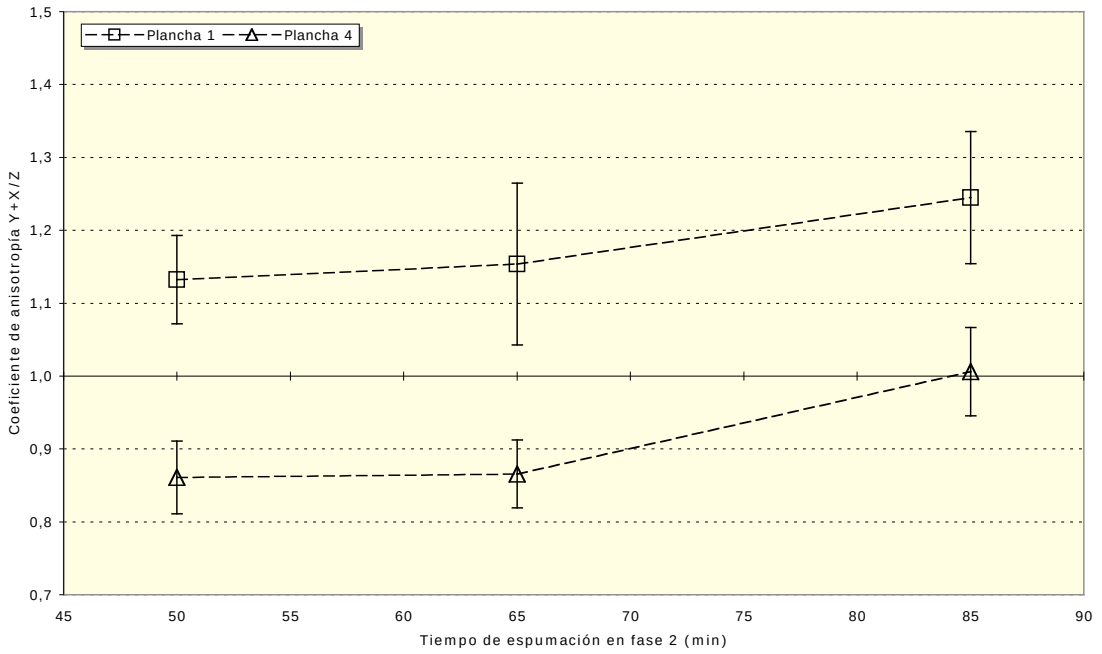


Figura 6.4.9. Coeficiente de anisotropía Y+X/Z de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de espumación en fase 2

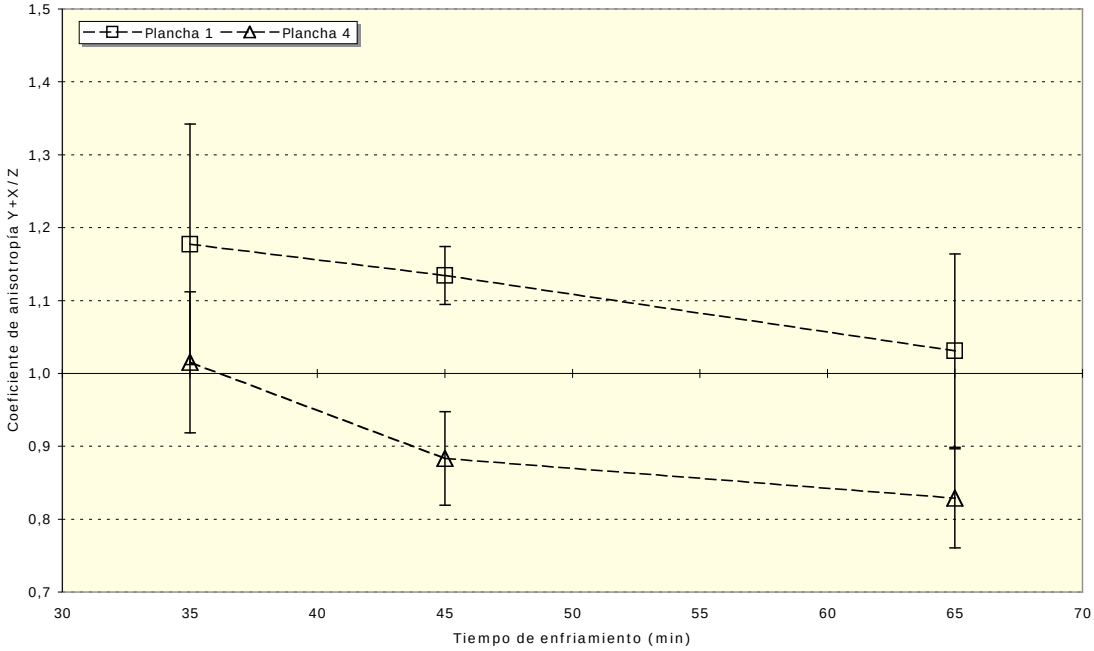


Figura 6.4.10. Coeficiente de anisotropía Y+X/Z de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

Las conclusiones que se pueden extraer de estos resultados son:

i. El tamaño promedio de celda para cualquier dirección es mayor en las panchas 4 que en las planchas 1, tal y como se había visto en el capítulo 5.

   $\Phi_{P4} > \Phi_{P1}$

ii. El tanto por ciento de diferencia entre planchas 1 y 4 (heterogeneidad en el tamaño de celda) no presenta tendencia clara con el tiempo de espumación ni con el tiempo de enfriamiento.

iii. En la dirección Y+X/Z existe una tendencia a un coeficiente de anisotropía superior a 1 para las planchas 1 e inferior a 1 para las planchas 4, como ya se sabía.

   ΔN_{P1} (Y+X/Z) > 1

   ΔN_{P4} (Y+X/Z) < 1

iv. Sin embargo es destacable que existen algunas excepciones a ese comportamiento de tipo general, como son los casos del tiempo de espumación de 85 minutos, donde el coeficiente de la plancha 4 es ligeramente mayor de 1 y del tiempo de enfriamiento de 35 minutos donde el coeficiente de la plancha 1 es ligeramente menor de 1.

v. Se aprecia una clara evolución del coeficiente de anisotropía celular de las planchas 1 y 4 que crece con el tiempo de espumación.

vi. También se aprecia una clara evolución del coeficiente de anisotropía con el tiempo de enfriamiento, pero en este caso decrece con este parámetro.

6.4.4. Tensiones internas

En las figuras 6.4.11 y 6.4.12 se recogen los resultados de las variaciones dimensionales en función del tiempo de espumación y tiempo de enfriamiento, respectivamente, en fase 2.

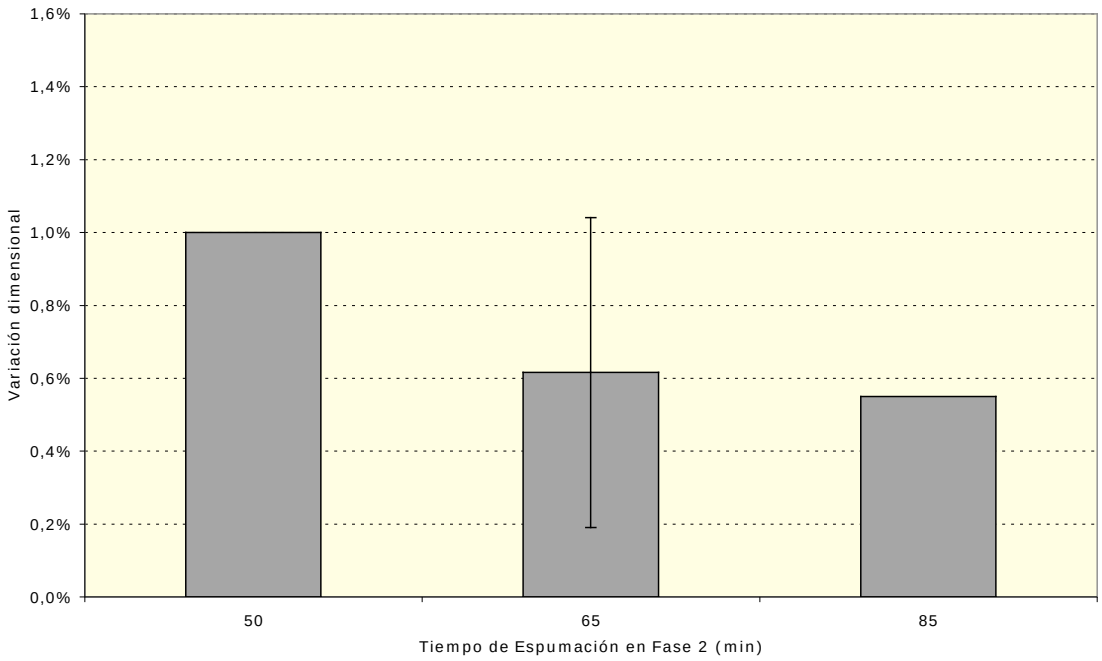


Figura 6.4.11. Variación dimensional en función del tiempo de espumación en fase 2

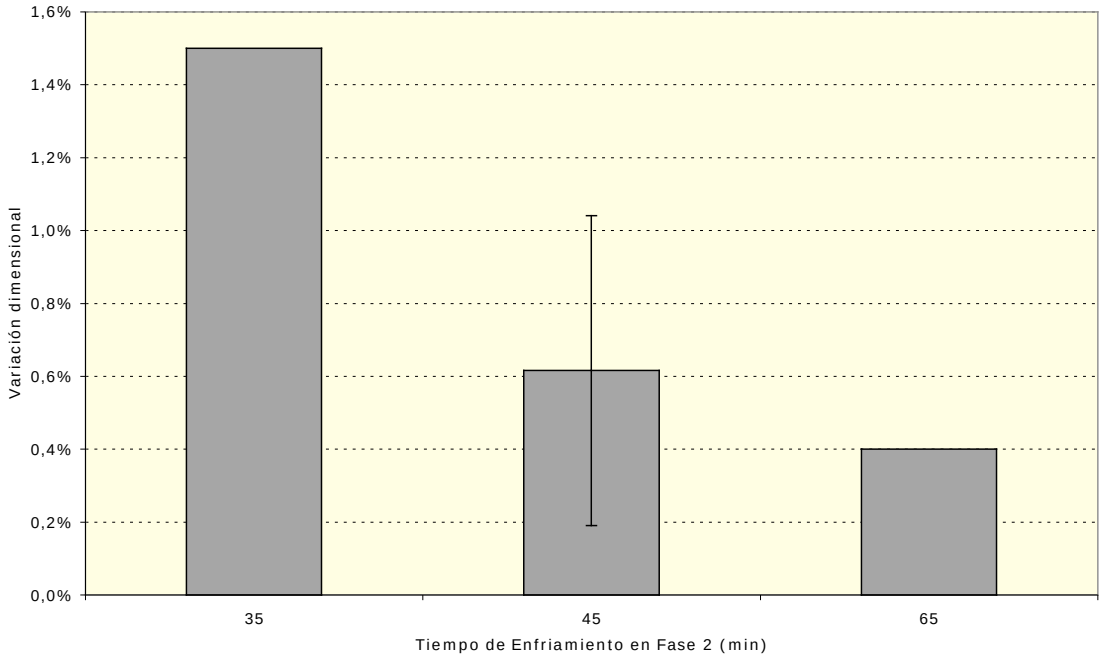


Figura 6.4.12. Variación dimensional en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

De estas figuras se aprecia que las tensiones internas decrecen tanto con el tiempo de espumación como con el tiempo de enfriamiento.

6.4.5. Discusión

El tiempo de espumación y de enfriamiento de fase 2 son dos parámetros básicos que tienen como objeto que el material expanda hasta llenar todo el volumen del molde de fase 2 adquiriendo su forma, para después enfriar el material lo suficiente para que sea estable cuando se su abre el molde para su extracción.

El tiempo de espumación en fase 2 se define como el tiempo transcurrido desde que se introducen los preespumados en la prensa de fase 2 hasta que se inicia el ciclo de enfriamiento. Este tiempo tiene dos etapas, como se ha dicho anteriormente (ver apartado 5.3.1): tiempo de llenado y tiempo de sobrellenado. Cuando aumentamos el tiempo de espumación en fase 2, lo que estamos haciendo es aumentar el tiempo de sobrellenado y en consecuencia el efecto pared es más acusado. Este es el motivo que hace que la heterogeneidad de la densidad crezca con el tiempo de espumación en fase 2 (figura 6.4.1).

El tiempo de enfriamiento se define como el tiempo que transcurre desde que empieza el ciclo de enfriamiento de las prensas de fase 2 hasta que se abren éstas para la extracción de los bloques. El tiempo de enfriamiento afecta principalmente a la temperatura del interior del bloque en el momento que se extrae de la prensa. Si el tiempo es demasiado corto, es decir si el interior del bloque está demasiado caliente, se produce un abombamiento del bloque. Dependiendo del sistema de enfriamiento, si se trata de un circuito de agua o de aceite, la eficacia es muy diferente por lo que el tiempo de enfriamiento debe de serlo también.

La figura 6.4.13 muestra la evolución de la temperatura de un bloque PE 30 ANZ A dentro de la prensa de fase 2 durante la espumación y el enfriamiento.

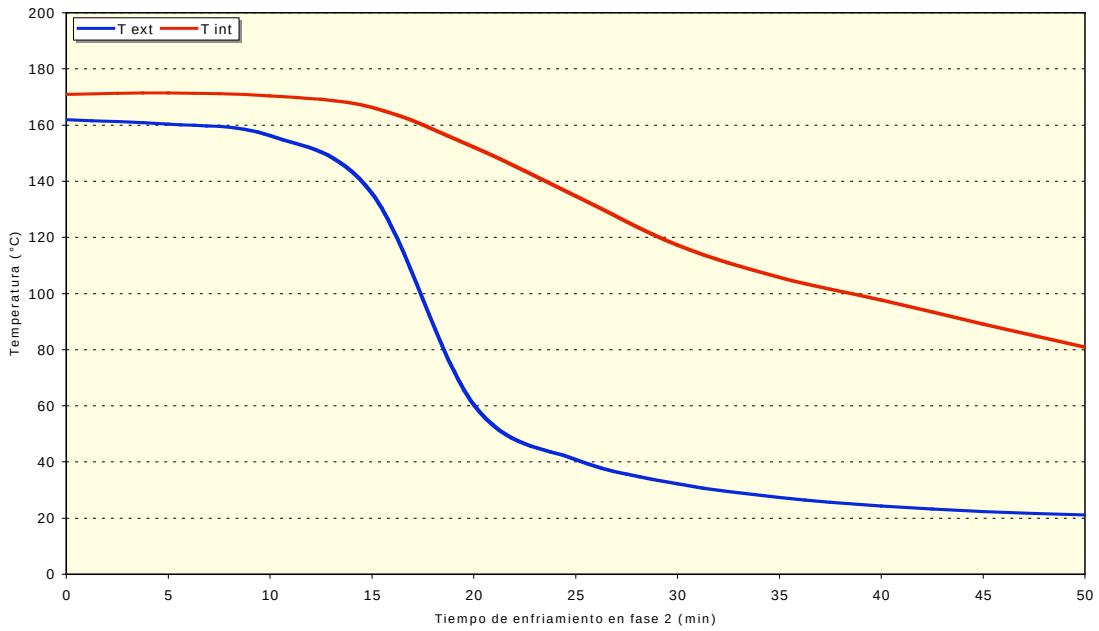


Figura 6.4.13. Evolución de la temperatura exterior e interior de un bloque de PE 30 ANZ A en la prensa de fase 2

Lógicamente el efecto pared no está influenciado por el tiempo de enfriamiento, por ello no se aprecia una tendencia clara de la evolución de la heterogeneidad de la densidad con éste parámetro (figura 6.4.2).

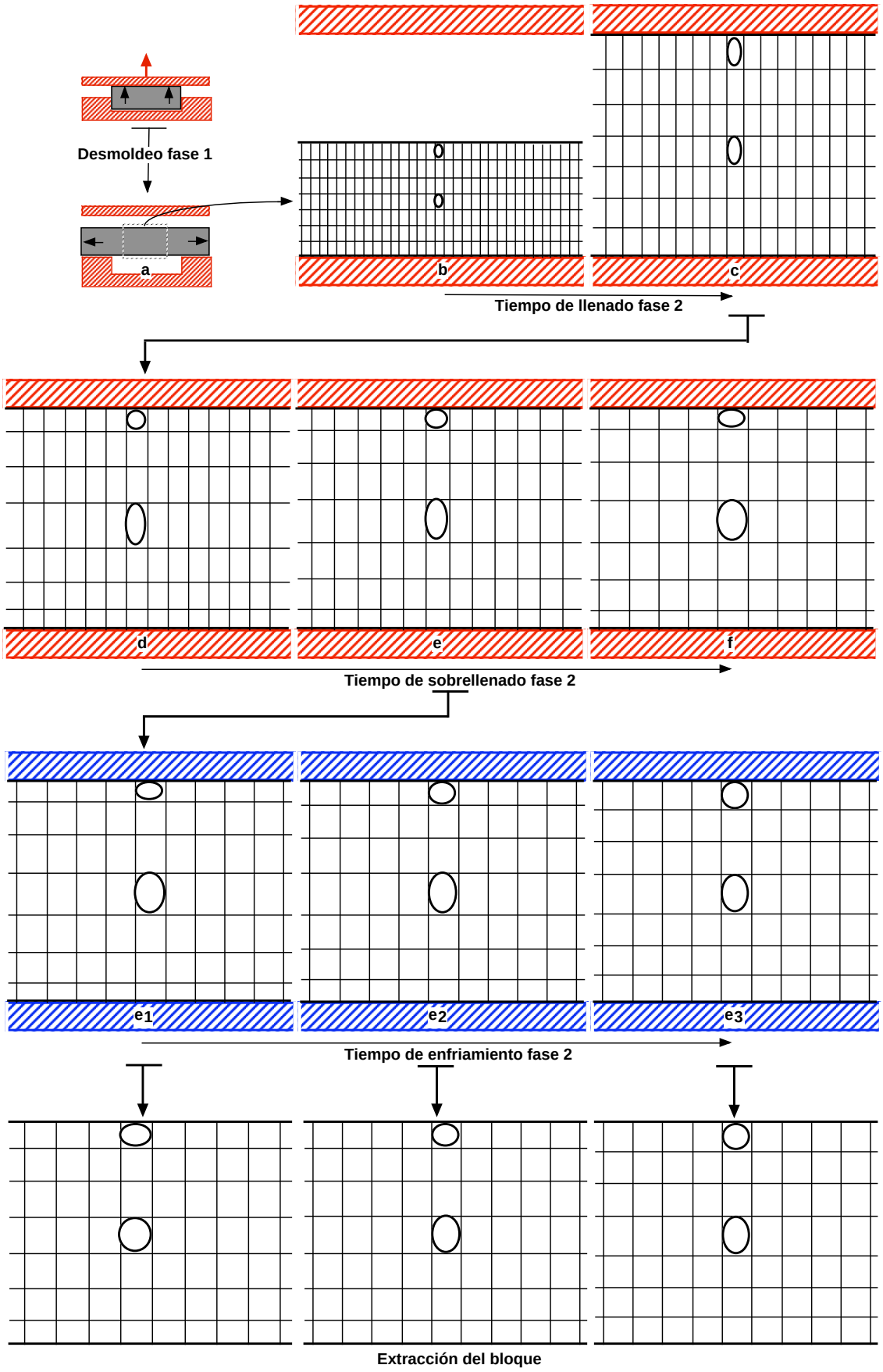


Figura 6.4.14. Evolución de la anisotropía celular de las planchas 1 y 4 con el tiempo de espumación y enfriamiento en fase 2

Sobre la anisotropía celular, se aprecia que a mayor tiempo de espumación en fase 2 se reduce la de la plancha 4, pero aumenta la de la plancha 1 (figura 6.4.9). En cambio, con el tiempo de enfriamiento en fase 2 ocurre lo contrario, es decir, que a mayor tiempo menor anisotropía de la plancha 1, pero mayor de la plancha 4 (figura 6.4.10). En base a estos resultados, se ha desarrollado un modelo cualitativo de la evolución de las celdas durante el proceso de espumación en fase 2. La figura 6.4.14 representa de forma esquematizada dicho modelo.

La evolución de la anisotropía celular se podría explicar mediante los siguientes mecanismos.

Inicialmente el preespumado ya tiene celdas anisótropas (ver apartado 5.3, figura 5.3.5) debido al efecto del desmoldeo en fase 1 (a). Cuando se introduce en el molde de fase 2 (b) empieza el tiempo de espumación en fase 2, cuya etapa de llenado finaliza cuando el material toca todas las paredes del molde (c). Durante esta etapa se conserva la anisotropía celular inicial de la preespuma.

Durante el tiempo de sobrellenado (d, e, f), el efecto pared hace que las celdas más cercanas a las paredes del molde (plancha 1) se compriman en la dirección perpendicular a la pared del molde. Esto hace que cambie la orientación de partida que tenían las celdas en la dirección Z [$\Delta N(Y+X/Z)<1$] por la dirección X e Y [$\Delta N(Y+X/Z)>1$], para luego ir creciendo ese coeficiente de anisotropía con el tiempo de espumación. Mientras tanto, las celdas del centro del bloque siguen expandiendo (por consiguiente, reduciéndose la densidad), pero con una resistencia ligeramente mayor a la expansión en la dirección Z que en las otras dos direcciones espaciales, por lo que decrece la anisotropía de la celda con el tiempo de espumación.

Cuando finaliza el ciclo de espumación, las celdas tienen una determinada anisotropía. Si tomamos el caso (e), a partir de entonces se inicia el ciclo de enfriamiento donde el bloque va perdiendo calor (e_1, e_2, e_3). La plancha 1 lo pierde rápidamente, pero la plancha 4 lo hace mucho más lentamente, como se aprecia en la figura 6.4.13. A medida que lo van haciendo, las celdas de la plancha 1 se van volviendo más isótropas debido a que se va reduciendo la presión que ejerce las celdas de la plancha 4 contra las celdas de la plancha 1.

Cuando se extrae el bloque del molde de la prensa de fase 2, las celdas de la plancha 4 tienden a recuperar la esfericidad cuanto más temperatura (menos tiempo de enfriamiento) tenga la zona central del bloque. A partir de aquí el enfriamiento es mucho más lento.

En cuanto al comportamiento térmico, la diferencia tan grande entre las planchas 1 y 4 es debida a muchos factores, como la anisotropía celular, heterogeneidad en la densidad, arrugamientos de las celdas y heterogeneidad de la presión celular, como se ha comentado en el capítulo previo. Ello complica la interpretación de cómo puede influir los tiempos de fase 2 en éste comportamiento térmico. No obstante, la diferencia entre los coeficiente de expansión entre las planchas 1 y 4 crece con el tiempo de espumación (figura 6.4.6) y decrece con el tiempo de enfriamiento en fase 2 (figura 6.4.5).

Acerca del comportamiento tan diferente de la muestra M233 P4, que corresponde a la del tiempo de enfriamiento más corto (figura 6.4.4), donde aparece un pico sobre los 70°C nunca observado hasta ahora, una posible explicación es que las planchas centrales han experimentado un largo tratamiento térmico debido a que el bloque ha sido extraído de la prensa de fase 2 estando el centro demasiado caliente. De acuerdo a la figura 6.4.13, a los 35 minutos de enfriamiento (tiempo de la muestra 233), la temperatura del interior del bloque (plancha 4) estaba todavía a 106°C. Más adelante, esta señal especial en las curvas TMA se vuelve a observar y también corresponde a muestras que han recibido un tratamiento térmico (apartado 6.6).

La variación dimensional entre la plancha 1 y 4 se ve afectada por los tiempos de fase 2. Tiempos largos, tanto para el de espumación como para el de enfriamiento, favorecen la reducción de las tensiones internas (figuras 6.4.11 y 6.4.12). La explicación de este hecho se podrá entender más adelante cuando se estudie la evolución de la presión celular (capitulo 7).

6.5. Influencia de la formulación: concentración de óxido de zinc

Es importante tener en cuenta que la concentración de oxido de zinc afecta, indirectamente, al tiempo de espumación en fase 2 mediante el tiempo de llenado (ver apartado 5.3.1, donde el tiempo de espumación en fase 2 es la suma del tiempo de llenado y del tiempo de sobrellenado). Por eso es lógico pensar que la concentración de óxido de zinc pueda tener una influencia sobre las heterogeneidades y anisotropías en estudio. El tiempo de llenado decrece con la concentración de óxido de zinc, tal como se muestra en la tabla 6.5.1. En este caso se ha fijado un tiempo de espumación constante de 85 minutos.

Código de la muestra	3.3.1	3.3.2	3.3.3
Concentración ZnO (phr)	0,062	0,074	0,050
Tiempo espumación (min)	85	85	85
Tiempo llenado (min) (error ±5 min)	70	56	68
Tiempo sobrellenado (min)	15	29	17

Tabla 6.5.1. Concentración de ZnO, tiempos de espumación, de llenado y de sobrellenado de las distintas muestras.

6.5.1. Densidad

Se ha determinado la densidad de las planchas 1 y 4 de los bloques de espuma codificadas como 331, 332 y 333, cuyos resultados se incluyen en la tabla A.3 del apéndice A. Estos resultados experimentales se muestran gráficamente en función de la concentración de óxido de zinc en la figura 6.5.1.

Como la espumación se realiza en dos fases, es de esperar que la concentración de óxido de zinc en la formulación afecte al grado de espumación del preespumado (fase 1). Por ese motivo se mide la densidad de las muestras de bloque preespumado y de bloque final para determinar el grado de espumación. Los valores se muestran en la figura 6.5.2.

De los resultados mostrados en la figura 6.5.1 podemos hacer el siguiente resumen.

i. Como era de esperar en todos los bloques analizados, la plancha 1 es más densa que la 4.

ii. La densidad de la plancha 1 parece crecer ligeramente con la concentración de óxido de zinc. En cambio, la de la plancha 4 decrece en función de este mismo parámetro. Este hecho justifica el que la diferencia porcentual entre las densidades de las planchas 1 y 4 se incremente ligeramente con el tiempo de espumación en fase 2.

iii. La densidad promedio presenta una pequeña tendencia a crecer con la concentración de ZnO.

De la figura 6.5.2, el resumen sería el siguiente:

iv. Se aprecia una tendencia del grado de expansión de la preespuma (fase 1), que crece con la concentración de ZnO, tal y como era de esperar.

v. Como el grado de expansión del bloque final (total) está limitado por las paredes del molde de la prensa de fase 2, cuando más expanda en fase 1, menos lo hace en fase 2.

vi. No obstante, se aprecia que el grado de expansión total decrece ligeramente con la concentración de óxido de zinc.

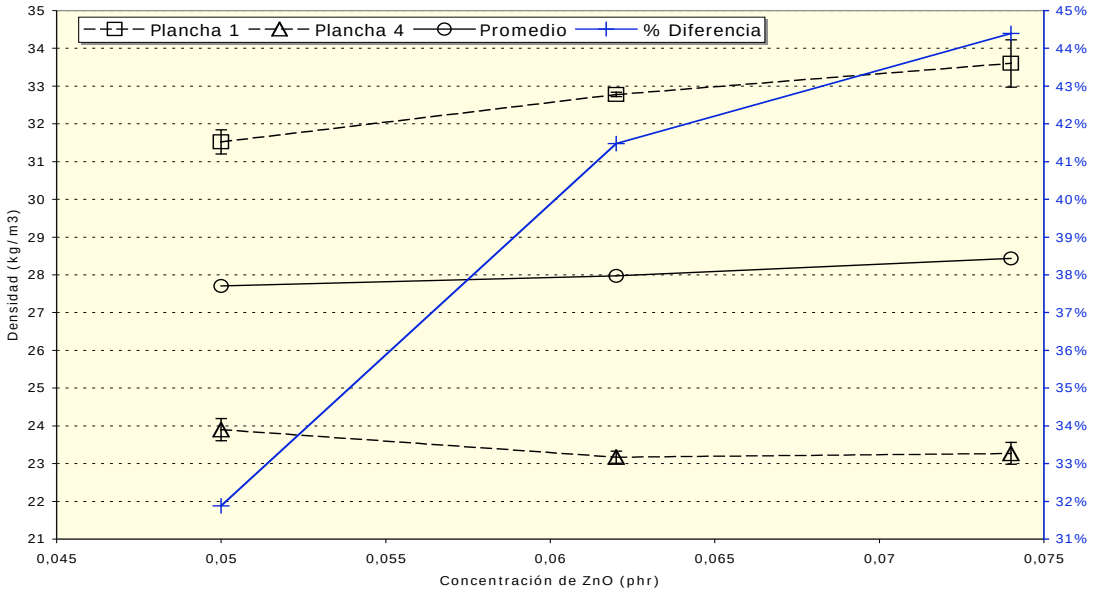


Figura 6.5.1. Densidad, promedio de densidad y % de diferencia de densidad de las planchas 1 y 4 en función de la concentración de ZnO

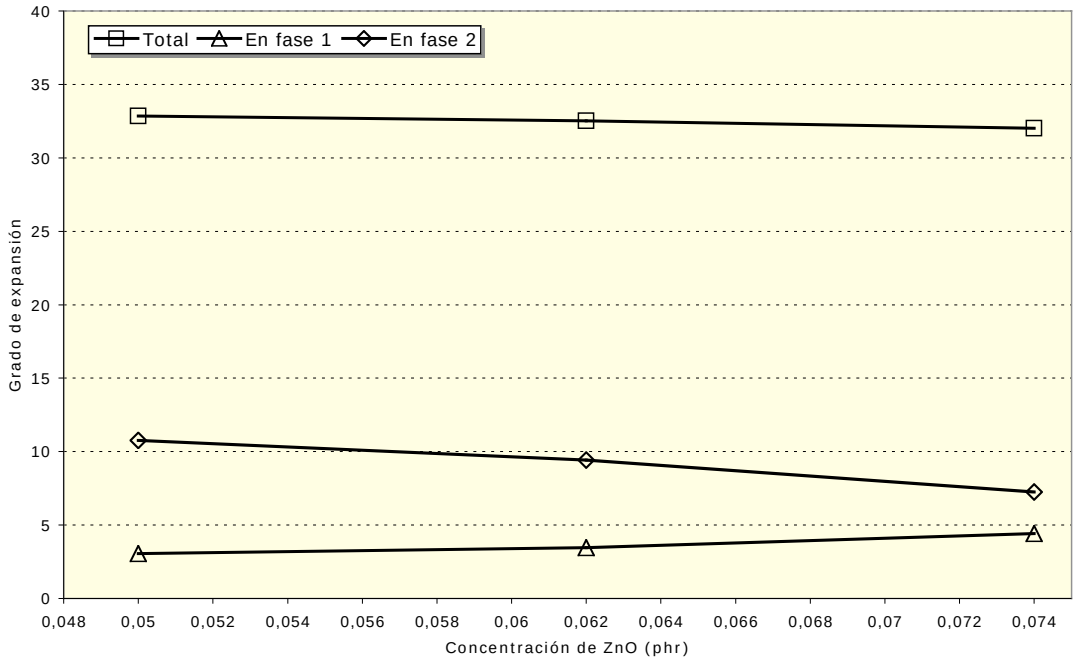


Figura 6.5.2. Grado de expansión en fase 1, fase 2 y total en función de la concentración de ZnO

6.5.2. Coeficiente de expansión térmica

Los resultados de espesor en función de la concentración de ZnO de las planchas 1 y 4, se muestran en la figura A.27 del apéndice A. De ellos se determinan los coeficientes de expansión térmica, cuyos resultados se muestran en la figuras 6.5.3.

Se determina el coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura de 20 a 80°C y la diferencia entre la plancha 1 y 4 (figuras 6.5.4).

A la vista de las figuras previas se pueden establecer los siguientes hechos.

i. Es obvio que existe una diferencia en el comportamiento de las planchas 1 y 4. Esto se observa claramente en la zona de la fusión. Sin embargo es importante citar que las diferencias que se aprecian en las figuras 6.5.3 y 6.5.4 son menores que aquellas que se habían observado en el estudio de los bloques 131, 132, 133, 231, 232, 233.

ii. En cuanto a la influencia de la concentración de ZnO en el coeficiente de expansión de las planchas 1 y 4 entre 20 y 80°C, no se observa una tendencia definida con dicha concentración. Tampoco se observa una tendencia definida desde el punto de vista de la heterogeneidad.

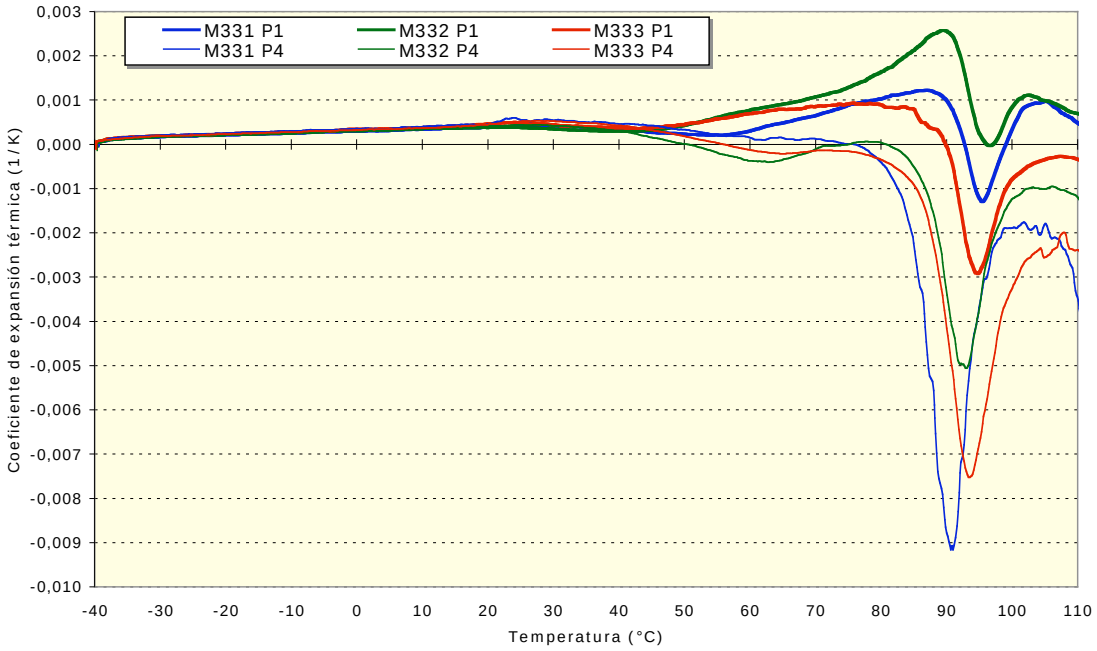


Figura 6.5.3. Coeficiente de expansión térmica de las planchas en función de la temperatura

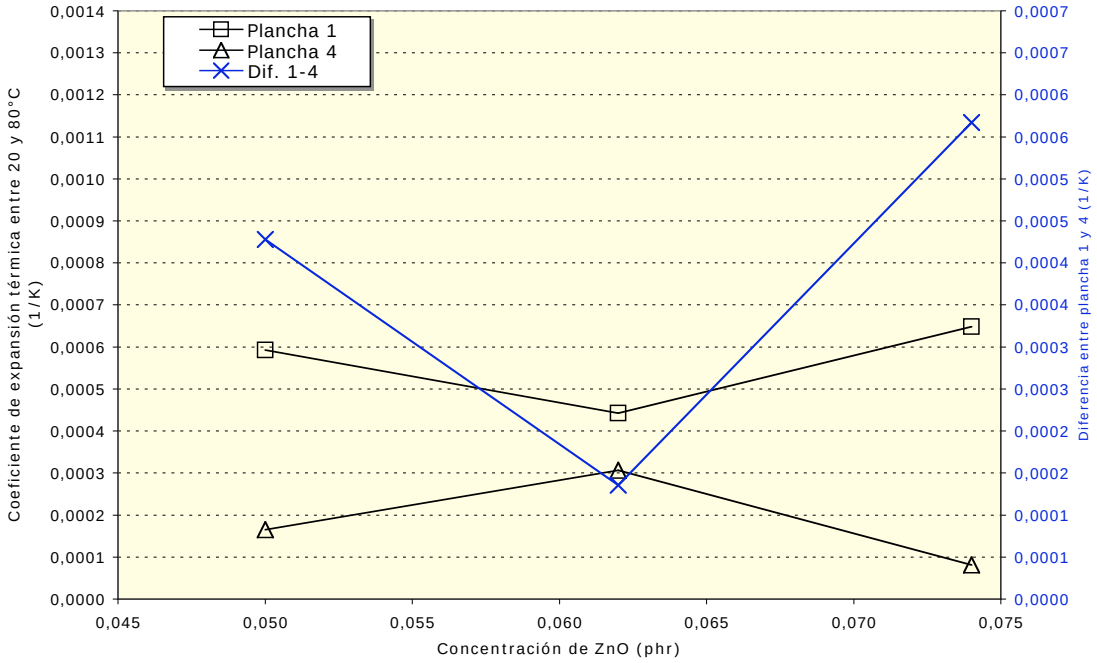


Figura 6.5.4. Valores del coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura de 20 - 80ºC y diferencia entre plancha 1 y 4 en función de la concentración de ZnO

6.5.3. Tensiones internas

En la figura 6.5.5 se recogen los resultados de las variaciones dimensionales en función de la concentración de óxido de zinc en la formulación y en ella se aprecia la

inexistencia de una tendencia clara de las tensiones internas con la concentración de óxido de zinc.

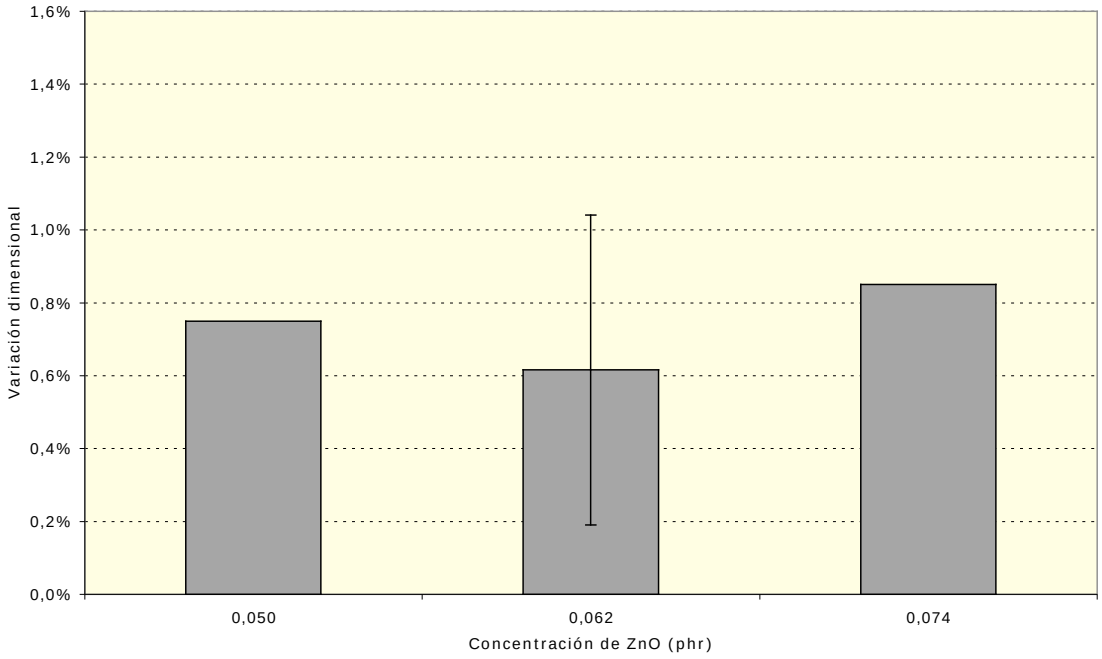


Figura 6.5.5. Variación dimensional en función de la concentración de ZnO

6.5.4. Discusión

El ZnO actúa como catalizador en la descomposición del azodicarbonamida (ver figura 3.2.5 del capítulo 3), es decir, reduce la energía de activación de este agente espumante aumentando su velocidad de descomposición.

Esto tiene varias consecuencias inmediatas:

i. El grado de expansión del preespumado que se obtiene de fase 1 crece con la concentración de ZnO (figura 6.5.2).

ii. El tiempo de llenado en fase 2 decrece con la concentración de ZnO, o lo que es lo mismo, el tiempo de sobrellenado crece con la concentración de ZnO (tabla 6.5.1), que es el responsable del efecto pared.

    Esto explica que crezca la heterogeneidad en la densidad, como se manifiesta en la figura 6.5.1. Es decir, desde este punto de vista, el aumento de la concentración de ZnO (figura 6.5.1) produce el mismo efecto que el aumento del tiempo de espumación en fase 2 (figura 6.4.1).

iii. Sin embargo, a diferencia del tiempo de espumación en fase 2, la concentración de óxido de zinc en la formulación no parece influir en las tensiones internas.

iv. El activador altera el rendimiento del gas [Simonikova (1982)] produciendo un decrecimiento del grado de expansión con la concentración de ZnO.

6.6. Influencia de las condiciones de almacenamiento

El bloque de espuma recién salido de la prensa de fase 2 tienen una elevada temperatura (80°C) en el centro del mismo, tal como se pudo apreciar en la figura 6.4.13. Esto hace que sea previsible que las condiciones inmediatamente después de la extracción de los bloques, donde terminan de enfriarse, influyan sobre las heterogeneidades y anisotropías. En condiciones estándares (muestras E), los bloques se colocan en unas estanterías durante 90 minutos antes de apilarlos en palets. Este tiempo es el que llamaremos de preapilado.

Se han estudiado otras condiciones distintas a la estándar, eliminado ese preapilado (SP), sustituyendo el preapilado por un curado (CC) y añadiendo al preapilado un curado (PCC). Estas condiciones se indican en la tabla 6.2.1.

6.6.1. Densidad

Se ha determinado la densidad de las planchas 1 y 4 de los bloques de espuma codificadas como estándar (E), sin preapilado (SP), con curado (CC) y preapilado con curado (PCC) (ver tabla 6.2.1).

En la tabla A.4 del apéndice A se incluyen los resultados experimentales que se ilustran gráficamente en la figura 6.6.1.

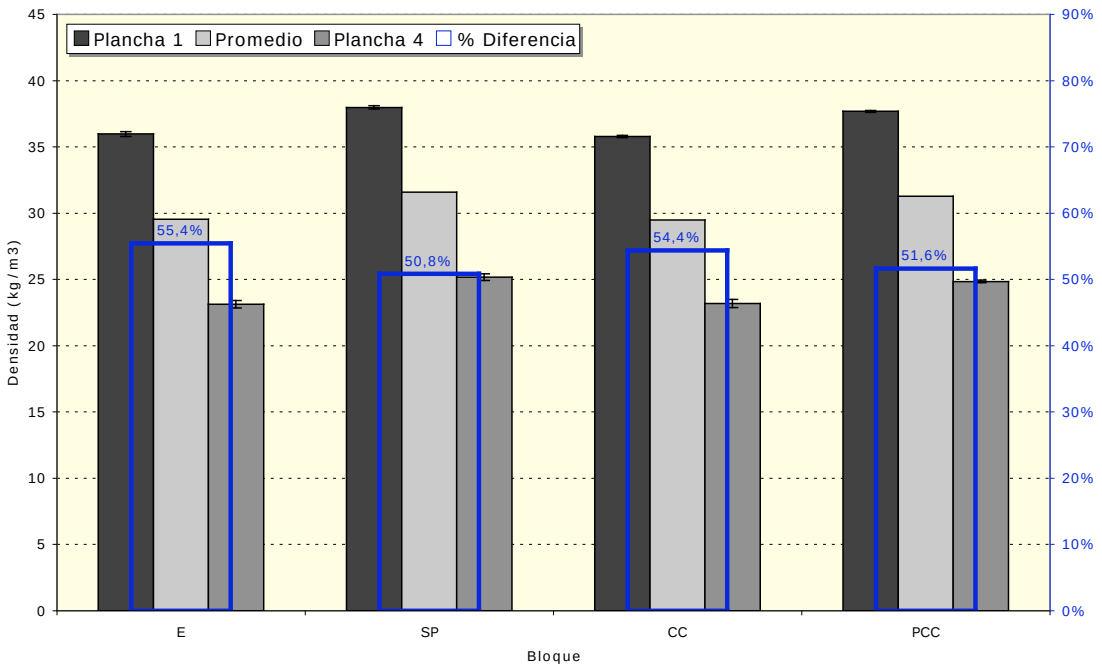


Figura 6.6.1. Densidad, promedio de densidad y diferencia porcentual de densidad de las planchas 1 y 4 de los bloques Estándar (E), Sin Preapilado (SP), Con Curado (CC) y Preapilado Con Curado (PCC).

El análisis efectuado ha permitido extraer los siguientes resultados.

i. Como era de esperar, nuevamente en todos los bloques analizados la plancha 1 es más densa que la 4.

ii. La densidad de las planchas 1 y 4, así como la densidad promedio de los bloques preapilado con curado (PCC) y sin preapilado (SP), presentan valores ligeramente superiores.

iii. Para los bloques preapilado con curado (PCC) y sin preapilado (SP) la diferencia de densidades entre la plancha 1 y 4 es ligeramente inferior.

6.6.2. Coeficiente de expansión térmica

Los resultados de espesor en función de la temperatura de las muestras para las diferente condiciones de almacenamiento de las planchas 1 y 4 se representan en la figura A.28 del apéndice A. Los resultados de los coeficientes de expansión térmica se muestran en la figura 6.6.2.

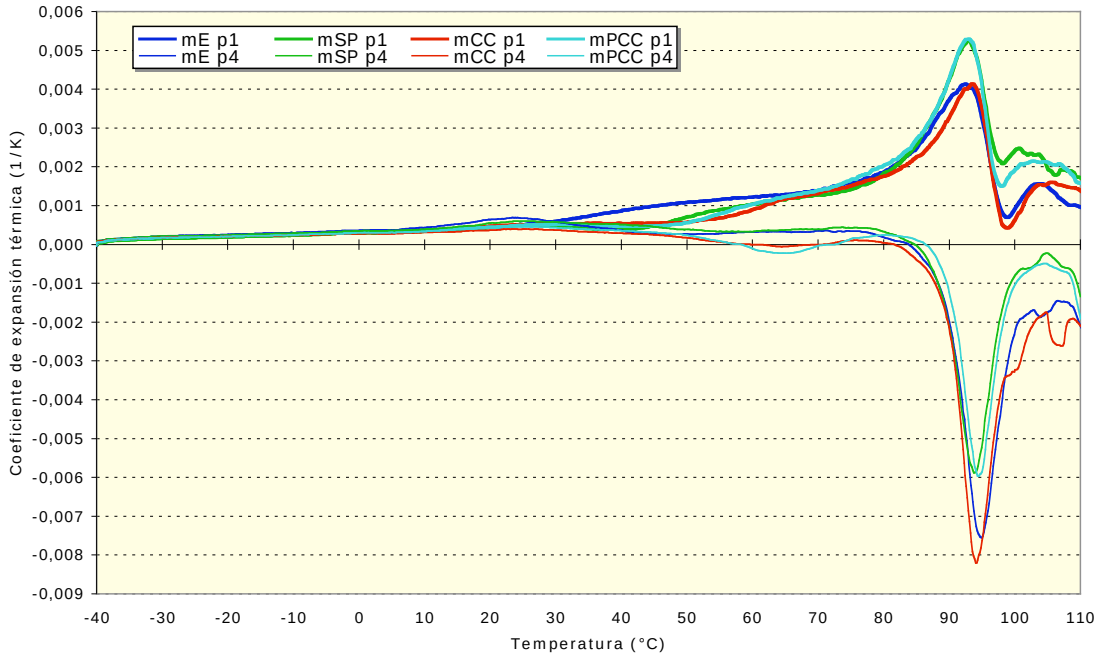


Figura 6.6.2. Coeficiente de expansión térmica de las planchas en función de la temperatura

Con el fin de establecer comparaciones relativas en el comportamiento de las planchas 1 y 4 entre diferentes formas de almacenamiento, en la figura 6.6.3 se han representado los valores del coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura 20 - 80°C.

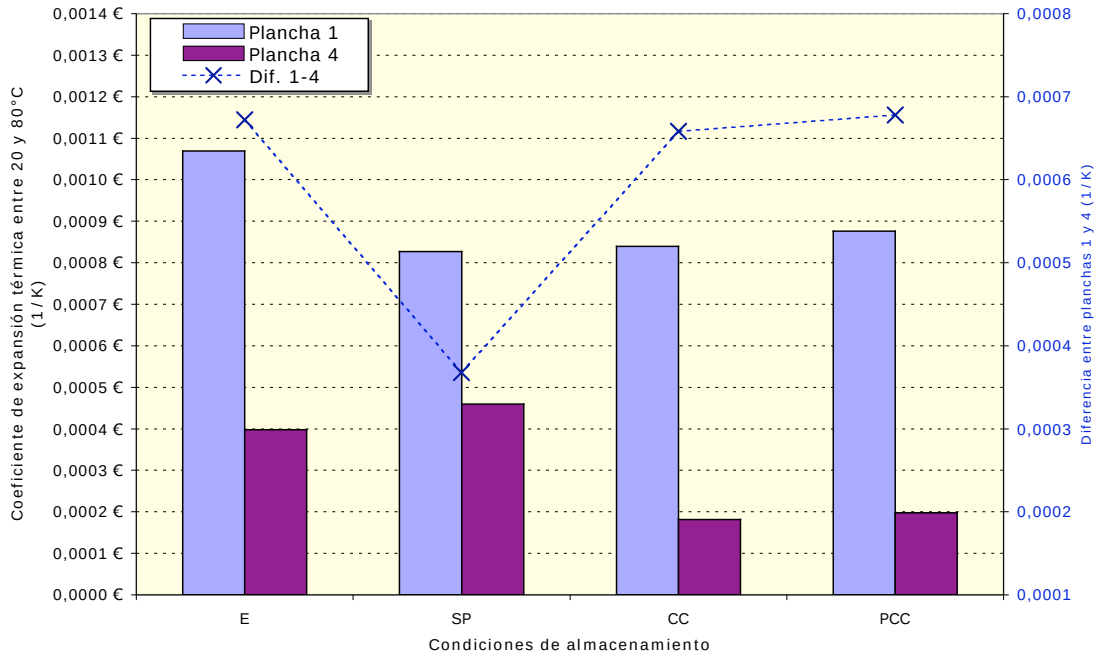


Figura 6.6.3. Valores del coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura de 20 - 80ºC y diferencia entre plancha 1 y 4 en función de las condiciones de almacenamiento

El análisis efectuado ha permitido extraer los siguientes resultados:

i. Nuevamente existe una clara diferencia en el comportamiento de las planchas 1 y 4.

ii. En el intervalo de temperaturas de 30 a 70ºC (figura 6.6.2) se observan diferentes resultados para las planchas 1 en función de las condiciones de almacenamiento. El efecto de los tratamientos, parece ser, eleva la temperatura del hombro que aparece a 30ºC en la espuma estándar.

iii. Por otro lado no se observa ninguna diferencia significativa en el comportamiento de las planchas 4 de los materiales estándar (E), con curado (CC), preapilado con curado (PCC) y sin preapilado (SP) (figura 6.6.2).

iv. La diferencia entre planchas 1 y 4 es menor en el material sin preapilado (SP). Para el resto de muestras es muy similar.

v. El material estándar (E) presenta el valor más alto en el coeficiente de expansión entre 20 y 80°C para la plancha 1. Para el resto de materiales este coeficiente tiene valores similares.

vi. Los materiales preapilado con curado (PCC) y con curado (CC) presentan los valores más bajos en los coeficientes de expansión térmica para la plancha 4 en el intervalo 20 - 80ºC.

6.6.3. Tensiones internas

En la figura 6.6.4 se recogen los resultados de las variaciones dimensionales de las muestras con diferentes condiciones de almacenamiento, observándose un claro aumento de las tensiones internas en las muestras CC y PCC.

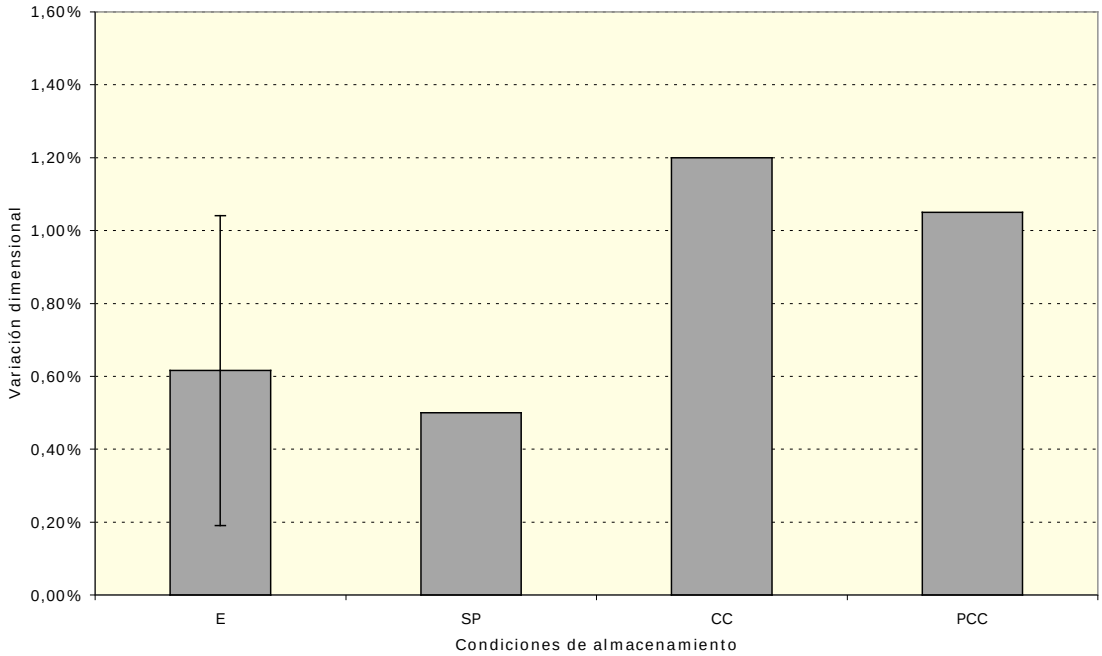


Figura 6.6.4. Variación dimensional en función de las condiciones de almacenamiento

6.6.4. Discusión

Una vez que los bloques son extraídos de las prensas de fase 2 y antes de apilarlos en palets, se dejan durante un tiempo en unas estanterías. El motivo de mantener los bloques un tiempo en esas estanterías, que llamaremos tiempo de preapilado, es para facilitar la disipación de calor que aun mantienen los bloques en su interior.

Es de esperar que las condiciones de almacenamiento de los bloques contribuyan a la historia térmica y ésta a su vez a las heterogeneidades y anisotropías de la espuma.

Desde el punto vista de la densidad no se puede establecer una relación de las condiciones de almacenamiento con la densidad y su heterogeneidad.

Desde el punto de vista del TMA el comportamiento de planchas 1 y 4 es completamente diferente, especialmente en la zona de fusión. Sin embargo las diferencias parecen menores que en el estudio de parámetros anteriores.

El hombro que aparece a 30ºC de la planchas externas se desplaza a mayores temperaturas al cambiar las condiciones de almacenamiento, como se puede ver en la figura 6.6.5. Esto se puede explicar porque en los casos de las muestras SP, CC y PCC

se ha producido un tratamiento térmico en la plancha 1 que implica subir la temperatura de ese hombro:

i. En la muestra SP, el tratamiento térmico lo produce el calor del interior del bloque (plancha 4) que calienta las zonas más externas (pancha 1) al estar apilados los bloques.

ii. En la muestra PCC, el tratamiento térmico se asocia al curado a 65°C durante 48h.

iii. En la muestra CC, el tratamiento térmico es consecuencia de la disipación lenta del calor del interior del bloque y del curado a 65°C durante 48h.

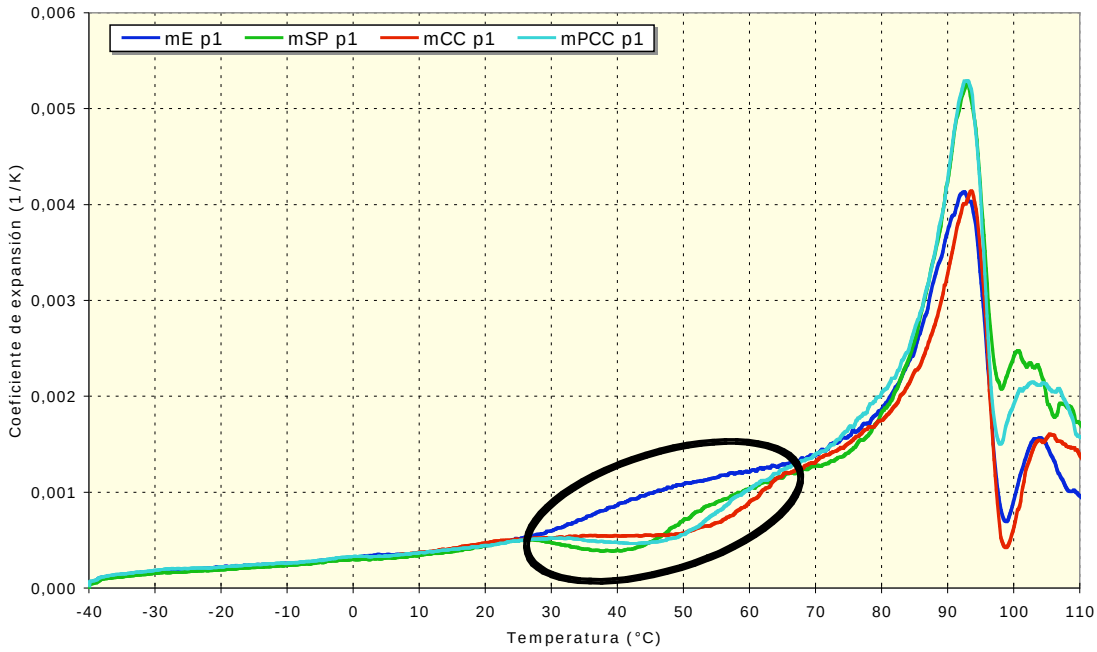


Figura 6.6.5. Coeficiente de expansión térmica de las planchas 1 en función de la temperatura

Consecuentemente, parece que es favorable un tratamiento térmico en la zona externa del bloque.

Sin embargo, en la plancha central el efecto de cambiar las condiciones de almacenamiento no es tan significativo, como se puede apreciar en la figura 6.6.6. Parece lógico que esto sea así porque el lento enfriamiento del centro del bloque es ya de por sí un tratamiento térmico.

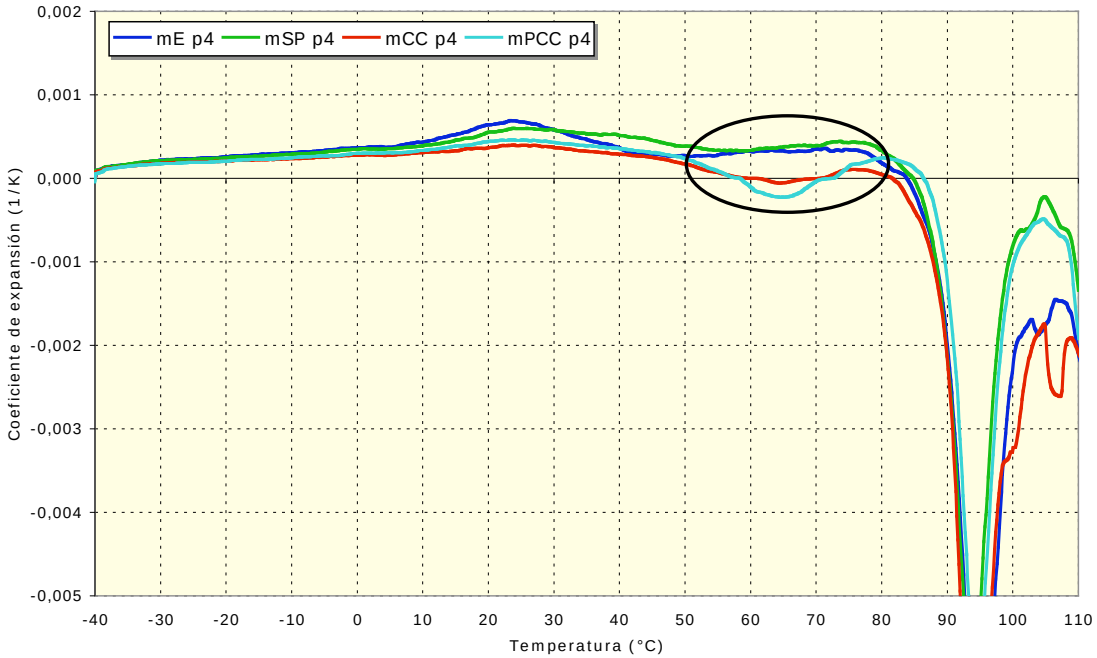


Figura 6.6.6. Coeficiente de expansión térmica de las planchas 4 en función de la temperatura

Vuelve a llamar la atención que en las muestras CC y PCC existe un mínimo en la curva del coeficiente de expansión a 65°C con valor negativo. Anteriormente también ocurrió (figura 6.4.4) con un mismo pico a 70°C en la plancha 4 del bloque con enfriamiento más corto (M233). Por lo tanto, cuando a los bloques se les somete a un tratamiento térmico después de su fabricación, bien porque son extraídos demasiado calientes de la prensa de fase 2 (M233) o bien porque se aplica propiamente un tratamiento térmico (CC y PCC), aparece dicho mínimo en la curva del coeficiente de expansión. La explicación de este mínimo puede ser porque después del tratamiento térmico las celdas han adquirido una forma más esférica [González-Peña (2006)], manifestándose el efecto del estiramiento de las paredes celulares, efecto que antes estaba enmascarado por el cambio de la geometría cuando había anisotropía celular (figura 5.3.6). Este efecto de estiramiento de las paredes celulares ya se observó cuando se determinó el coeficiente volumétrico de expansión térmica (figura 5.3.7), donde no existe influencia de la geometría celular.

En cuanto a las tensiones internas, el curado (CC y PCC) influye negativamente. Es irrelevante el preapilado, tanto sin curado como con curado.

6.7. Influencia de una tercera fase de prensas

Como se se ha visto anteriormente (figura 6.4.13), los bloque de espuma recién extraídos de la prensa de fase 2 tienen una mayor temperatura en el centro que en la periferia. Como sospechábamos que ese gradiente de temperatura puede ser causante de algunas de las heterogeneidades y anisotropías observadas, se procedió a analizar la influencia de añadir una tercera fase en el proceso de fabricación. Esta tercera fase consiste en, después de extraer el bloque del molde de fase 2, volver a introducirlo en otro molde de igual tamaño durante 20 minutos. Se realizan las prueba a dos temperaturas: 85°C (muestra F3-85) y 100°C (muestra F3-100). El objeto es invertir el gradiente de temperatura (figura 6.7.5).

6.7.1. Densidad

Se ha determinado la densidad de las planchas 1 y 4 de los bloques de espuma codificadas como F3-0 (sin fase 3), F3-85 (fase 3 a 85°C) y F3-100 (fase 3 a 100°C) y los valores encontrados se incluyen en la tabla A.5 del apéndice A.

Estos resultados experimentales se muestran gráficamente en la figura 6.7.1.

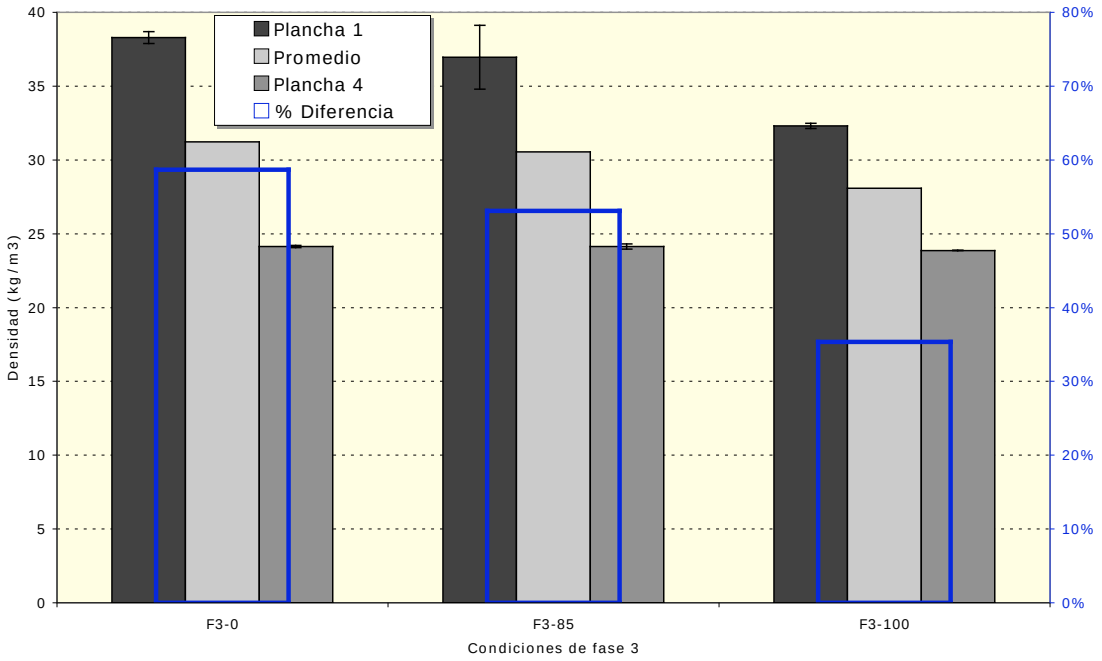


Figura 6.7.1. Densidad, promedio de densidad y % de diferencia de densidad de las planchas 1 y 4 de los bloques F3-0, F3-85 y F3-100

El análisis efectuado sobre estos resultados ha permitido extraer las siguientes conclusiones.

i. En todos los bloques analizados la plancha 1 es más densa que la 4.

ii. La densidad de la plancha 4 es constante en todos los bloques.

iii. Sin embargo la densidad de la plancha 1 es inferior cuando se somete al bloque a una tercera fase de prensas, siendo aún menor cuando la fase 3 es de 100°C.

iv. La consecuencia del punto anterior es que tanto la densidad promedio como la heterogeneidad de la densidad también se reducen con la temperatura de la fase 3.

6.7.2. Coeficiente de expansión térmica

Los resultados de espesor en función de la temperatura de las muestras se recogen en la figura A.29.

Los resultados de los coeficientes de expansión térmica se muestran en la figuras 6.7.2.

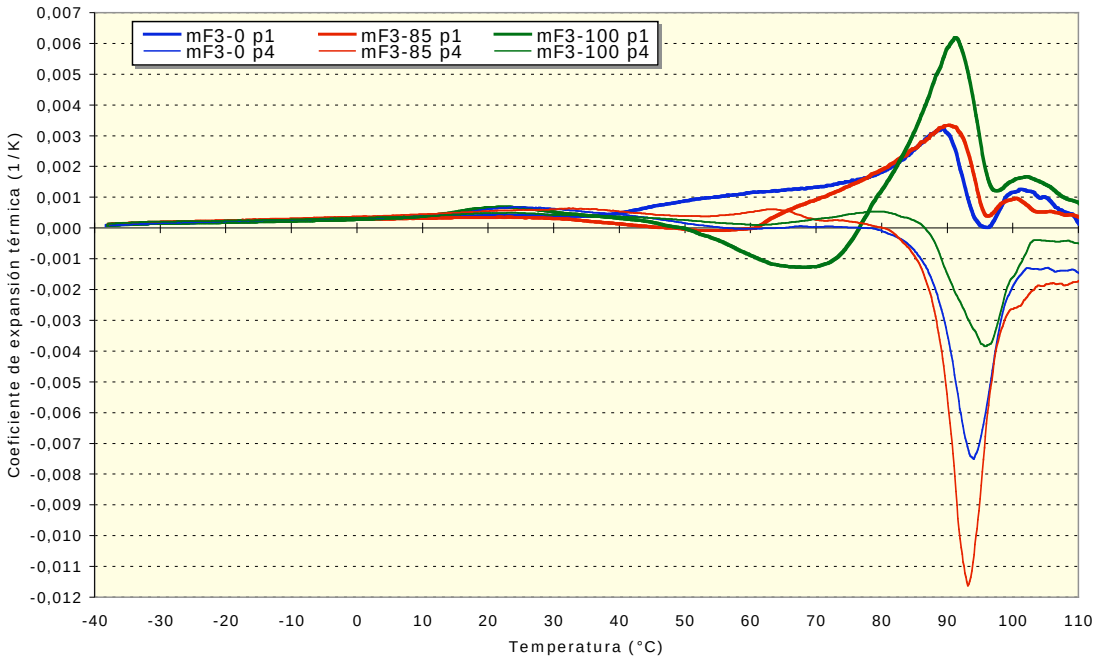


Figura 6.7.2. Coeficiente de expansión térmica de las planchas en función de la temperatura

Una vez más a partir de estos valores se determinaron los coeficientes de expansión térmica en el rango de temperatura de entre 20 y 80ºC para las planchas 1 y 4. Los resultados obtenidos para cada parámetro se representan en la figura 6.7.3.

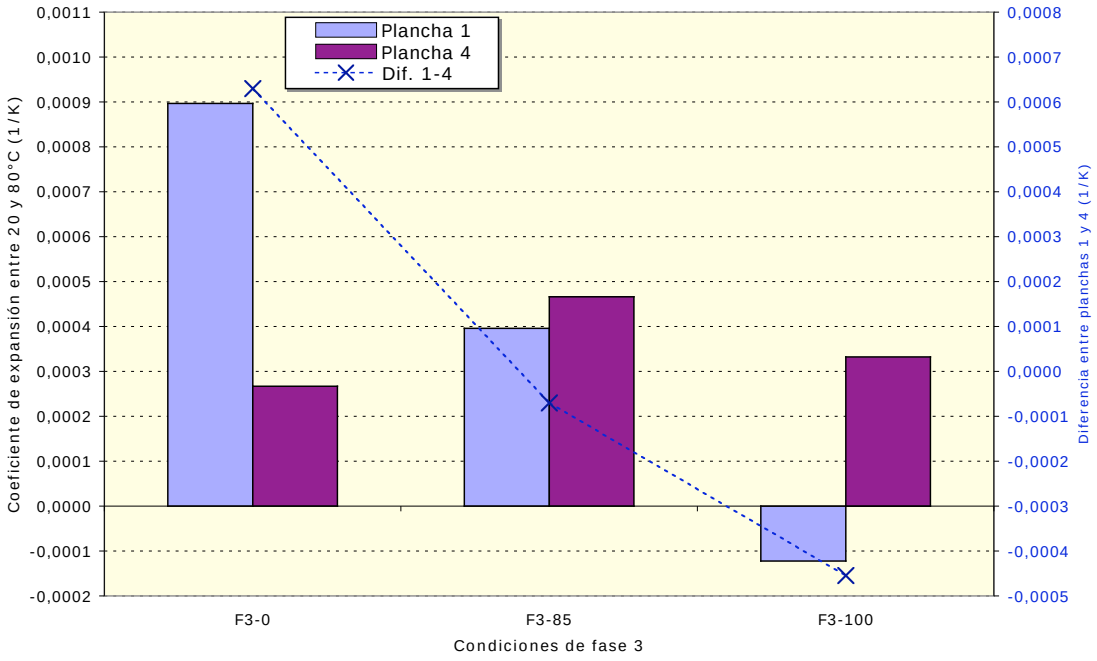


Figura 6.7.3. Valores del coeficiente de expansión térmica en el rango de temperatura de 20 - 80ºC y diferencia entre plancha 1 y 4 en función de las condiciones de fase 3

El análisis efectuado sobre estos resultados ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

i. La plancha 1 de la muestra F3-100 presentan un comportamiento distinto a las planchas 1 de las espumas estudiadas anteriormente. Aparece una brusca caída del coeficiente de expansión en el rango de temperaturas entre 40 y 70° C.

ii. En la muestra F3-85, la plancha 1 tiene un comportamiento intermedio entre las muestras F3-0 y F3-100.

iii. No se observan diferencias significativas en el comportamiento de las planchas 4.

iv. Los coeficientes lineales de expansión térmica entre 20 y 80°C de las planchas 4 son similares para los distintos materiales.

v. Los coeficientes lineales de expansión térmica entre 20 y 80°C de las planchas 1 decrecen fuertemente con la fase 3, invirtiéndose con respecto a la plancha 4 en la muestra F3-85 y llegado a tener un valor negativo en la muestra F3-100.

vi. Como consecuencia de lo anterior, la diferencia entre la plancha 1 y 4 decrece también fuertemente con la fase 3, teniendo un valor negativo en la muestra F3-100.

6.7.3. Tensiones internas

En la figuras 6.7.4 se recogen los resultados de las variaciones dimensionales de las muestras con diferentes condiciones de fase 3, de la que se deduce un claro aumento de las tensiones internas en las muestras F-85 y F3-100.

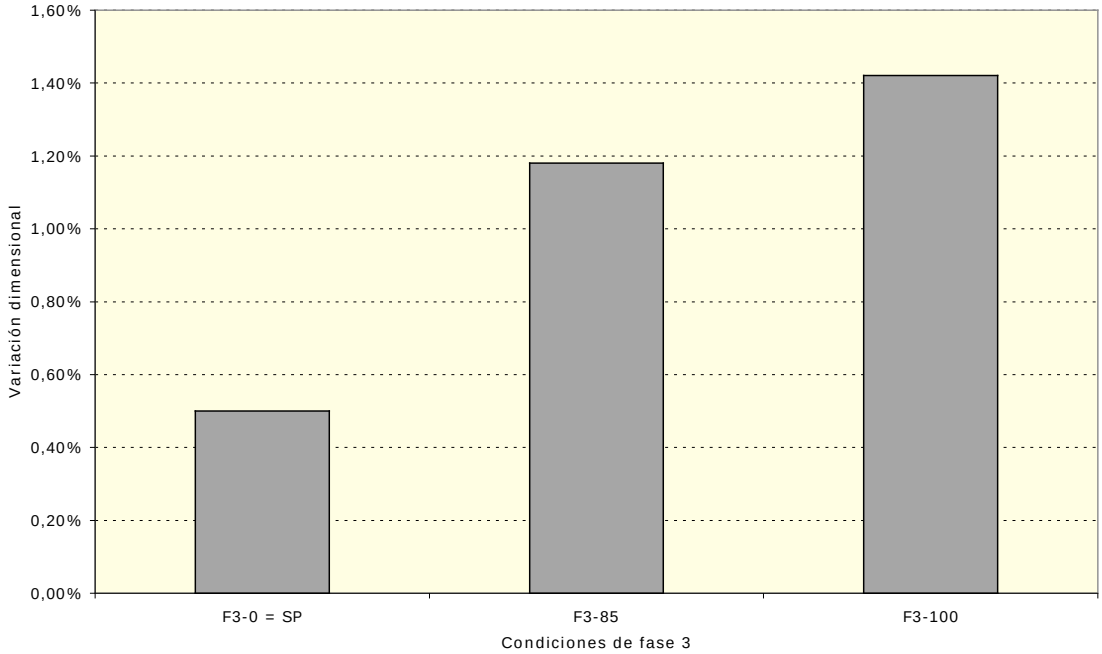


Figura 6.7.4. Variación dimensional en función de las condiciones de fase 3

6.7.4. Discusión

En condiciones estándares, los bloques una vez han finalizado su ciclo en fase 2, son extraídos de la prensa, colocados en las estanterías para que se ventilen durante 90

minutos y finalmente apilados. Sin embargo, las tres condiciones codificadas como F3-0, F3-85 y F3-100 consisten en:

i. **F3-0** (sin fase 3). Es el mismo material que se denominó SP en el estudio del parámetro anterior, que cuando sale de fase 2 se apilan rápidamente.

ii. **F3-85**. Se somete al bloque a una tercera fase de prensas a 85°C durante 20 minutos. Se apila después de 90 minutos de enfriamiento al aire (preapilado).

iii. **F3-100**. También se somete al bloque a una tercera fase de prensas, pero a 100°C y mismo tiempo (20 minutos). En este caso se apila rápidamente, es decir, sin preapilado.

El ciclo térmico del bloque F3-100 es el indicado en la figura 6.7.5. El ciclo térmico del bloque F3-0 es igual al anterior sólo en fase 2.

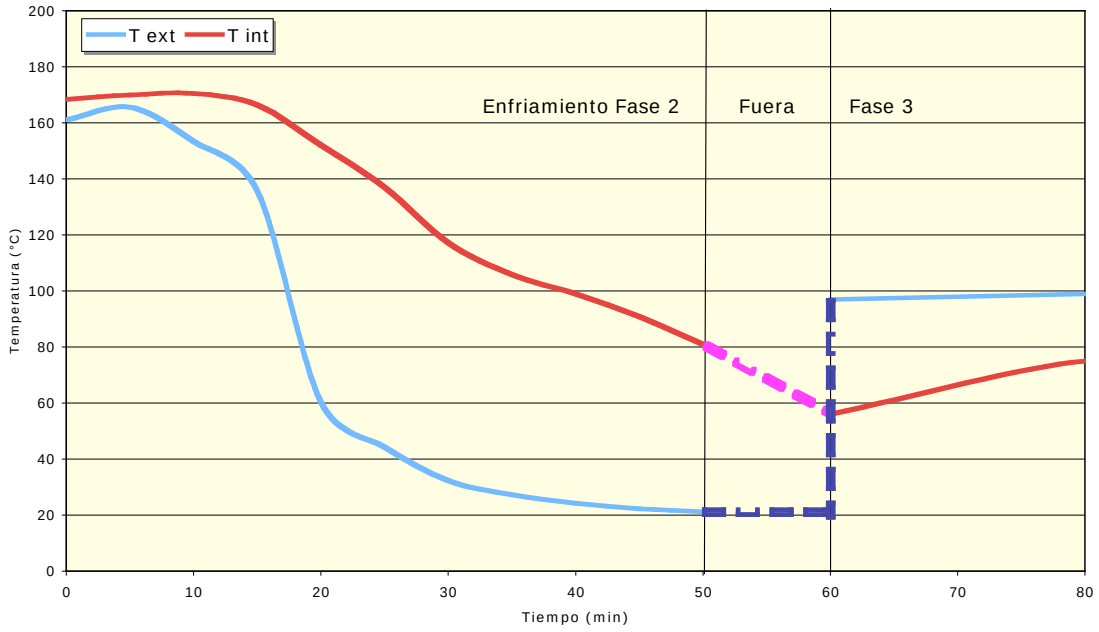


Figura 6.7.5. Evolución de la temperatura exterior e interior de un bloque en las prensas de fase 2 y fase 3

Como se puede observar en la figura 6.7.5, al finalizar el ciclo de la prensa de fase 2, el interior tiene una temperatura más elevada que el exterior del bloque. La fase 3 permite invertir esa temperaturas con el objetivo de ver la influencia sobre la heterogeneidad de la espuma.

La primera consecuencia de someter al bloque a una tercera fase es la reducción de la diferencia de densidad entre la plancha 1 y 4. Esta reducción se produce a costa de disminuir la densidad de la plancha 1 y de mantenerse la de la 4. Esto supone una disminución de la densidad promedio.

Parece lógico pensar que esto se debe a que la fase 3, que calienta la plancha 1 más que la plancha 4, contrarresta el efecto pared y expanda más dicha plancha 1.

En cuanto al coeficiente de expansión térmica, la fase 3 no ha influido mucho en la plancha 4, al igual que ha ocurrido con la densidad en esa misma plancha. En cambio, cuando la fase 3 se realiza a 100°C, se aprecia un efecto muy claro en la plancha 1, apareciendo una brusca caída del coeficiente de expansión en el rango de temperatura entre 40 y 70°C, produciendo un mínimo a 65°C. Esto a su vez ha supuesto que la homogeneidad en el coeficiente de expansión térmica sea el mejor de todas las muestras que se han fabricado durante el presente estudio.

En otras ocasiones también se había observado ese mínimo sobre 65°C en la curva de coeficiente de expansión, pero en aquellas ocasiones eran en la plancha 4 (muestra M233, figura 6.4.4, y muestras CC y PCC, figura 6.6.6). La explicación dada fue por el tratamiento térmico que sólo afectó a las planchas 4. Ahora en el caso del bloque F3-100, el tratamiento térmico ha afectado sustancialmente a la plancha 1 debido a que la fase 3 ha calentado principalmente las zonas más externas del bloque. Debido a este tratamiento térmico en la planchas 1, las celdas han adquirido una forma más esférica y en consecuencia se ha eliminado el efecto geométrico que enmascaraba la fase de estiramiento que se manifiesta en la figura 5.3.7.

Sin embargo, en lo concerniente a la tensión interna, la fase 3 ha influido negativamente.

6.8. Influencia de las condiciones ambientales

Desde siempre en la fábrica se ha observado que la tensiones internas se manifiestan con más intensidad cuando se rebanan los bloque en épocas frías del año. Estas tensiones internas se muestran en forma de ondulaciones de las planchas, como se

ha dicho en el capítulo anterior. Por esta razón se estableció investigar la variación dimensional de la referencia PE 30 ANZ a lo largo de un año, analizando 154 bloques. Los resultados encontrados se muestra en la figura 6.8.1.

Esta figura confirma la influencia de las condiciones ambientales sobre las tensiones internas, siendo mayores en épocas frías del año y menor en periodos estivales. Más adelante se encontrará la explicación a este peculiar comportamiento.

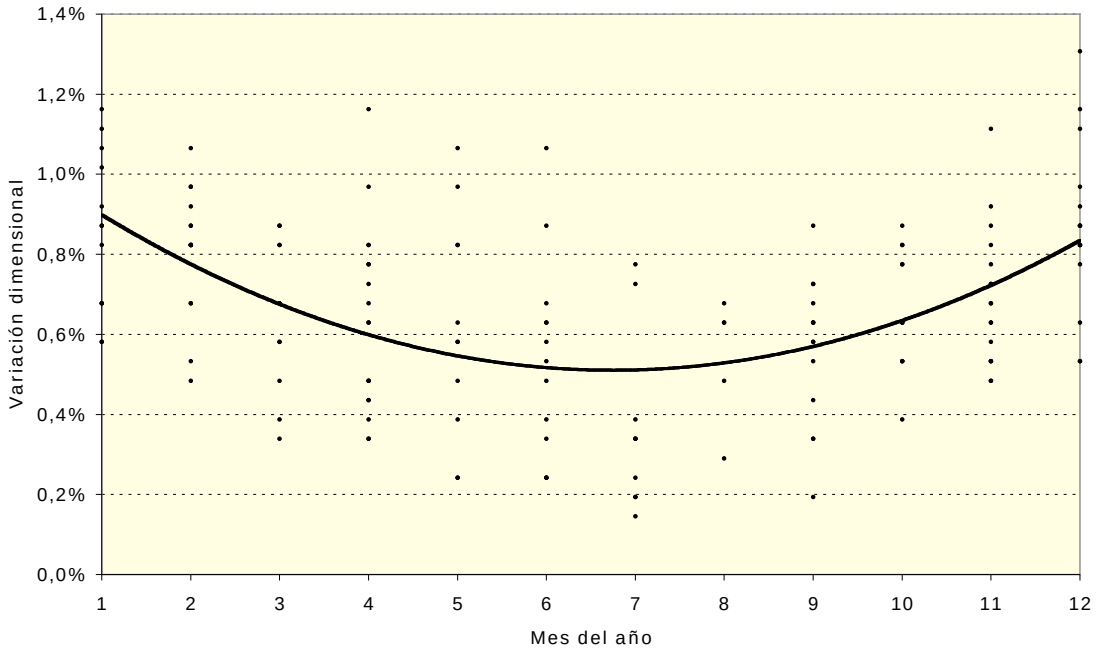


Figura 6.8.1. Variación dimensional de la referencia PE 30 ANZ en función del mes del año

6.9. Influencia de la temperatura de espumación en Fase 2

Hemos demostrado que cuando se aumenta el tiempo de espumación en fase 2 se favorece la reducción de las tensiones internas (ver figura 6.4.11). Sin embargo, industrialmente no podemos aumentar ese tiempo por razones de productividad.

Por la razón previa se recurrió a aumentar ligeramente, 2°C, la temperatura en fase 2 en las producciones siguientes a la finalización de la investigación, ya que debería tener un efecto similar a aumentar aquel tiempo. Este aumento de temperatura se fijó como condición estándar en nuestro proceso industrial, para así verificar el

concepto demostrado en esta investigación. En la figura 6.9.1 se muestra la variación dimensional media a lo largo del año.

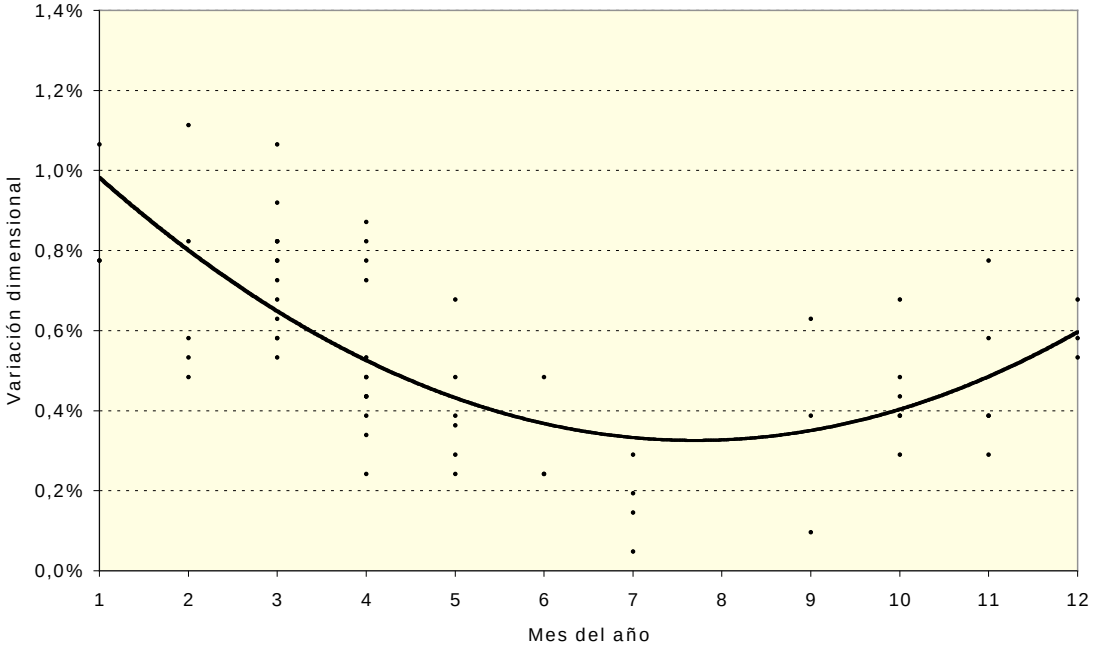


Figura 6.9.1. Variación dimensional de la referencia PE 30 ANZ en función del mes del año, después de aumentar la temperatura de fase 2 en 2°C

Como era de esperar se sigue apreciando la misma influencia de las condiciones ambientales sobre las tensiones internas (mayor en épocas frías del año que en periodos estivales) que la observada en la figura 6.8.1. Pero las tensiones internas han disminuido como consecuencia de ese aumento de temperatura en la prensa de fase 2, resultado que se puede observar en la figura 6.9.2 y que constituye una primera mejora real del proceso productivo.

El promedio anual de las variaciones dimensionales antes de subir la temperatura de fase 2 es de 0,7% frente a 0,5% después de subir dicha temperatura. Esta mejora, aunque significativa, no es suficiente para solucionar totalmente el problemas de ondulaciones, ya que el valor crítico de las variaciones dimensionales es 0,4% (figura 5.2.2), por debajo del cual no se producen dichas ondulaciones. Pero esto se consigue con el aumento de 2°C entre los meses de mayo y octubre.

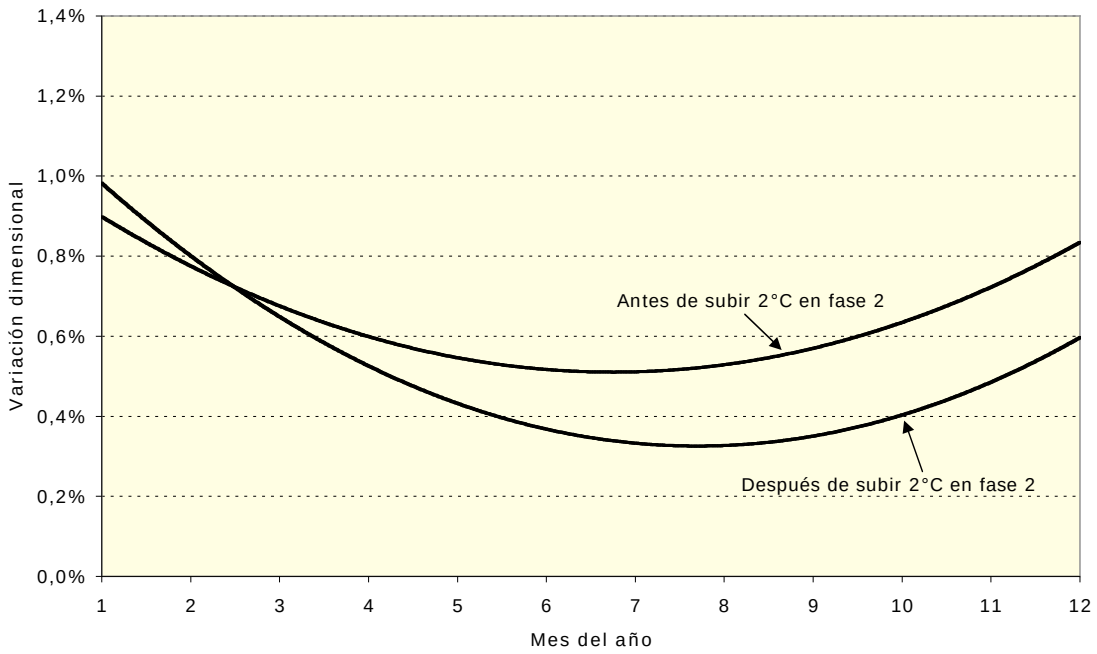


Figura 6.9.2. Comparativa de la variación dimensional de la referencia PE 30 ANZ en función del mes del año, antes y después de aumentar la temperatura de fase 2 en 2°C

6.10. Influencia de la velocidad de enfriamiento en Fase 2

En el apartado 5.3.6 sospechábamos que el origen de las tensiones internas se debían fundamentalmente a variaciones volumétricas (contracciones) producidas por una diferencia de presión del gas contenido en las celdas del centro del bloque con respecto las de su periferia, como veremos con más detalle en el siguiente capítulo. Esto nos llevó a pensar que, junto con la poca influencia sobre las variaciones dimensionales que han tenido hasta ahora las variables estudiadas, la causa de ese gradiente de presión podría deberse al fuerte gradiente de temperatura que experimenta el bloque durante la etapa de enfriamiento (figura 6.4.13), que llega a superar los 90°C.

Este gradiente de temperatura se debe al rápido enfriamiento del molde de fase 2 y al elevado aislamiento térmico del material. Por ello se decidió abordar la velocidad de enfriamiento de los moldes de fase 2 como la última variable analizada.

Con este propósito se ha buscado un enfriamiento muy poco forzado o enfriamiento lento (bloque codificado como ESL) con el fin de que la temperatura del material descienda lentamente frente al enfriamiento normal (bloque codificado como STD), que se realiza de forma mucho mas rápida. Como se puede observar en la figura

6.10.1, el bloque con enfriamiento estándar tiene una diferencia de temperatura entre el interior y el exterior, en el momento de la extracción, de 60°C frente a los 20°C en el caso del bloque con enfriamiento lento. Además, en el primer caso existen diferencias, como hemos dicho anteriormente, de más de 90°C en algún momento de su etapa de enfriamiento.

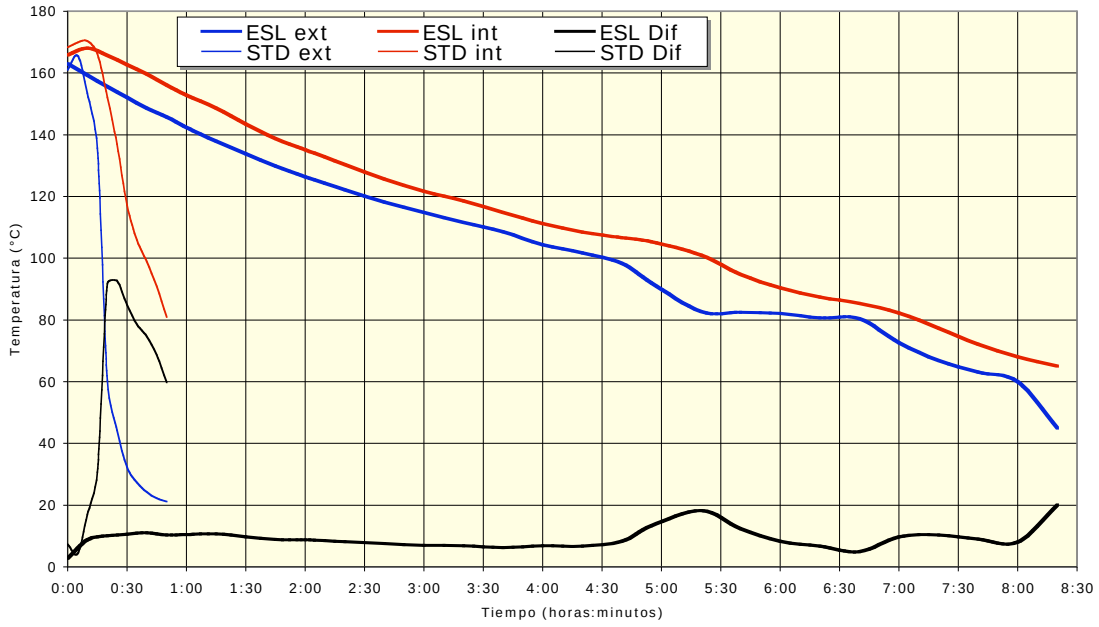


Figura 6.10.1. Evolución de la temperatura exterior e interior de un bloque de PE 30 ANZ C en las prensas de fase 2 en condiciones de enfriamiento lento (ESL) y en las condiciones de enfriamiento normal (STD)

Se determinaron las variaciones dimensionales de una muestra de seis bloques de cada una de las condiciones de enfriamiento, estándar (STD) y lento (ESL), cuyos resultados se representan en la figura 6.10.2.

Esta figura muestra la variación dimensional que hay en las dos muestras, siendo la del enfriamiento lento (ESL) prácticamente cero. Es la primera vez en este estudio que se obtiene unos resultados de nula variación dimensional, cuya explicación abordaremos en el capítulo que sigue.

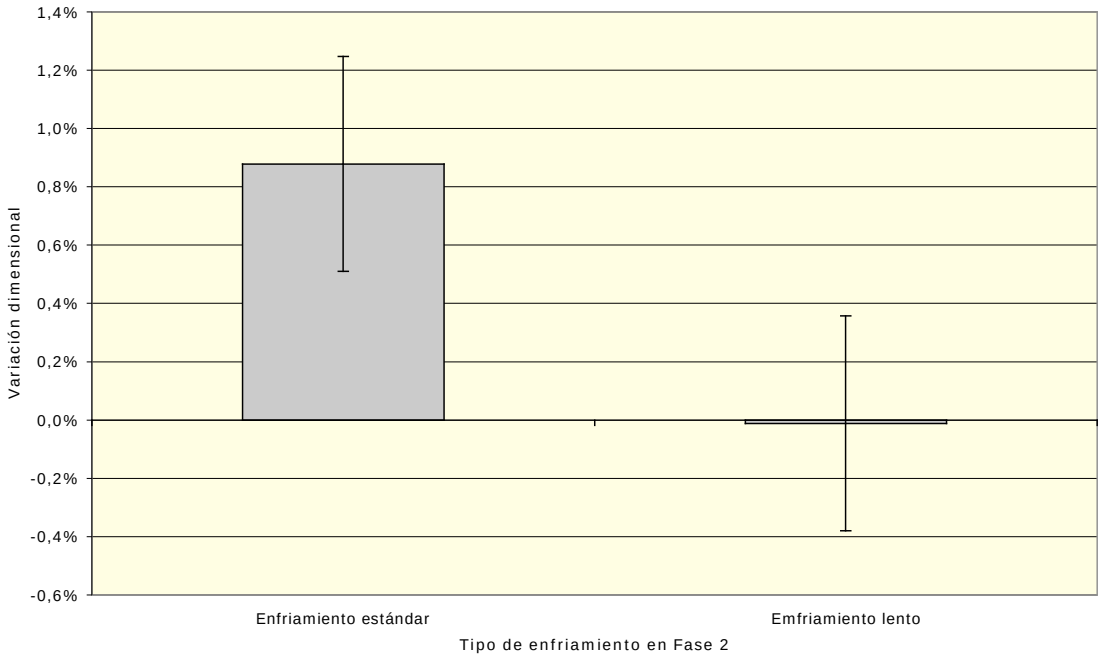


Figura 6.10.2. Variación dimensional de bloques de PE 30 con enfriamiento estándar (STD) vs. enfriamiento lento (ESL)

6.11. Conclusiones

Con todo ello, en la tabla 6.11.1, se resume los criterios iniciales para la reducción de la heterogeneidad y anisotropía de los bloques de espuma de poliolefina reticulada, elaborados por Microcel, S.A. mediante un proceso de moldeo por compresión.

ETAPA DE PROCESO									
	Rebanado	Mayor temperatura ambiente							
	Almacenamiento							Curado	
							Apilar inmediatamente		
	Fase 3						Añadir una Fase 3		
	Fase 2					Aumentar tiempo de enfriamiento			
					Disminuir velocidad de enfriamiento				
				Aumentar tiempo espumación					
			Aumentar temperatura						
	Formulación	Aumentar ZnO							
PARÁMETRO MEDIDO									
Tensiones internas									
Variación dimensional		=	✓	✓	✓	✓	×	=	×	✓
Densidad									
Heterogeneidad		×		×		=	✓	=	=	
Estructura celular									
Heterogeneidad tamaño celda				=		=				
Anisotropía P 1				×		✓				
Anisotropía P 4				✓		×				
Comportamiento térmico									
Heterogeneidad		=		×		✓	✓	✓	=	
Coeficiente expansión P1		=		×		=	✓	✓	✓	
Coeficiente expansión P4		=		✓		=	=	=	✓	

✓ favorable × adverso = poca influencia

Tabla 6.11.1. Criterios para la reducción de la heterogeneidad / anisotropía

Capítulo 7.

Presión celular

Índice

7.1. Introducción

7.2. Modelo teórico

7.3. Resultados experimentales

7.3.1. Toma de muestras

7.3.2. Efecto de un enfriamiento lento sobre la pendiente del modelo isotermo

7.3.3. Coeficiente de Poisson y presión celular

7.3.4. Esfuerzo de colapso

7.3.5. Bondad del modelo utilizado para la determinación de la presión celular

7.4. Discusión

7.4.1. Presión celular y tensiones internas

7.4.2. Enfriamiento en fase 2 y presión celular

7.4.3. Esfuerzo de colapso

7.4.4. Coeficiente de Poisson

7.5. Conclusiones

7.1. Introducción

En el capítulo 5 señalábamos que las tensiones internas y la heterogeneidad en la densidad eran dos atributos fundamentales que definían la calidad de la espuma. Se indicó entonces mecanismos que deberían incidir en la formación de estas heterogeneidades; posteriormente, en el capítulo 6, se analizó la influencia de ciertos factores del proceso de fabricación. Pero ya entonces adelantábamos que tendría que haber otro mecanismo que justificara mejor las tensiones internas, que no eran explicables mediante los mecanismos analizados previamente. Nuestras investigaciones han conducido a resaltar un nuevo mecanismo nunca considerado en la bibliografía, que es la presión celular.

El objeto del presente capítulo es determinar cómo la presión celular condiciona las tensiones internas, así como los factores del proceso que influyen sobre dicha presión.

Para ello se utilizará un modelo teórico que nos permitirá determinar la presión celular en el interior de los bloques, su evolución temporal y la dependencia de dicha presión con varios parámetros del proceso productivo.

7.2. Modelo teórico

Se ha utilizado el modelo de compresión isoterma de Gent & Thomas [Gent (1963)], [Skochdopole (1965)], también referido en numerosas publicaciones [Rusch (1970)], [Clutton (1991b)], [Gibson (1997)], [Mills (1997)], [Mills (2001b)], [Mills (2003b)], [Ruiz-Herrero (2004)], [Almanza (2004)].

Cuando se comprime uniaxialmente una espuma de celda cerrada, la carga aplicada es soportada por la estructura celular del polímero base y por el gas encerrado en el interior de las celdas, como se representa en la figura 7.2.1.

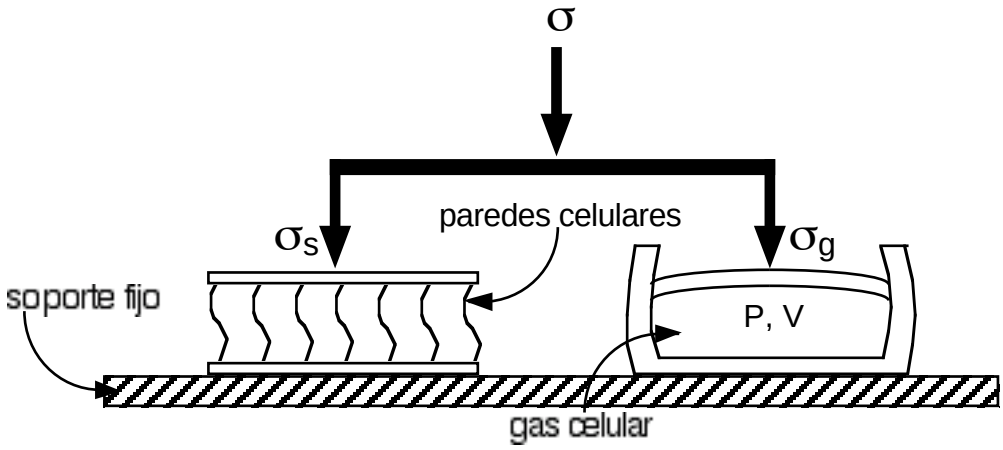


Figura 7.2.1. Mecanismo de compresión de una espuma de celda cerrada

Así, en una primera aproximación, el esfuerzo aplicado tiene dos contribuciones:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_g \tag{7.2.1}$$

donde σ_s es la esfuerzo soportado por el polímero base y σ_g es el soportado por el gas encerrado en las celdas.

Cuando el esfuerzo aplicado supera al esfuerzo de colapso de la espuma y el gas se comprime de forma isoterma, según el citado modelo, se verifica la siguiente relación:

$$\sigma = \sigma_c + \frac{P_o(1-2\nu)\varepsilon}{1-\varepsilon-x_s^o} \tag{7.2.2}$$

donde σ_c es el esfuerzo de colapso de la espuma, P_o es la presión celular, ε es deformación unitaria, ν es el coeficiente de Poisson y x_s^o es la fracción en volumen del polímero base antes de comprimir la espuma.

De manera que si representamos el esfuerzo aplicado (σ) (ver apartado 4.9.1) frente a $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon-x_s^o}$, obtendríamos un recta. Y en efecto, para deformaciones (ε) entre 0,25 y 0,70, el comportamiento es lineal.

De la pendiente de la curva σ vs. $\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon-x_s^o}$ se obtiene lo que han denominado ciertos autores "presión efectiva". Como ese término puede crear confusión en este trabajo, lo denominaremos "pendiente del modelo isotermo" o pendiente *P'*.

$$P' = P_o\,(1-2\nu) \tag{7.2.3}$$

Por otra parta, a partir de su ordenada en el origen de dicha representación, se obtiene el esfuerzo de colapso de la espuma (σ_c).

Este modelo nos va a servir para determinar los coeficientes de Poisson (ν) cuando se sepa que la espuma ha alcanzado la presión atmosférica (P_o = 0,0935 MPa, en la ciudad de Valladolid) mediante la siguiente expresión:

$$\nu = \frac{P_o - P'}{2P_o} \tag{7.2.4}$$

Y a partir de los coeficientes de Poisson, si estos son conocidos, podremos calcular las presiones celulares (P_o) cuando éstas no han alcanzado la atmosférica recurriendo a la siguiente expresión:

$$P_o = \frac{P'}{1-2\nu} \tag{7.2.5}$$

Para entender las hipótesis de partida del modelo utilizado y saber sus limitaciones, se planteó una revisión del origen de la ecuación (7.2.2), que se detalla a continuación.

Así, al aplicar una compresión axial en la dirección *z* sobre una probeta de espuma, se produce una deformación en dicha dirección que se define como:

$$\varepsilon_z = \frac{z_o - z}{z_o} \Rightarrow z = z_o(1-\varepsilon_z) \tag{7.2.6}$$

siendo las deformaciones laterales en las direcciones *x* e *y*:

$$\varepsilon_x = \frac{x - x_o}{x_o} \Rightarrow x = x_o(1+\varepsilon_x) \tag{7.2.7}$$

$$\varepsilon_y = \frac{y - y_o}{y_o} \Rightarrow y = y_o(1 + \varepsilon_y) \tag{7.2.8}$$

Definido el coeficiente de Poisson (ν) mediante la relación:

$$\nu = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z} \Rightarrow \varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z \nu_z \tag{7.2.9}$$

y llamando ε a ε_z se alcanza finalmente:

$$x \cdot y \cdot z = x_o \cdot y_o \cdot z_o (1 - \varepsilon)(1 + \varepsilon\nu)^2 \tag{7.2.10}$$

o lo que es lo mismo:

$$V = V_o (1 - \varepsilon)(1 + \varepsilon\nu)^2 \tag{7.2.11}$$

expresión que determina el volumen (V) de una probeta en forma de paralelepípedo, sometida a una deformación axial (ε) y con un coeficiente de Poisson (ν), a partir de su volumen inicial (V_o).

Por otra parte, si definimos la fracción sólida en la espuma inicial:

$$x_s^o = \frac{V_s^o}{V_o} \Rightarrow V_s^o = V_o \cdot x_s^o \tag{7.2.12}$$

y la fracción sólida de la espuma comprimida:

$$x_s = \frac{V_s}{V} \approx \frac{V_s^o}{V} \tag{7.2.13}$$

supuesto que el volumen de la fase sólida no varía con la deformación de la espuma.

Entonces:

$$x_s = \frac{V_o}{V} \cdot x_s^o \tag{7.2.14}$$

que relaciona la fracción sólida de la espuma comprimida (x_s) con la fracción sólida inicial (x^o_s) y la relación de volúmenes inicial (V_o) y final (V).

Volviendo a la primera parte de la expresión (7.2.13), en el que $x_s = \frac{V_s}{V}$, y sustituyendo V_s por $V - V_g$, donde V_g es la fracción volumétrica de gas, resulta:

$$x_s = \frac{V - V_g}{V} \Rightarrow V_g = V(1 - x_s) \tag{7.2.15}$$

que junto con la expresión (7.2.14) conduce a:

$$V_g = V - V_o \cdot x_s^o \tag{7.2.16}$$

sustituyendo a continuación V por $V_o(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2$ en la expresión (7.2.11), resulta finalmente:

$$V_g = V_o[(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2 - x_s^o] \tag{7.2.17}$$

Volviendo esta vez a la segunda parte de la expresión (7.2.13), en el que $x_s = \frac{V_s^o}{V}$ y sustituyendo V_s^o por $V_o - V_g^o$, donde V_g^o es volumen de gas inicial, obtenemos:

$$V_g^o = V_o(1 - x_s^o) \tag{7.2.18}$$

Si aproximamos que $P \cdot V_g = P_o \cdot V_g^o$ (ley de Boyle) y utilizamos las expresiones (7.2.17) y (7.2.18), resulta:

$$P = \frac{P_o(1 - x_s^o)}{(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\cdot\nu)^2 - x_s^o} \tag{7.2.19}$$

Como el esfuerzo de deformación soportado por el gas (σ_g) es igual a la sobrepresión $P - P_o$, quedará entonces:

$$\sigma_g = \left(\frac{1 - x_s^o}{(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2 - x_s^o} - 1\right) \cdot P_o \tag{7.2.20}$$

Cuando el esfuerzo supera al de colapso podemos aproximar que el esfuerzo soportado por la estructura celular del sólido (σ_s) es constante y se denomina esfuerzo de colapso (σ_c), con lo que la ecuación (7.2.1) quedaría:

$$\sigma = \sigma_c + \left(\frac{1 - x_s^o}{(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2 - x_s^o} - 1 \right) \cdot P_o \tag{7.2.21}$$

Hasta ahora las únicas aproximaciones han sido que la compresión es isoterma y que el modelo sólo es válido para situaciones de poscolapso.

Para llegar a la ecuación (7.2.2) se debe seguir desarrollando la anterior expresión como sigue:

$$\sigma = \sigma_c + \frac{1 - (1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2}{(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2 - x_s^o} \cdot P_o \tag{7.2.22}$$

$$\sigma = \sigma_c + \frac{\varepsilon - 2\varepsilon\nu + 2\varepsilon^2\nu - \varepsilon^2\nu^2 + \varepsilon^3\nu^2}{1 - \varepsilon - x_s^o + 2\varepsilon\nu - 2\varepsilon^2\nu + \varepsilon^2\nu^2 - \varepsilon^3\nu^2} \cdot P_o \tag{7.2.23}$$

despreciando los términos de ν^2:

$$\sigma = \sigma_c + \frac{\varepsilon - 2\varepsilon\nu + 2\varepsilon^2\nu}{1 - \varepsilon - x_s^o + 2\varepsilon\nu - 2\varepsilon^2\nu} \cdot P_o \tag{7.2.24}$$

y como:

$$\varepsilon - 2\varepsilon\nu + 2\varepsilon^2\nu \approx (\varepsilon - 2\varepsilon\nu) \cdot (1 + 2\varepsilon\nu)$$
$$1 - \varepsilon - x_s^o + 2\varepsilon\nu - 2\varepsilon^2\nu \approx (1 - \varepsilon - x_s^o) \cdot (1 + 2\varepsilon\nu)$$

como consecuencia de despreciar los términos de ν^2 y $\nu \cdot x_s^o$ entonces:

$$\sigma = \sigma_c + \frac{P_o(\varepsilon - 2\varepsilon\nu) \cdot (1 + 2\varepsilon\nu)}{(1 - \varepsilon - x_s^o) \cdot (1 + 2\varepsilon\nu)} \tag{7.2.25}$$

quedando esta expresión como la (7.2.2).

7.3. Resultados experimentales

7.3.1. Toma de muestras

Según el procedimiento indicado en el apartado 4.9.1, se realizaron ensayos de compresión para luego determinar la pendiente del modelo isotermo de un bloque de espuma PE 30 ANZ C con enfriamiento estándar (STD) y otro con enfriamiento lento (ESL) (ver figura 6.10.1). Para realizar estas experiencias se almacenaron sendos bloques en condiciones controladas (23±2°C y 50±10% de humedad relativa) durante varios días. Se fueron extrayendo probetas de distintas partes de cada bloque cada vez que se hacía un ensayo. El objetivo es analizar la evolución temporal de la pendiente del modelo isotermo en dos situaciones distintas en las que se puede presentar el material: en bloques enteros con sus pieles de moldeo y en planchas de 12 mm.

En el caso de bloques enteros, las probetas consisten en prismas con el espesor del bloque que se cortaron seguidamente en 7 planchas de 12 mm de espesor y se realizaron los ensayos en las cinco primeras planchas en unos casos o en todas las planchas en otros. El corte de estas probetas se realizó inmediatamente a su ensayo, no transcurriendo más de tres minutos, con el propósito de que esta operación afecte lo mínimo posible a la evolución temporal de las propiedades que se quieren medir. En esta situación, se obtuvieron una serie de resultados en función del tiempo transcurrido desde la fabricación del bloque.

En el caso de planchas de 12 mm, los bloques se rebanaron con antelación para luego ir cortando las probetas de cada una de las planchas y someterlas ensayo. En esta otra situación, los resultados son en función de los tiempos transcurridos desde la fabricación del bloque y desde el rebanado del mismo.

Las tablas 7.3.1 y 7.3.2 muestran las probetas ensayadas y los resultados obtenidos para las pendientes del modelo isotermo, en diferentes periodos de fabricación y/o de rebanado.

Muestra	Día	Día	Pendiente del modelo isotermo P' = $P_o(1-2\nu)$ por plancha (MPa)							
Código	Fabr.	Reb.	1	2	3	4	5	6	7	Global
STD1	1		0,0842	0,0742	0,0696	0,0703	0,0725			0,0756
STD2	9		0,0806	0,0788	0,0743	0,0739	0,0753			0,0775
STD3	18		0,0846	0,0788	0,0755	0,0759	0,0770			0,0793
STD4	37		0,0836	0,0778	0,0750	0,0746	0,0763			0,0784
STD5	123		0,0803	0,0767	0,0712	0,0726	0,0752			0,0761
STD6	200		0,0827	0,0807	0,0781	0,0784	0,0794			0,0804
ESL1	1		0,0719	0,0712	0,0733	0,0738	0,0726			0,0723
ESL2	9		0,0805	0,0746	0,0760	0,0744	0,0759			0,0766
ESL3	18		0,0883	0,0780	0,0789	0,0726	0,0781			0,0803
ESL4	37		0,0834	0,0774	0,0760	0,0766	0,0773			0,0788
ESL5	123		0,0813	0,0780	0,0758	0,0747	0,0776			0,0781
ESL6	200		0,0847	0,0788	0,0794	0,0804	0,0803			0,0810
STD R1	190	49	0,0887	0,0825	0,0811	0,0804	0,0804	0,0823	0,0868	0,0832
ESL R1	190	49	0,0870	0,0817	0,0802	0,0800	0,0798	0,0814	0,0861	0,0823
STD R2	249	2	0,0856	0,0836	0,0819	0,0809	-	0,0814	0,0869	0,0832
ESL R2	249	2	0,0888	0,0821	0,0800	0,0802	0,0801	0,0804	0,0875	0,0827
STD RTT	310	63	0,0874	0,0829	0,0851	0,0798	0,0820	0,0837	0,0878	0,0841
ESL RTT	310	63	0,0888	0,0825	0,0790	0,0810	0,0832	0,0831	0,0787	0,0823

Tabla 7.3.1. Resultado de las pendientes del modelo isotermo P'= $P_o(1-2\nu)$ de todas las muestras ensayadas de PE 30 ANZ C

Muestra	Día	Día	Esfuerzo de colapso de la espuma por plancha (MPa)							
Código	Fabr.	Reb.	1	2	3	4	5	6	7	Global
STD1	1		0,0393	0,0306	0,0276	0,0248	0,0257			0,0311
STD2	9		0,0380	0,0301	0,0266	0,0238	0,0245			0,0301
STD3	18		0,0307	0,0267	0,0255	0,0253	0,0258			0,0273
STD4	37		0,0345	0,0304	0,0276	0,0284	0,0294			0,0307
STD5	123		0,0358	0,0312	0,0301	0,0282	0,0291			0,0316
STD6	200		0,0362	0,0315	0,0307	0,0298	0,0298			0,0322
ESL1	1		0,0328	0,0291	0,0273	0,0266	0,0273			0,0293
ESL2	9		0,0324	0,0285	0,0265	0,0263	0,0272			0,0288
ESL3	18		0,0321	0,0289	0,0252	0,0254	0,0264			0,0284
ESL4	37		0,0345	0,0292	0,0279	0,0278	0,0286			0,0302
ESL5	123		0,0373	0,0315	0,0302	0,0302	0,0303			0,0326
ESL6	200		0,0374	0,0324	0,0321	0,0308	0,0318			0,0335
STD R1	190	49	0,0366	0,0332	0,0323	0,0317	0,0321	0,0326	0,0343	0,0333
ESL R1	190	49	0,0382	0,0344	0,0334	0,0332	0,0333	0,0340	0,0374	0,0348
STD R2	249	2	0,0347	0,0323	0,0307	0,0303	0,0314	0,0310	0,0354	0,0323
ESL R2	249	2	0,0362	0,0321	0,0317	0,0310	0,0316	0,0323	0,0352	0,0329
STD RTT	310	63	0,0359	0,0322	0,0298	0,0301	0,0303	0,0318	0,0365	0,0324
ESL RTT	310	63	0,0369	0,0332	0,0330	0,0319	0,0327	0,0335	0,0411	0,0346

Tabla 7.3.2. Resultado de los esfuerzos de colapso de la espuma (σ_c) de todas las muestras ensayadas de PE 30 ANZ C

La codificación de las muestras es como sigue:

- STD hace referencia a producciones estándares.
- ESL hace referencia a una prueba con un enfriamiento lento con respecto a la producción estándar.
- Los sufijos indican el número de serie de ensayo. Este número está relacionado con el tiempo transcurrido desde la fabricación y el ensayo, como se muestra en la segunda columna de la tabla.
- Los términos R1, R2, RTT indica una serie de ensayos de muestras rebanadas. En estos casos, el rebanado se ha hecho con mucha antelación al ensayo, siendo su tiempo el indicado en la tercera columna de la tabla.
- Las muestras con las letras TT, además, han recibido un tratamiento térmico previo al ensayo de 90°C durante 2 horas.
- Los valores globales de pendiente P' y esfuerzo de colapso son lo resultantes del promedio de las siete planchas del bloque y se calculan como:
  $[2*Promedio(P_1;P_7)+2*Promedio(P_2;P_6)+2*Promedio(P_3;P_5)+P_4]/7$
  siendo P_1 a P_7 los valores de las planchas 1 a 7.

El motivo de esta ponderación es para no dar demasiado peso a la plancha 4 en los casos que no se disponga de datos de las planchas 5, 6 o 7, ya que las parejas de planchas (1, 7), (2, 6) y (3, 5) son equivalentes.

7.3.2. Efecto de un enfriamiento lento sobre la pendiente del modelo isotermo

En las figuras 7.3.1 y 7.3.2 se representa respectivamente los resultados de la pendiente del modelo isotermo de las distintas planchas para las muestras STD y ESL.

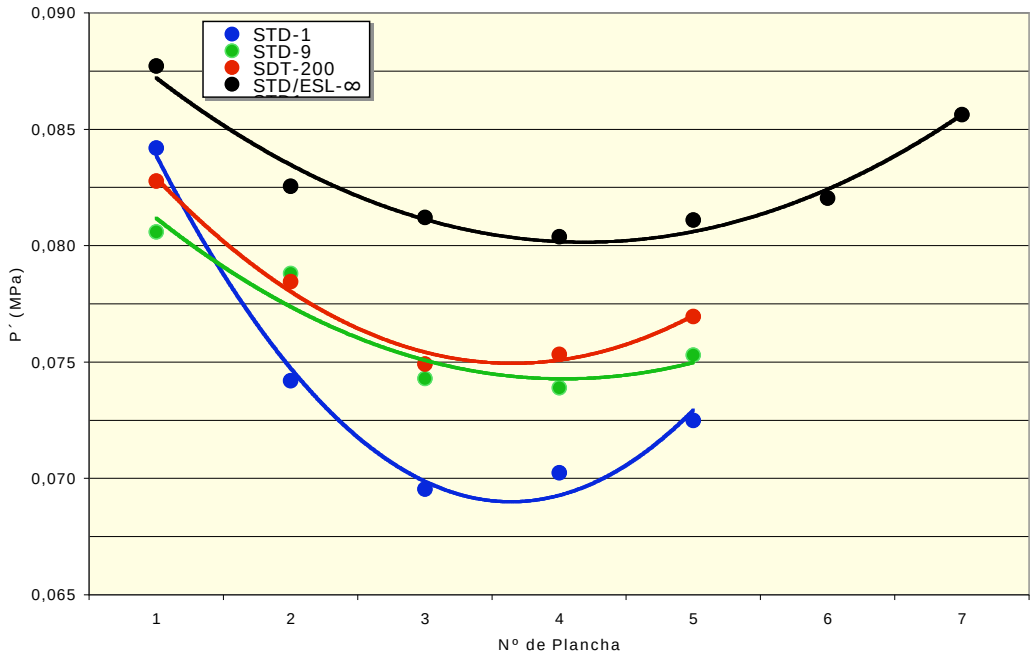


Figura 7.3.1. Pendiente del modelo isotermo del bloque PE 30 con enfriamiento estándar (STD) en distintos periodos de fabricación: 1 día, 9 días, 200 días e infinito

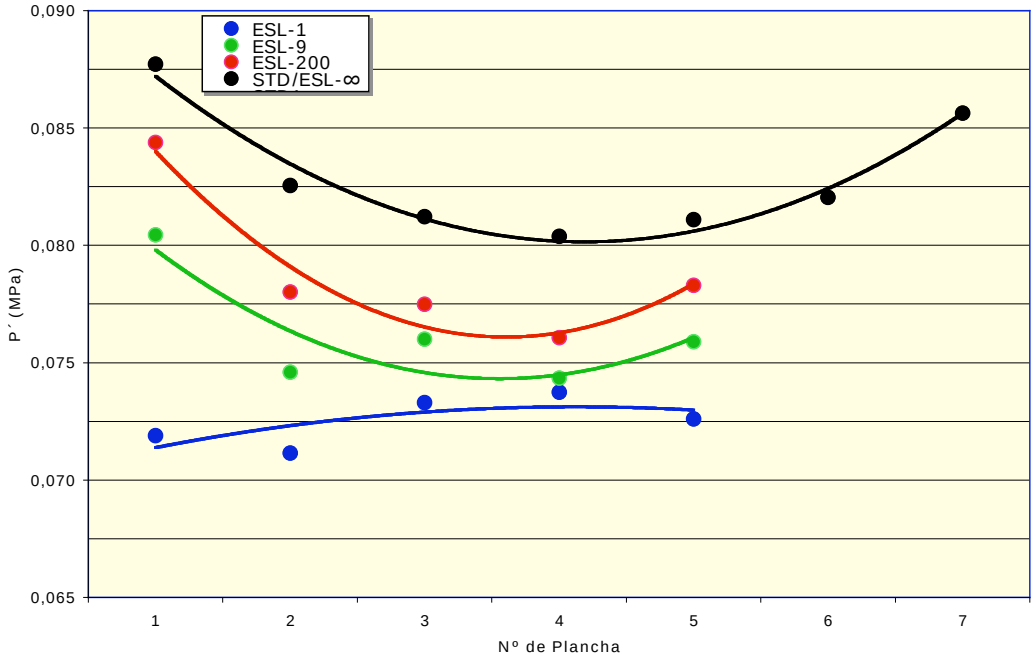


Figura 7.3.2. Pendiente del modelo isotermo del bloque PE 30 con enfriamiento lento (ESL) en distintos periodos de fabricación: 1 día, 9 días, 200 días e infinito

Aquí las series de ensayo de la tabla 7.3.1 se han promediado en cada plancha de acuerdo a los siguientes criterios:

- **1**. Serie 1. No se promedia con ninguna otra y corresponde al primer día tras la fabricación.
- **9**. Serie 2. Tampoco se promedia con ninguna otra y corresponde al noveno día tras la fabricación.
- **200**. Promedio de las series 3, 4, 5 y 6, cuyas pendientes P' apenas varían y se asignan al día 200 tras la fabricación.
- ∞. Promedio de todas las series R (rebanado). Se observa que no hay tendencia en la pendiente P' con el tiempo transcurrido desde el rebanado (figura 7.3.3). Se asigna al día infinito de fabricación por considerarse que no hay variación con el tiempo.

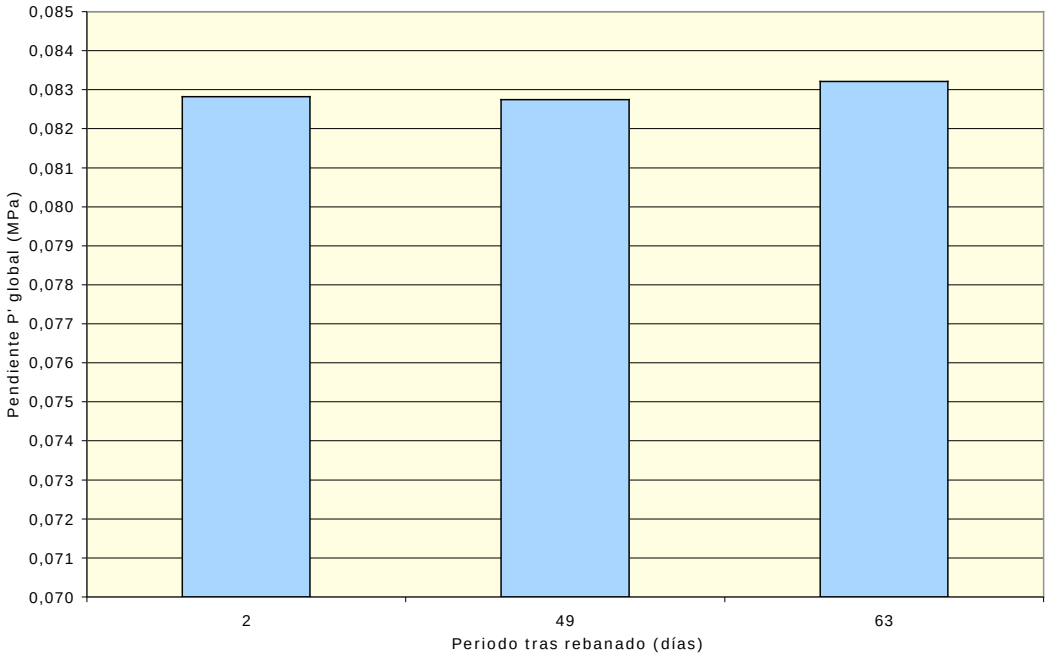


Figura 7.3.3. Pendiente del modelo isotermo global del bloque PE 30 en distintos periodos de rebanado: 2 día, 49 días y 63 días. La muestra de 63 días, además ha sufrido un tratamiento térmico previo de 90°C de 2 horas

En la figura 7.3.4 se recogen los valores promediados de la pendiente P' siguiendo los mismos criterios de antes, pero en este caso sólo para los valores globales.

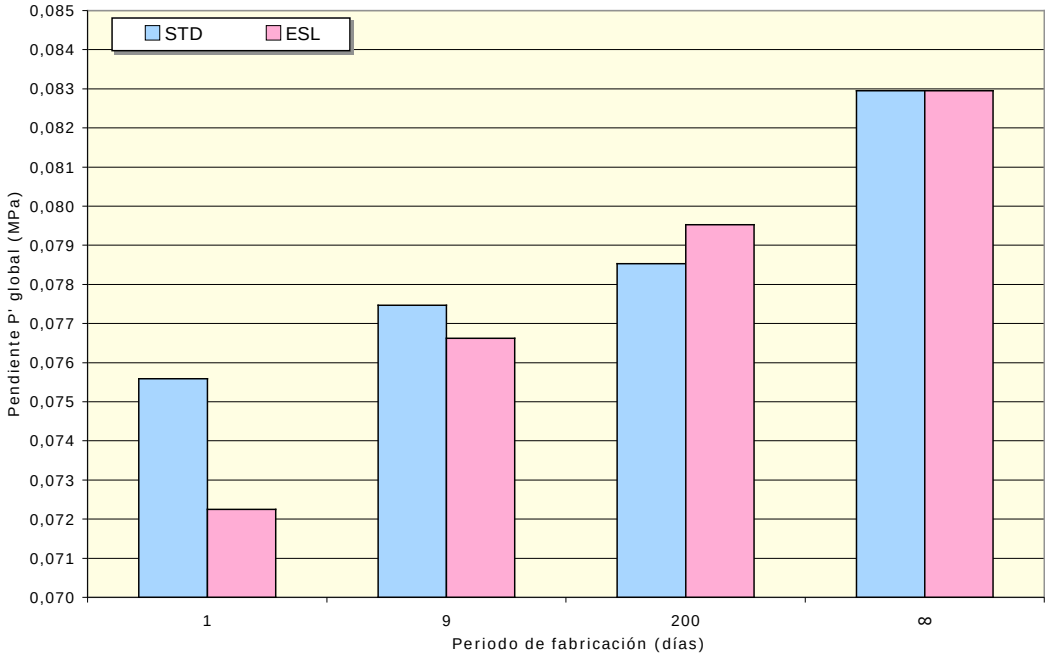


Figura 7.3.4. Evolución de la pendiente del modelo isotermo global del bloque PE 30 con enfriamiento estándar (STD) y con enfriamiento lento (ESL)

A la vista de las figuras previas se puede establecer los siguiente hechos:

i. La pendiente P' global varía con el tiempo transcurrido desde su fabricación.

ii. En bloques enteros sin rebanar, la pendiente P' global no logra estabilizarse en 200 días desde su fabricación.

iii. En cambio en bloque rebanado, la pendiente P' global ya es estacionaria a partir del segundo día tras el rebanado.

iv. La pendiente P' no es constante en las distintas planchas del bloque, incluso cuando el valor de la pendiente P' ya es estacionaria con el tiempo.

7.3.3. Coeficiente de Poisson y presión celular

Admitiendo que la pendiente del modelo isotermo (P') de las planchas rebanadas de la serie R no evoluciona con el tiempo porque ya han adquirido la presión atmosférica, se calcula entonces los coeficientes de Poisson de cada plancha utilizando la expresión (7.2.4). La figura 7.3.5 representan el coeficiente de Poisson (ν) en función del número de plancha de las muestras STD/ESL-∞, calculado a partir de la pendiente del modelo isotermo (P') y de la presión celular (P_o), suponiendo que la atmosférica es P_o= 0,0935 MPa.

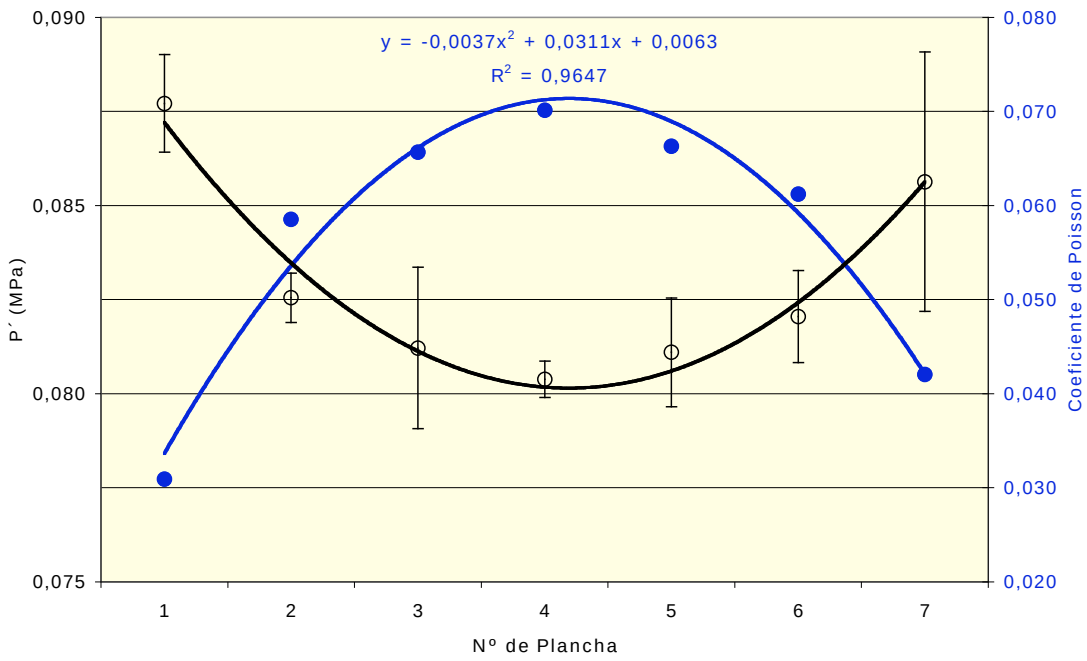


Figura 7.3.5. Coeficiente de Poisson (ν) en función del número de plancha de las muestras STD/ ESL–∞, calculado a partir de la pendiente del modelo isotermo y de la presión celular P_o = 0,0935 MPa

La tabla 7.3.3 muestra los resultados de los coeficientes de Poisson de cada plancha obtenidos mediante el ajuste parabólico de la figura anterior.

Nº Plancha	Coeficiente de Poisson (ν)
1	0,0337
2	0,0537
3	0,0663
4	0,0715
5	0,0693
6	0,0600
7	0,0427
Promedio	0,0567

Tabla 7.3.3. Resultado de los coeficientes de Poisson por número de plancha de las muestras de PE 30 ANZ C

A partir de los coeficientes de Poisson de la anterior tabla, se determina la presión celular de todas las muestras utilizando la expresión (7.2.5). En las figuras 7.3.6 y 7.3.7 se representan las presiones celulares de las distintas muestras en las distintas planchas.

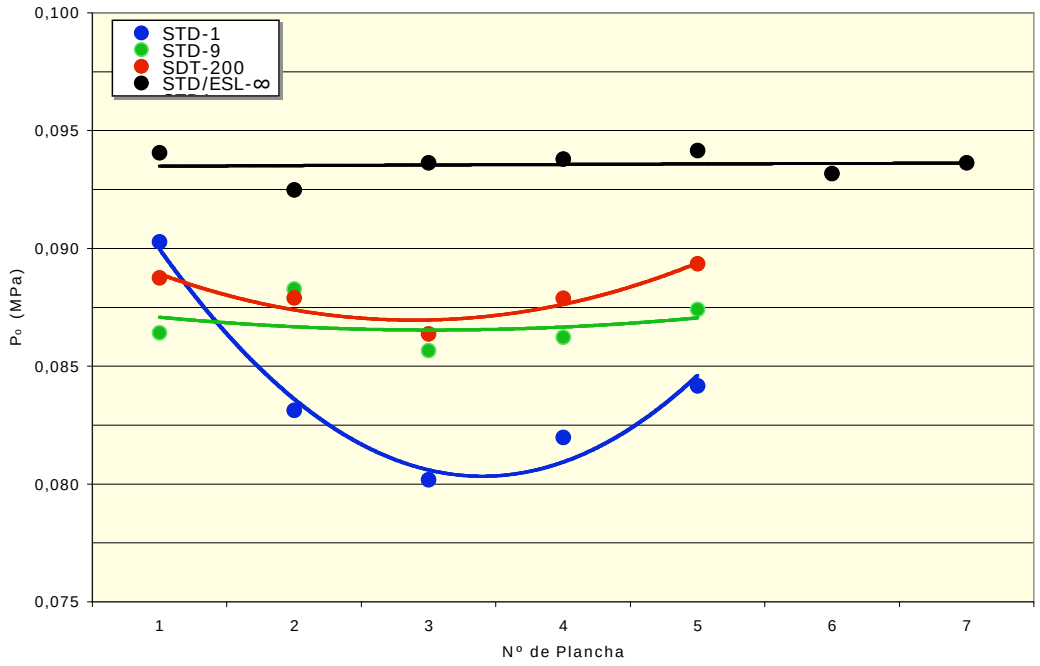


Figura 7.3.6. Presión celular en función del número de plancha del bloque PE 30 con enfriamiento estándar (STD) en distintos periodos de fabricación: 1 día, 9 días, 200 días e infinito

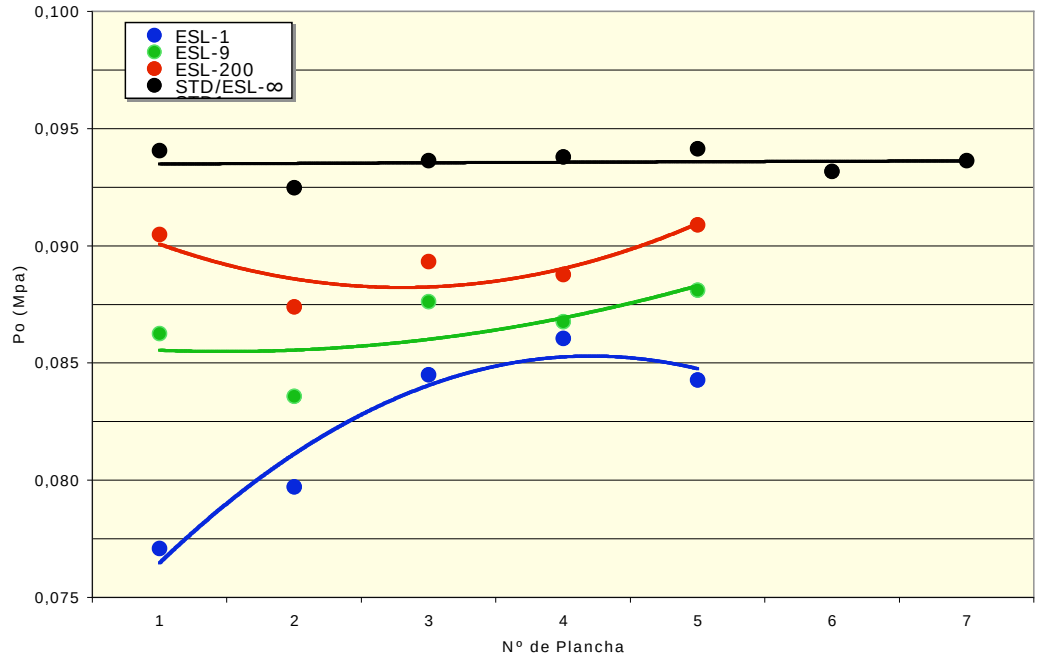


Figura 7.3.7. Presión celular en función del número de plancha del bloque PE 30 con enfriamiento lento (ESL) en distintos periodos de fabricación: 1 día, 9 días, 200 días e infinito

Finalmente se determina la presión global como media ponderada de las presiones de todas las planchas. Su evolución en función del tiempo queda reflejada en la figura 7.3.8.

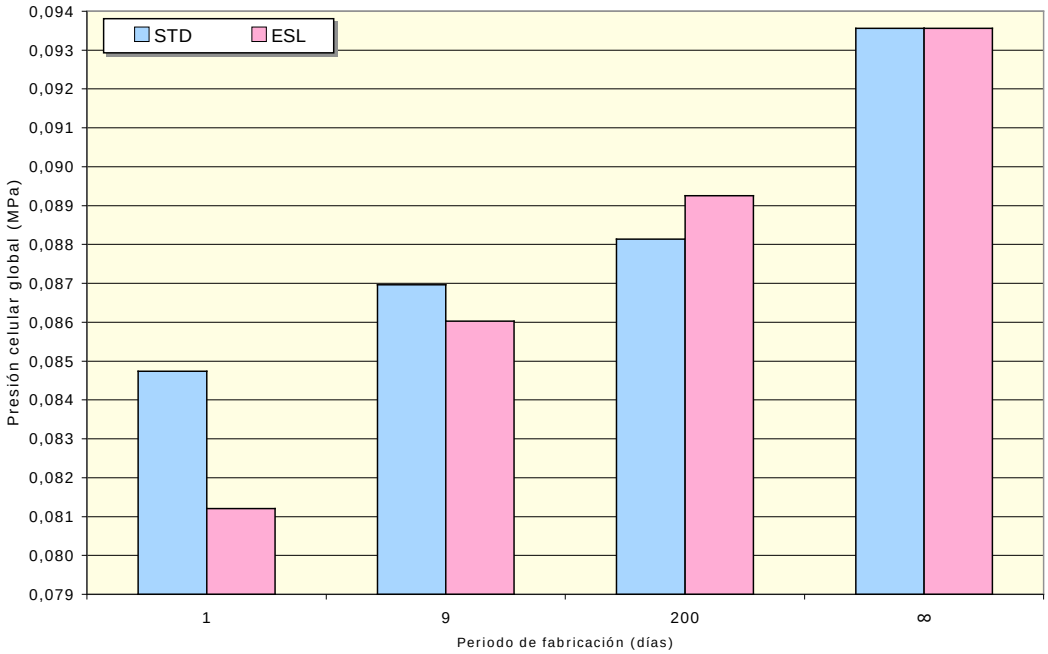


Figura 7.3.8. Evolución de la presión celular global de bloques de PE 30 con enfriamiento estándar (STD) y enfriamiento lento (ESL)

A la vista de las figuras previas se puede establecer las siguiente observaciones:

i. El coeficiente de Poisson no es constante en las distintas planchas del bloque, siendo mayor en las planchas centrales y menor en las externas.

ii. La presión celular global de las espumas crece con el tiempo transcurrido desde su fabricación, siendo siempre menor a la atmosférica.

iii. La presión celular no es constante en las distintas planchas del bloque. Su perfil evoluciona con el tiempo, siendo distinto dicho perfil en las muestras STD y en las ESL.

iv. En el caso de las muestras estándar (SDT), inicialmente la presión es menor en el centro del bloque y con el tiempo se va haciendo más constante en las distintas planchas del bloque.

v. En cambio en las muestras con enfriamiento lento (ESL), la presión inicialmente es mayor en el centro del bloque, contrariamente a las muestras estándar (STD). También con el tiempo, la presión se va igualando en las distintas planchas del bloque.

vi. La presión atmosférica en las celdas no se alcanza en 200 días. Probablemente se requiera de un periodo mucho más largo.

vii. En cambio la presión atmosférica se alcanza rápidamente tras el rebanado. Esto se puede afirmar porque no hay cambios significativo en la pendiente P' entre el día 2 y el 63 después del rebanado.

7.3.4. Esfuerzo de colapso

La figura 7.3.9 representa el esfuerzo de colapso en función del número de plancha de los dos grupos de muestras. Por un lado el de los bloques rebanados, que corresponden a las muestras que se han rebanado con varios días previos a su ensayo (las que se han denominado STD/ESL-∞). Por otro, el de los bloques enteros, que son el resto de muestras que sólo se rebanaron en el momento inmediato a su ensayo.

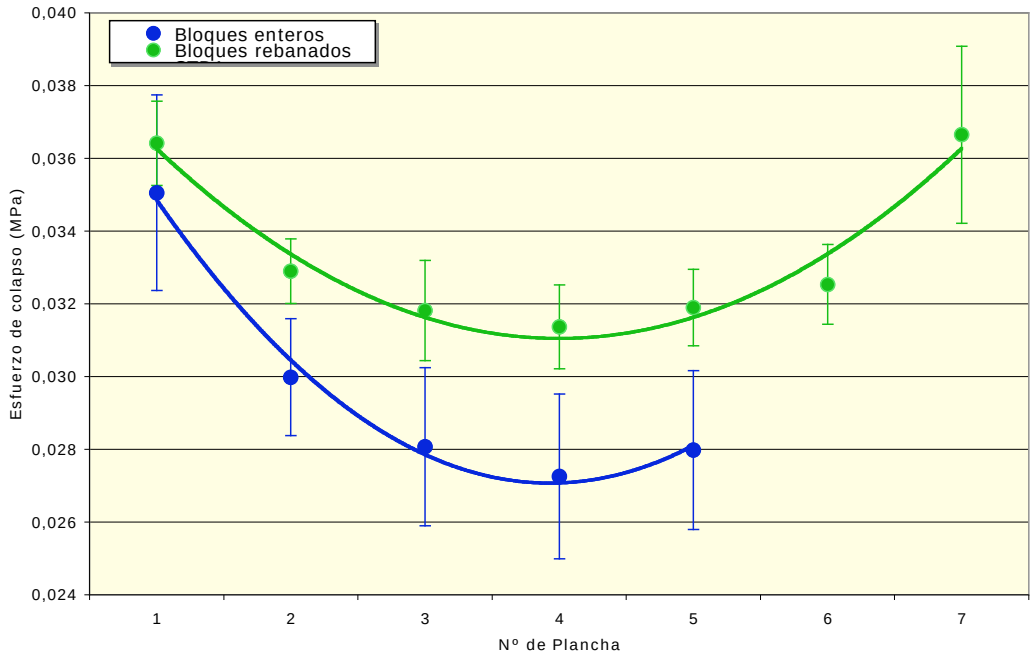


Figura 7.3.9. Esfuerzo de colapso en función del número de plancha de los bloques enteros y de los bloques rebanados

Las conclusiones que se puede extraer de la anterior figura son:

i. El esfuerzo de colapso es menor en las planchas centrales que en las externas.

ii. Cuando los bloques se rebanan, el esfuerzo de colapso aumenta, siendo especialmente significativo este aumento en las planchas centrales.

7.3.5. Bondad del modelo utilizado para la determinación de la presión celular

a) Ecuación simplificada

Los resultados de presión celular y esfuerzo de colapso se han determinado mediante la ecuación simplificada (7.2.2). Recordemos que esta ecuación se ha obtenido de la ecuación general (7.2.21) despreciado los términos de ν^2 y $\nu \cdot x_s^o$. Conviene verificar la bondad de esa simplificación comparando los resultado con ambas ecuaciones.

Así la figura 7.3.10, utilizando la ecuación simplificada, representa el esfuerzo de deformación de las planchas 1 y 4 de la muestra STD R1 en función de $(1-2\nu)\varepsilon/(1-\varepsilon-x_s^o)$. El coeficiente de Poisson es ν = 0,0337 para la plancha 1 y ν = 0,0715 para la plancha 4 (ver tabla 7.3.3). La pendiente de la recta es la presión celular y su ordenada en el origen el esfuerzo de colapso. Se hace lo mismo con la ecuación general en la figura 7.3.11, pero en este caso el esfuerzo de deformación se representa en función de $(1-x_s^o)/[(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2 - x_s^o] - 1$.

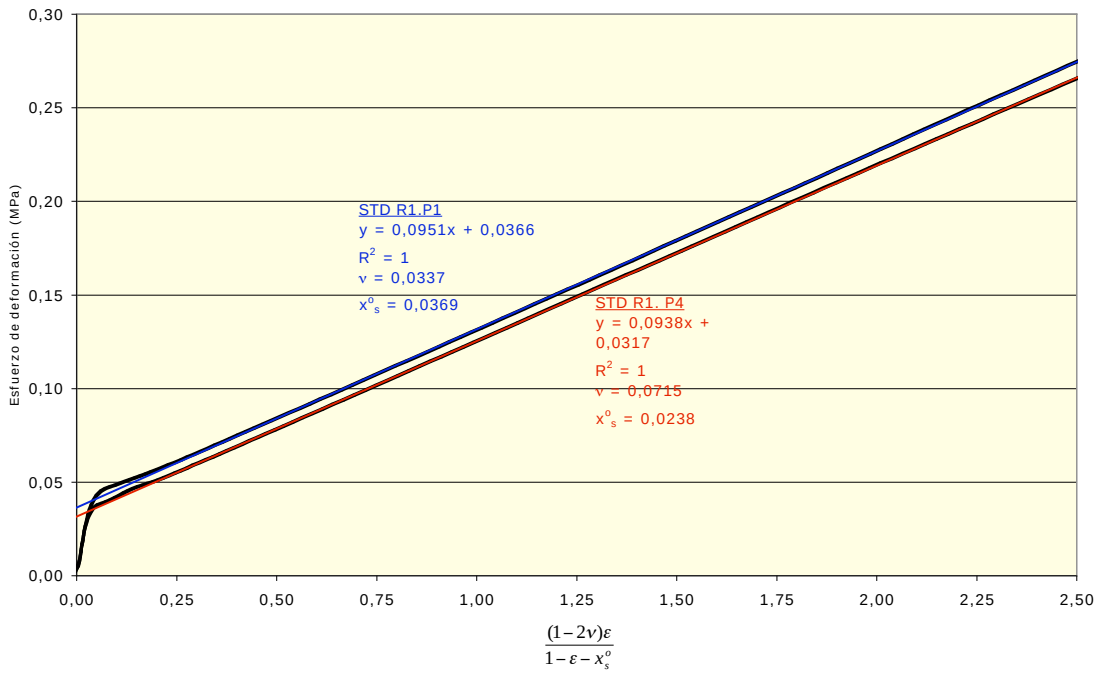


Figura 7.3.10. Esfuerzo de deformación (σ) en función de $(1-2\nu)\varepsilon/(1-\varepsilon-x_s^o)$ de las muestras SRD R1.P1 y SRD R1.P4

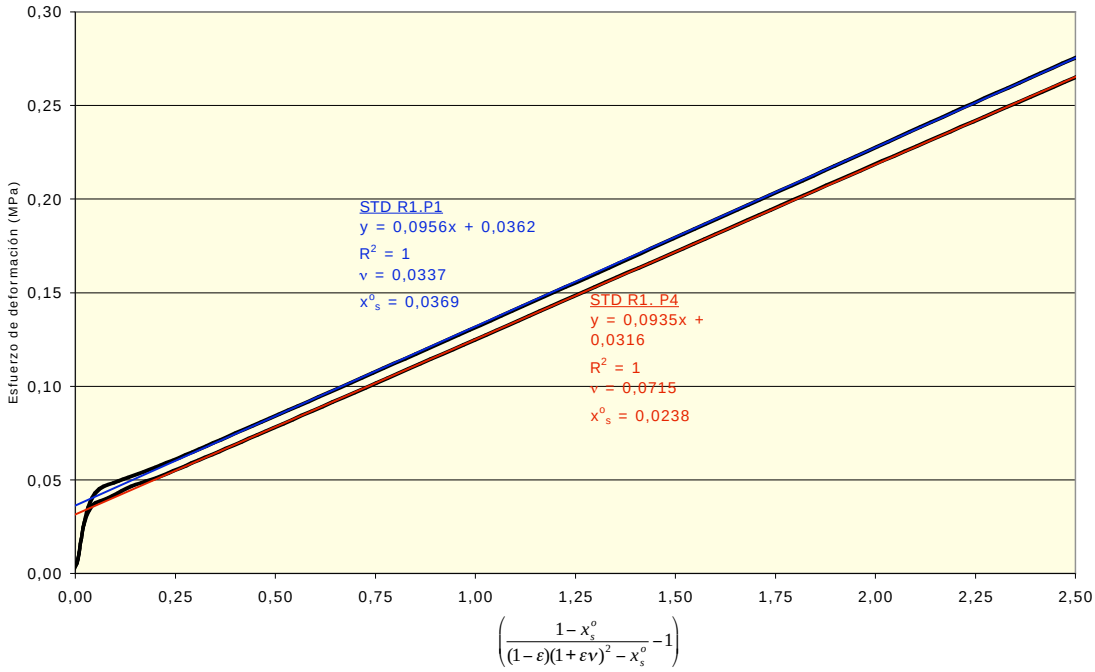


Figura 7.3.11. Esfuerzo de deformación (σ) en función de $(1-x_s^o)/[(1-\varepsilon)(1+\varepsilon\nu)^2-x_s^o]-1$ de las muestras SRD R1.P1 y SRD R1.P4

A partir de las figuras anteriores se puede calcular el tanto por ciento de diferencia de presión celular y de esfuerzo de colapso entre la expresión simplificada y la general, que se muestran en la tabla 7.3.4, que como se observa podemos considerar despreciable, lo que justifica el haber usado la ecuación simplificada para el cálculo de presiones y esfuerzos de colapso.

Muestra	Diferencia P_o (%)	Diferencia σ_c (%)
STD R1.P1	-0,52	1,10
STD R1.P4	0,32	0,32

Tabla 7.3.4. Diferencias porcentuales en la determinación de la presión celular (P_o) y el esfuerzo de colapso (σ_c) entre utilizar la ecuación simplificada y la general

b) Concordancia entre el coeficiente de Poisson calculado y el determinado experimentalmente

La anterior tabla 7.3.3 mostraba los coeficientes de Poisson calculados de cada una de las planchas del bloque. Para verificar si funciona el modelo utilizado, se midió experimentalmente el coeficiente de Poisson en cada una de las planchas (ver apartado

4.9.2). En la figura 7.3.12 se representa el coeficiente de Poisson experimental y el calculado para cada una de las planchas.

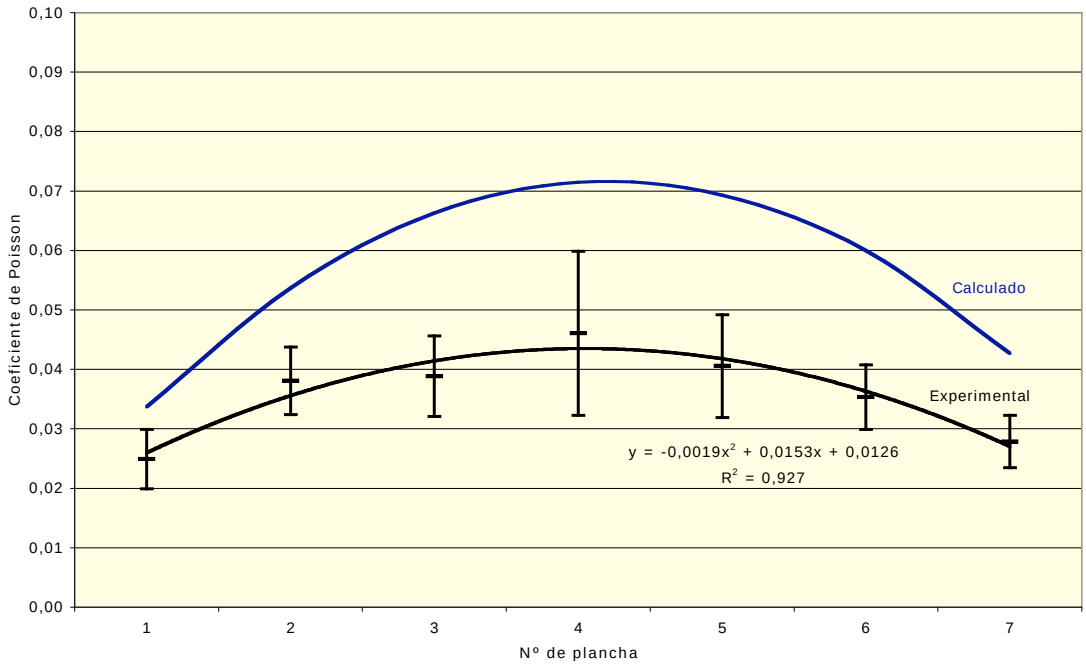


Figura 7.3.12. Coeficiente de Poisson experimental y calculado para cada plancha

Si bien los resultados numéricos no coinciden de forma exacta, existe una clara coincidencia cualitativa, que indica que los valores calculados reflejan una tendencia real del coeficiente de Poisson con el número de plancha. Esta discrepancia numérica puede deberse a que la medida precisa del coeficiente de Poisson es compleja, especialmente en muestras delgadas como las usadas en esta investigación. Otro factor que contribuiría a las diferencias encontradas, es que se observó que el coeficiente de Poisson no es constante con la deformación. Otros autores ya señalaban [Gibson (1997) p. 189] que la alta desviación del coeficiente de Poisson cuando se determina experimentalmente, refleja por un lado la variación del propio coeficiente de Poisson por la geometría celular y por otro, la dificultad inherente de medir esta propiedad.

7.4. Discusión

Se ha encontrado una concordancia bastante aceptable entre los datos experimentales y los calculados para el coeficiente de Poisson, lo cual avala el modelo isotermo desarrollado.

Este modelo ha permitido determinar la presión celular de las espumas, su esfuerzo de colapso y el coeficiente de Poisson. Es suficiente la expresión simplificada, que es más manejable e intuitiva, sin tener que recurrir a la ecuación general.

Con todos estos datos se pueden explicar los hechos referidos en los apartados 7.4.1, 7.4.2, 7.4.3 y 7.4.4.

7.4.1. Presión celular y tensiones internas

En capítulos previos se señaló que las tensiones internas se debían a la variación dimensional de las planchas cuando el bloque se rebana. Esa variación dimensional era heterogénea y anisótropa. Entonces se adelantaron dos mecanismos que ahora podemos explicar mejor.

Por un lado se producía una variación volumétrica. Pero ahora sabemos que dicha variación es debida a que la presión celular del bloque es subatmosférica y heterogénea. Cuando los bloques se rebanan, las planchas varían volumétricamente hasta alcanzan la presión atmosférica. Una forma de argumentar este comportamiento es comparar el módulo de comprensibilidad de la espuma medido experimentalmente a partir de la variación volumétrica que sufre el material y el calculado teóricamente. La figura 7.4.1 compara el resultado experimental frente al valor teórico aplicando el modelo de espuma de Kelvin [Almanza (2004)], obteniéndose una concordancia excelente.

El valor experimental se ha determinado a partir de la variación volumétrica que ha experimentado el bloque de espuma PE 30 NAT al ser rebanado (ver figura 5.2.1) y a partir de la presión global de la espuma PE 30 ANZ STD-1 (ver figura 7.3.6). El valor teórico se ha calculado mediante la ecuación (2.4.3) del modelo de espuma de Kelvin, también utilizado en la figura 5.3.7.

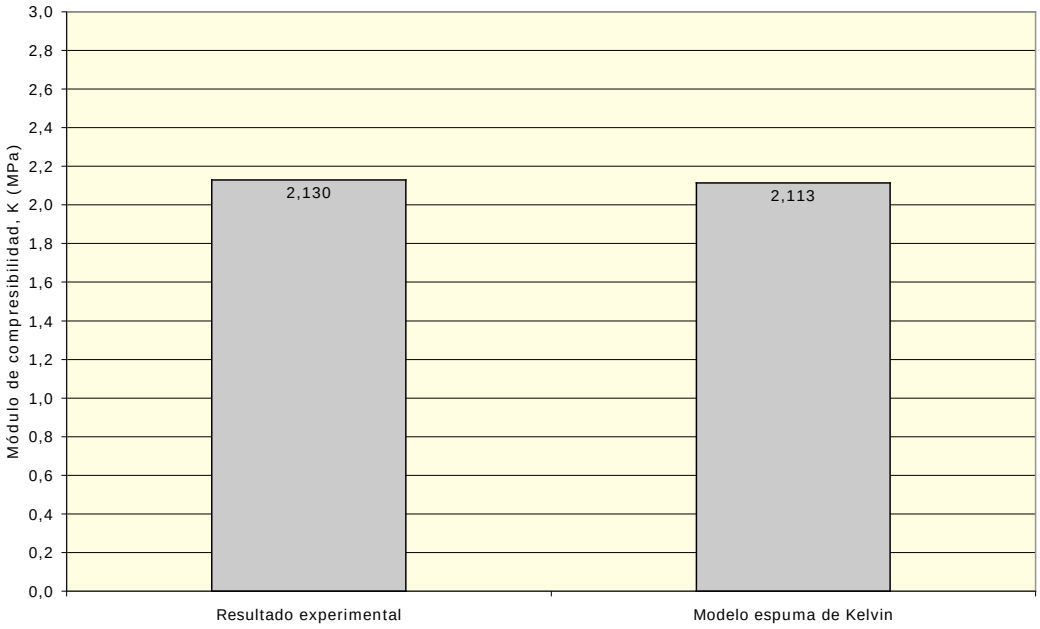


Figura 7.4.1. Módulo de compresibilidad de la espuma PE 30. Comparativa del resultado experimental frente al valor teórico aplicando el modelo de espuma de Kelvin (Los datos usados en el modelo fueron E = 275 MPa y ν = 0,15)

Por otro lado decíamos que esa variación dimensional era anisótropa debido a la relajación de la anisotropía celular, es decir, al rebanar el bloque alcanza la presión atmosférica variando su volumen; al ser la celdas anisótropas, las variaciones de volumen no son iguales en las tres dimensiones espaciales, siendo mayor en aquella dirección en las que las celdas tienen menor tamaño.

El segundo mecanismo es menos significativo que el primero, con lo que podemos concluir que el problema de las tensiones internas es la manifestación de una presión celular subatmosférica y heterogénea en el bloque. Esto es un hecho de especial importancia, porque numerosos autores suponían erróneamente que la presión celular era constante e igual a la atmosférica.

Este mencanismo explicaría que incrementar el tiempo de espumación en fase 2 (figura 6.4.11) o su temperatura (figura 6.9.2), disminuyen las variaciones dimensionales o lo que es lo mismo, las tensiones internas. El rendimiento de gas del agente espumante crece con eso dos parámetros de proceso (ver tabla 3.2.4 y figura 3.2.5) y en consecuencia aumenta la presión global del bloque, por lo tanto disminuyen las tensiones internas con dichos parámetros. Otra forma de incrementar la presión

global del bloque es aumentando la temperatura del mismo, por este motivo las tensiones internas son menores en época más cálidas de año (Figura 6.8.1).

7.4.2. Enfriamiento en fase 2 y presión celular

Otro hecho importante es que el comportamiento de la presión celular, a lo largo del espesor del bloque cuando la espuma está recién fabricada, depende de las condiciones de enfriamiento en fase 2. Por ejemplo, en unas condiciones la presión puede ser menor en el centro del bloque que en las orillas (STD) y en otras puede ocurrir todo lo contrario (ESL). Sin embargo, ese perfil evoluciona con el tiempo hasta hacerse casi constante, pero sin alcanzar la presión atmosférica. Para explicar este comportamiento se propone el siguiente mecanismo.

Cuando el material está espumando en fase 2, su temperatura es mayor en el centro del bloque que en la superficie debido a la reacción exotérmica del agente espumante (ver apartado 3.2.3). La cantidad de gas liberado por el agente espumante es mayor cuanto más alta es la temperatura, como se puede ver en la tabla 3.2.4. Por lo tanto, inicialmente antes de que comience el ciclo de enfriamiento, se parte de una espuma con mayor presión en el centro del bloque (plancha 4) que las zonas más externas (plancha 1).

Luego, dependiendo de cómo se realice el ciclo de enfriamiento, estándar (STD) o lento (ESL), la presión del gas evoluciona de forma diferente, como se indica a continuación.

Por una parte, cuando se produce el enfriamiento del bloque de forma muy brusca, como es el caso del material estándar (STD), la temperatura de la zonas más externa del bloque (plancha 1) se enfrían rápidamente en comparación con la zona más interna (plancha 4). En estas condiciones, las diferencias de temperaturas llegan a superar los 90°C, como se puede apreciar en la figura 6.10.1. Este importante gradiente de temperatura implica una gran diferencia de presiones, como consecuencia de la disminución de la presión de la zona de la plancha 1, lo que significa que se produce una difusión del gas de la zona de más presión (plancha 4) a las de menos (plancha 1). La difusión del gas no sólo está favorecida por el gradiente de presión, sino que también por la temperatura que todavía es elevada, que hace que el coeficiente de difusión sea

elevado. Esta difusión de gas del centro hacia la periferia es la causante de la menor presión en el centro de bloque (plancha 4), cuando éste ha llegado a la temperatura ambiente. Esta menor presión y también menor densidad de la plancha 4, ocasionan un encogimiento mayor con respecto a la plancha 1, causante las tensiones internas.

Ya en el capítulo 6 se vio que las tensiones internas disminuían cuando se incrementaba el tiempo de enfriamiento (figura 6.4.12). Ahora se puede decir que este hecho es debido a que cuanto mayor es el tiempo de enfriamiento, menor es la duración de difusión de gas. Es decir, cuanto mayor es el tiempo que está enfriando el material dentro del molde, menor es la temperatura de la plancha 4 cuando se extrae el bloque (figura 6.10.1), en consecuencia el tiempo que está caliente el centro del bloque es menor y por lo tanto, los mecanismos de difusión de gas estarán actuando durante menos tiempo.

Por otra parte, cuando el enfriamiento es muy lento, como es el caso del material ESL, la diferencia de temperatura entre las distintas zonas del bloque es menor. En este caso, la mayor diferencia de temperaturas es de 18°C (ver figura 6.10.1), con lo que el fenómeno de difusión tiene que ser menor. La existente sobrepresión inicial de la plancha 4 sobre la 1, que existía antes de comenzar el ciclo de enfriamiento, no desaparece del todo, con lo que el bloque recién fabricado tiene mayor presión en el centro (plancha 4). Esta mayor presión en la plancha 4 impide que encoja más que la plancha 1, con lo que no se manifiestan las tensiones internas.

La conclusión es que mediante las condiciones de enfriamiento en fase 2, podemos controlar el gradiente de presión celular y por lo tanto las tensiones del bloque recién fabricado (figura 6.10.2).

7.4.3. Esfuerzo de colapso

El esfuerzo de colapso disminuye a medida que nos acercamos al centro del bloque. Esto es lógico porque también lo hace la densidad. Para ver mejor el efecto de la densidad sobre el esfuerzo de colapso, en la figura 7.4.2 representamos el esfuerzo de colapso a presión celular constante en función de la fracción de volumen del polímero base (x_s^o) de las muestras R.

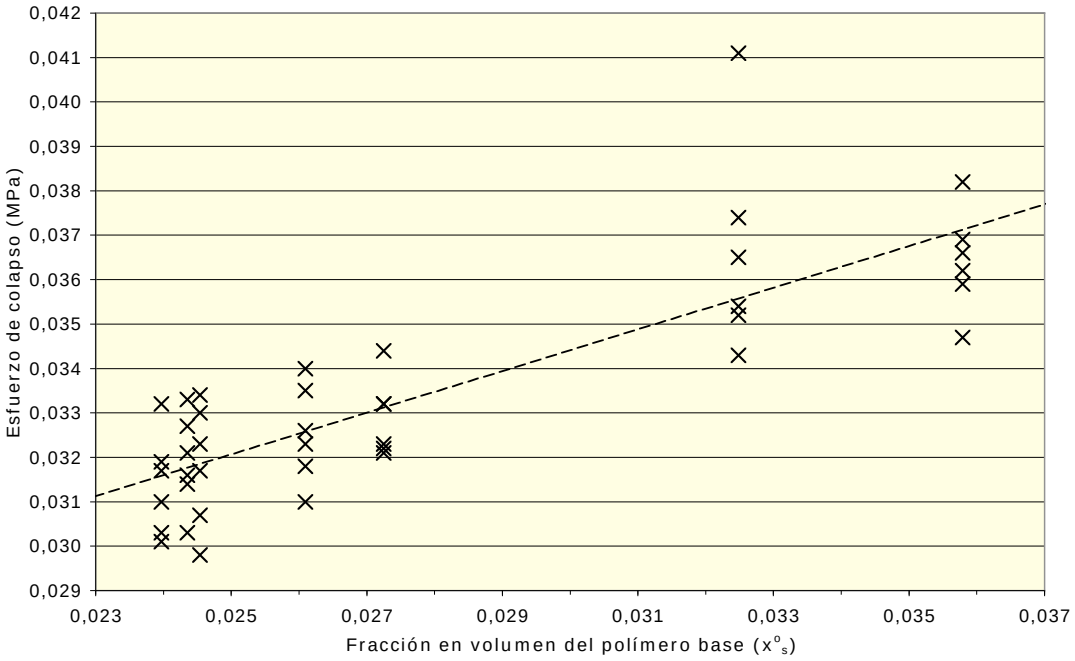


Figura 7.4.2. Esfuerzo de colapso a presión celular constante en función de la fracción en volumen del polímero base (x_s^o). Las muestras corresponden a todas las plancha de los bloques rebanados (R)

Sin embargo cuando se rebana el bloque, crece el esfuerzo de colapso en todas las planchas (figura 7.3.9), siendo este hecho especialmente significativo en las centrales.

Para razonar este aumento del esfuerzo de colapso, recordemos las tres características que varían tras el rebanado del bloque: relajación de la anisotropía celular, disminución volumétrica y aumento de la presión.

En primer lugar, la relajación de la anisotropía celular debería producir una disminución del esfuerzo de colapso en la plancha 4. Las celdas de la plancha 4 están alargadas en la dirección de la compresión y después del rebanado la anisotropía celular disminuye, con lo que debería disminuir el esfuerzo de colapso. Sin embargo el esfuerzo de colapso aumenta.

Por otro lado, la disminución volumétrica produce un pequeño incremento de la densidad, que justifica en parte el aumento del esfuerzo de colapso. Pero esto no debería ser suficiente para explicar el efecto, ya que el aumento de densidad es muy pequeño frente al crecimiento del esfuerzo de colapso.

Finalmente, podemos decir que el aumento de la presión celular explicaría el citado crecimiento del esfuerzo de colapso, como se puede apreciar en la figura 7.4.3, donde se representa el esfuerzo de colapso a densidad constante frente a la presión celular de la plancha 4 para todas las muestras ensayadas.

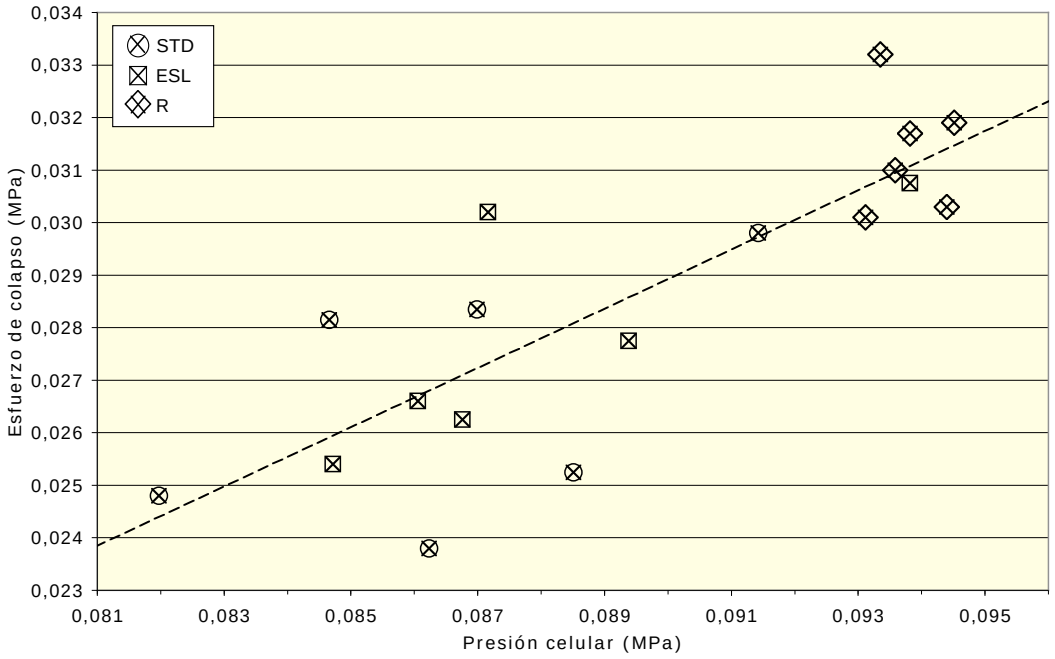


Figura 7.4.3. Esfuerzo de colapso a densidad constante en función de la presión celular. Las muestras corresponden a la plancha 4 de bloques estándar (STD), con enfriamiento lento (ESL) y rebanados (R)

A la vista de todos estos hechos, podemos concluir que el esfuerzo de colapso depende de la densidad y de la presión celular. Y que al rebanar el bloque se incrementa el esfuerzo de colapso debido a que la presión celular también lo hace.

7.4.4. Coeficiente de Poisson

Otro de los resultados, que también tiene mucha importancia, ha sido comprobar que el coeficiente de Poisson en las distintas planchas del bloque, ni es nulo ni constante (figura 7.3.12).

Ciertos autores ya habían observado que el valor de la presión obtenida a partir de la pendiente del modelo isotermo, era diferente de la presión atmosférica. Las hipótesis que indicaron para explicar ese resultado, sin decantarse por ninguna de ellas, eran que el coeficiente de Poisson no era nulo, que la presión celular no era la

atmosférica o incluso que el modelo no era adecuado y que debería incluir un esfuerzo de colapso dependiente de la deformación. De acuerdo con el presente estudio, todo apunta a las dos primeras hipótesis.

La causa de que el coeficiente de Poisson no sea constante puede deberse a la anisotropía celular (figura 5.3.4), por la que se produce mayor deformación lateral cuanto más alargadas sean las celdas en el sentido de la deformación axial. Esto se puede ver con un sencillo modelo de celdas bidimensionales en forma de rombos (figura 7.4.4): la deformación lateral es mayor cuanto menor sea la anchura del rombo y en consecuencia mayor es el coeficiente de Poisson.

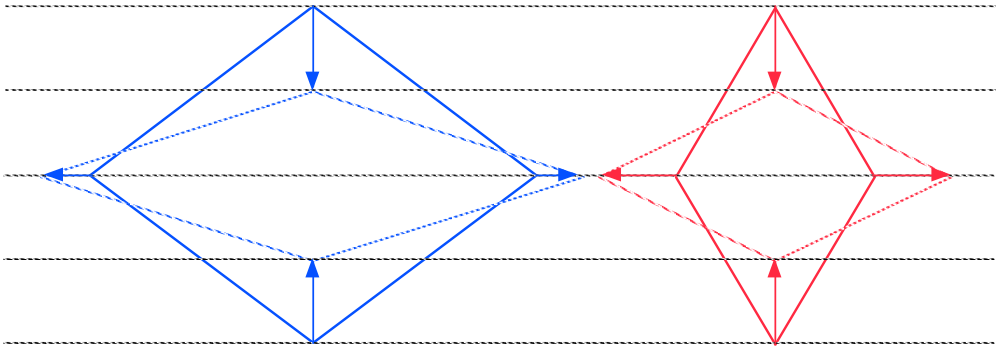


Figura 7.4.4. Modelo de celdas bidimensionales a las que se les somete a deformación

7.5. Conclusiones

Como resultados fundamentales de esta investigación, destacamos los siguientes:

i. Se ha demostrado que el modelo isotermo es adecuado para determinar la presión celular y el coeficiente de Poisson de bloques de espuma de poliolefina reticulada fabricados mediante un proceso de moldeo por compresión.

ii. La presión celular de estos bloques es subatmosférica y heterogénea, siendo esas las causas de las tensiones internas.

iii. La presión celular experimenta un muy lento incremento con el tiempo cuando se trata de bloques enteros. Tras el rebanado del mismo, la presión atmosférica se alcanza en un corto periodo de tiempo.

iv. La forma en que los bloques son enfriados durante la etapa de fase 2, modifica en gran media la distribución de la presión en el interior del material, permitiendo fabricar espumas con tensiones internas nulas.

v. El coeficiente de Poisson en las distintas planchas del bloque ni es nulo ni constante. La anisotropía celular contribuye a que el coeficiente de Poisson varíe.

vi. El esfuerzo de colapso de estos materiales depende de la densidad y de la presión celular. Al rebanar los bloques se incrementa el esfuerzo de colapso debido a que la presión celular también lo hace.

Capítulo 8.

Optimización para el proceso de termoconformado

Índice

8.1. Introducción

8.2. Características estructurales que influyen en el termoconformado

8.2.1. Materiales de partida

8.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

8.2.3. Determinación del contenido en gel

8.2.4. Análisis termomecánico (TMA)

8.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

8.2.6. Discusión

8.2.7. Mecanismos de colapso

8.3. Puesta a punto de un método de medida de la capacidad termoconformado de la espuma

8.3.1. Procedimiento general de ensayo

8.3.2. Resultados experimentales

8.3.3. Discusión

8.4. Optimización de la formulación

8.4.1. Materiales

8.4.2. Resultados de caracterización

8.4.3. Pruebas de termoconformado en horno

8.4.4. Discusión

8.5. Conclusiones

8.1. Introducción

En capítulos anteriores se estudió la optimización de las espumas para minimizar las tensiones internas que se manifiestan fundamentalmente durante una de las operación básicas de transformación: el rebanado. Ahora estudiaremos el proceso de optimización de la espuma para otra operación tecnológica importante: el termoconformado.

De la gama de procesos de termoconformado existentes, nos centraremos en la técnica de moldeo por compresión (ver apartado 2.6.2). Este es un método que tiene similitudes con el de fabricación de las espumas objeto de la presente investigación (ver apartado 3.1.2).

En este capítulo se presentan los resultados del proyecto de investigación **"Análisis y Optimización del Termoconformado de Espumas de Poliolefinas Reticuladas mediante Moldeo por Compresión"**. El objetivo de este proyecto fue desarrollar una formulación de espuma de baja densidad con base poliolefina reticulada, de manera que se optimizaron su capacidad de termoconformado, consiguiendo un producto de mayor calidad que los materiales existentes.

En una primera etapa de la investigación se caracterizaron un conjunto de materiales para averiguar qué parámetros estructurales de la espuma condicionan su termoconformabilidad. Para ello se evaluaron la relación, si es que existe, entre unos bloques de espuma y las piezas termoconformadas obtenidas a partir de dichos bloques, donde se observaron algunas piezas termoconformadas de forma correcta ("Pieza-Buena") y otras no ("Pieza-Defectuosa").

Luego, en una segunda etapa, se puso a punto un método de medida de la capacidad de termoconformado de la espuma.

Y finalmente, en una tercera etapa se optimizó la formulación de la espuma de poliolefina basada en la referencia PE 40 ANZ, con objeto de que presente mejores características que la espuma estándar, cuando es sometida a un proceso de termoconformado.

En investigaciones paralelas también se pudo mejorar la capacidad de termoconformado homogeneizando la estructura celular y el comportamiento térmico del material mediante tratamientos térmicos [González-Peña (2006)], pero el objeto de esta parte de nuestra investigación ha conseguido hacerlo sin añadir ninguna otra etapa al proceso de fabricación.

8.2. Características estructurales que influyen en el termoconformado

8.2.1. Materiales de partida

Las etapas en el proceso de termoconformado se esquematiza en la figura 8.2.1. Durante estas etapas se tomaron un conjunto total de seis materiales de la referencia PE 40 ANZ producido en dos lineas industriales de fabricación, cuyas características básicas se recogen en la tabla 8.2.1.

Ya se describió el proceso de fabricación de las espumas en el capítulo 3, sin embargo los valores de los parámetros de proceso en las dos lineas de fabricación son diferentes. Las principales diferencias están en los tiempos y temperatura de espumación, donde en la linea A los tiempos son más cortos y temperaturas mas altas que en la linea C. Esto también obliga a que las formulaciones sean distintas, así por ejemplo la concentración de agente reticulante es menor en la linea A que en la C.

Se ha intentado que las muestras sean lo más similares entre sí, eligiendo por un lado planchas de densidad y dureza parecidas, y por otro lado piezas termoconformadas con una masa lo más próxima posible. Las piezas termoconformadas, que fueron fabricadas por un cliente de la empresa Microcel S.A. a partir de las planchas de espuma de éste, forman parte de un componente del espejo retrovisor de un automóvil. Se han observado en ciertas piezas un acabado poco definido y con evidencias de colapso de la estructura celular (Pieza-Defectuosa), frente a las otras piezas que presenta un aspecto bien definido y sin síntomas de colapso (Pieza-Buena). Las imágenes de estas muestras se presentaron en el capítulo 1 (figura 1.1.2).

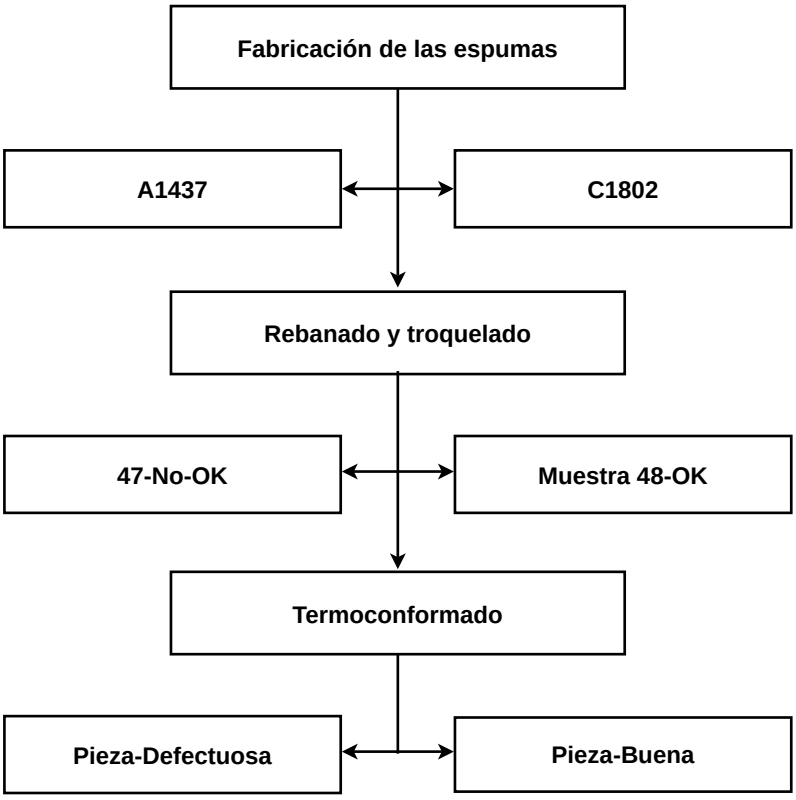


Figura 8.2.1. Etapas en el proceso de termoconformado y toma de la muestras A1473, C1802, 47-No-OK, 48-OK, Pieza-Defectuosa y Pieza-Buena

Muestra	Descripción
A1437	Plancha nº 4 de 10 mm de espesor de un bloque de PE 40 ANZ fabricado de la línea A con el lote A1437.
C1802	Plancha nº 4 de 10 mm de espesor de un bloque de PE 40 ANZ fabricado en la línea C con el lote C1802.
47-No-OK	Plancha de 8 mm de espesor de un bloque de PE40 ANZ precursora de la pieza que termoconforma mal y que se cree que es de la línea A. Tiene una dureza 47 Shore^{oo} y una densidad 22,5 Kg/m^3.
48-OK	Plancha de 8 mm de espesor de un bloque de PE40 ANZ precursora de la pieza que termoconforma bien y que se cree que es de la línea C. Tiene una dureza 48 Shore^{oo} y una densidad 21,96 Kg/m^3.
Pieza-Defectuosa	Pieza de 5,34 g de masa termoconformada a partir de las espumas 47-No-OK y que presenta zonas de desplome.
Pieza-Buena	Pieza de 5,43 g de masa termoconformada a partir de las espumas 48-OK y que no presenta zonas de desplome.

Tabla 8.2.1. Descripción de la muestras A1473, C1802, 47-No-OK, 48-OK, Pieza-Defectuosa y Pieza-Buena

Para caracterizar estos materiales se utilizaron las siguientes técnicas:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC) (apartado 4.2)
- Determinación del contenido en gel (apartado 4.3)
- Análisis termomecánico (TMA) (apartado 4.8)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) (apartado 4.5)

8.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se determinaron características como la cristalinidad, la temperatura de fusión y la temperatura de descomposición del polímero mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la tabla 8.2.2 se detallan los valores fundamentales obtenidos a partir de los termogramas representados en las figuras B.1 a B.6 de los apéndices.

Muestra	**Primer ciclo de calentamiento**			**Segundo ciclo de calentamiento**			**T_d (°C)**
	T_m (°C)	**dH/dT_m (J/g)**	**χ_c (%)**	**T_m (°C)**	**dH/dT_m (J/g)**	**χ_c (%)**	
A1437	109,35	-119,60	41,53	109,85	-105,20	36,53	257,7
C1802	108,85	-118,73	41,23	109,17	-105,07	36,48	257,9
47-No-OK	109,17	-114,58	39,78	109,68	-103,70	36,01	256,5
48-OK	109,69	-112,77	39,16	109,51	-100,99	35,07	253,8
Pieza-Defectuosa	109,21	-107,24	37,24	110,39	-97,19	33,74	245,3
Pieza-Buena	108,99	-112,63	39,11	110,17	-107,71	37,40	257,5

Tabla 8.2.2. Valores para cada referencia de la temperatura de fusión (T_m), intercambios de energía dH/dT_m y cristalinidad (χ_c) en el primer y segundo ciclo de calentamiento y la temperatura de degradación del polímero base (T_d)

De estos resultados podemos resaltar lo siguiente:

i. La pieza con zonas de desplome de la estructura celular (Pieza-Defectuosa) muestra una disminución de la cristalinidad en un valor de aproximadamente del 2% para la primera etapa de calentamiento y algo mas acusada, del 3%, para la segunda etapa de calentamiento con respecto a la pieza bien termoconformada (Pieza-Buena).

ii. En las temperaturas de fusión no se aprecian diferencias significativas.

iii. Podemos destacar también que en las espumas no termoconformadas se detecta un hombro centrado sobre 200°C que puede corresponder con la descomposición de los restos del agente espumante.

iv. En cuanto a la temperatura de descomposición, todas las muestras arrojan unos valores muy similares, excepto la muestra Pieza-Defectuosa, en la que esta temperatura es bastante inferior.

8.2.3. Determinación del contenido en gel

En la tabla 8.2.3 se presenta el contenido en gel de todos los materiales estudiados como medida del grado de reticulación del polímero.

Muestra	Ensayo		Contenido en gel (%)	Desviación estándar
	1º	2º		
A1437	49,27	47,26	48,3	1,4
C1802	54,49	53,02	53,8	1,0
47-No-OK	47,72	45,67	46,7	1,4
48-OK	53,84	51,67	52,8	1,5
Pieza-Defectuosa	51,25	50,34	50,8	0,6
Pieza-Buena	49,60	51,35	50,5	1,2

Tabla 8.2.3. Valores de contenido en gel después de 24 h de extracción en xileno a120°C

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla 8.2.3 se puede indicar que:

i. El contenido en gel de la espuma A1437 es menor que el de la espuma C1802.

ii. El contenido en gel de la espuma 47-No-OK es menor que el de la espuma 48-OK.

iii. Las espumas Pieza-Buena y Pieza-Defectuosa tienen contenidos porcentuales de gel similares.

iv. Las espumas A1437 y 47-No-OK presentan un contenido en gel equivalente.

v. Las espumas C1802 y 48-OK también presentan un contenido en gel similar.

vi. No hay correlación entre temperaturas de descomposición (tabla 8.2.2) y contenido en gel (tabla 8.2.3).

8.2.4. Análisis termomecánico (TMA)

Para determinar el comportamiento térmico de las muestras, se realizaron una serie de ensayos de análisis termomecánico (TMA). A partir de la evolución de espesor con la temperatura (figuras 8.2.2), se determinó el coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura (figuras 8.2.3 y 8.2.4).

El análisis efectuado ha permitido extraer los siguientes resultados:

i. Las espumas “C1802” y “48-OK” presentan un comportamiento similar en función de la temperatura (figuras 8.2.2 y 8.2.3).

ii. Las espumas “A1473” y “47-No-OK” tienen un comportamiento similar en función de la temperatura (figuras 8.2.2 y 8.2.3).

iii. Las espumas “Pieza-Defectuosa” y “Pieza-Buena” manifiestan un comportamiento similar en función de la temperatura (figuras 8.2.2 y figuras 8.2.4).

iv. El espesor de la muestra Pieza-Buena se mantiene constante tras la fusión del material (figura 8.2.2). Esto no sucede con la muestra Pieza-Defectuosa.

v. Una observación visual de las muestras tras el ensayo de expansión térmica, permite verificar que la muestra Pieza-Defectuosa colapsa en mucha mayor medida que la Pieza-Buena. Esto podría deberse a que estos materiales dejan escapar el gas con mucho mayor facilidad. Estas diferencias no son tan apreciables para las planchas de partida A1437 y C1802 o 48-OK y 47-No-OK.

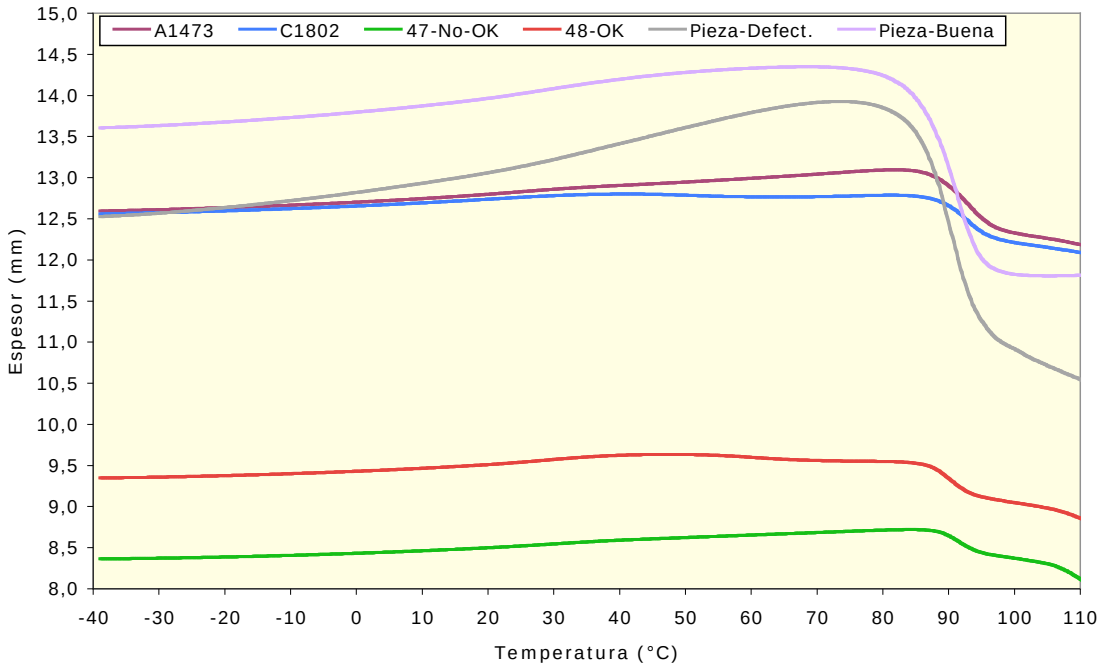


Figura 8.2.2. Evolución del espesor del las muestras en función de la temperatura de los materiales A1473, C1802, 47-No-OK, 48-OK, Pieza-Defectuosa y Pieza-Buena

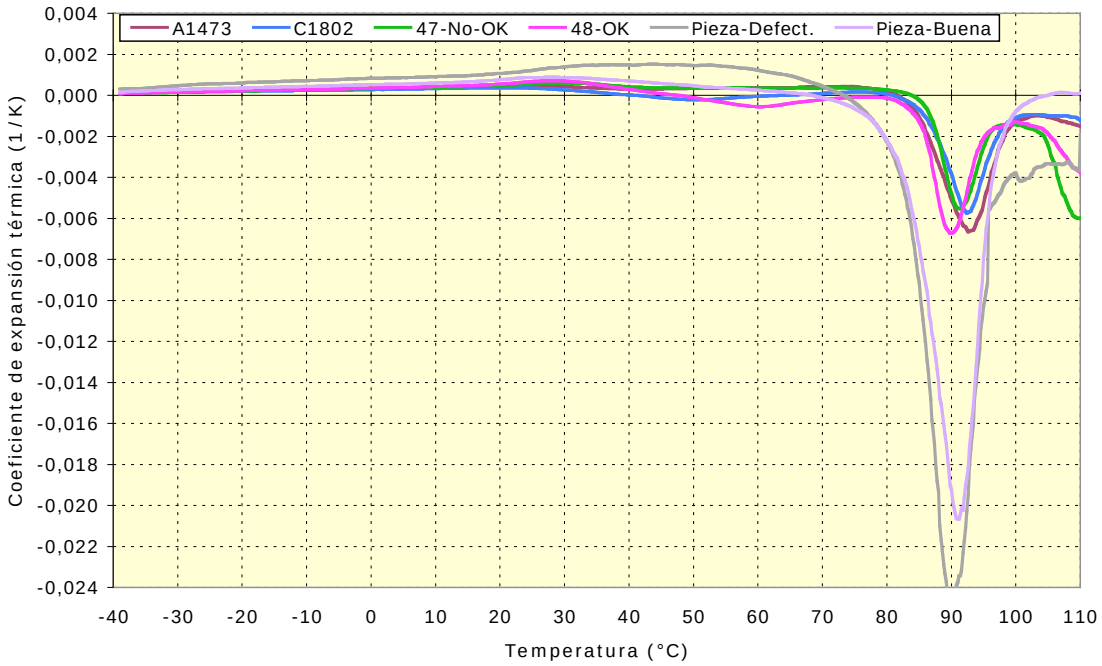


Figura 8.2.3. Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura para los materiales A1473, C1802, 47-No-OK, 48- OK

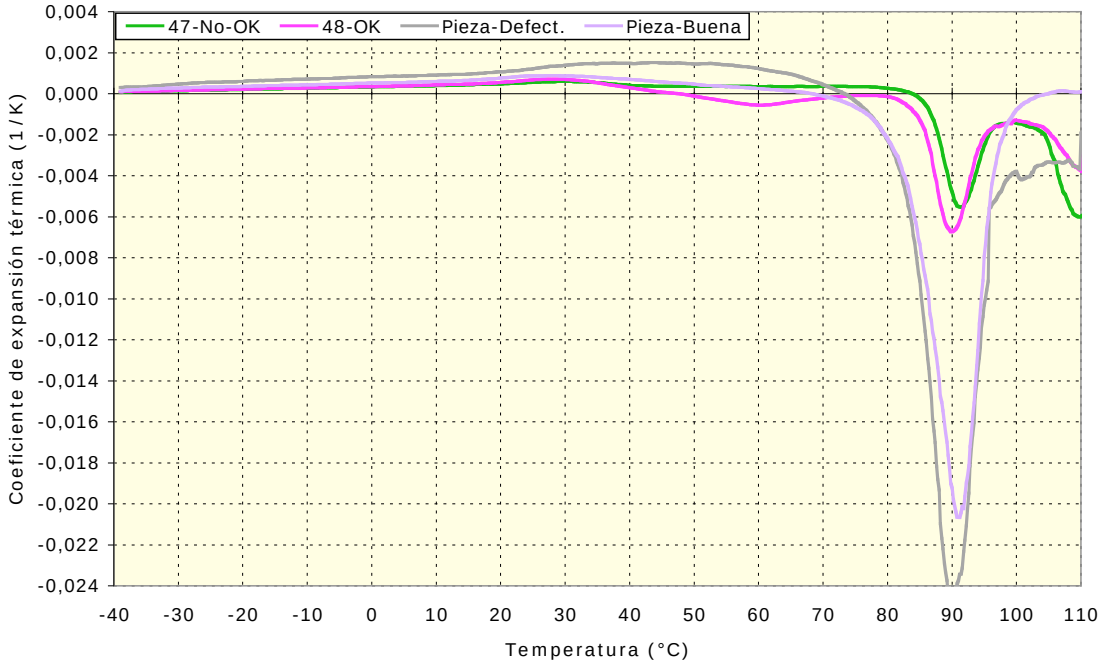


Figura 8.2.4. Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura para los materiales 47-No-OK, 48- OK, Pieza-Defectuosa, Pieza-Buena

8.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante técnicas de SEM se analizó la estructura celular en diferentes zonas de la pieza termoconformada, en la denominada Pieza-Buena (figura 8.2.5).

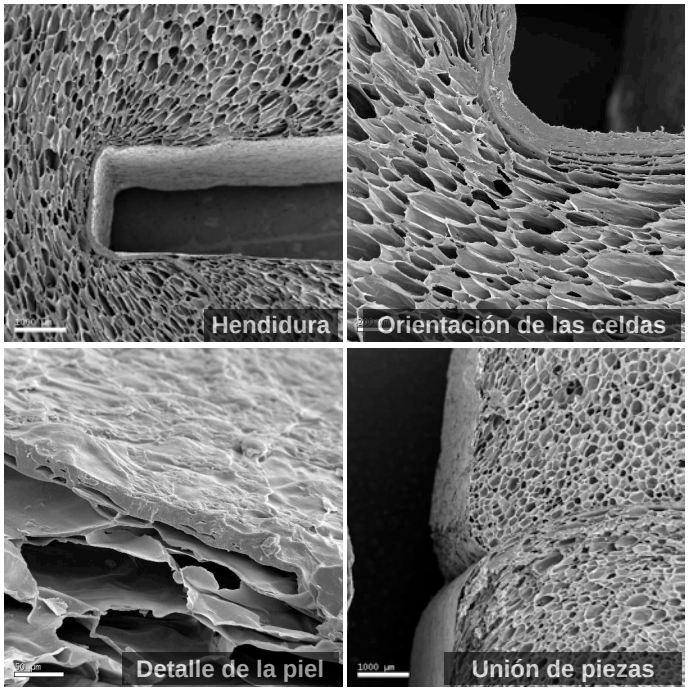


Figura 8.2.5. SEM de la estructura celular de la muestra "Pieza-Buena" en diferentes zonas significativas de la pieza

También se estudió mediante esta técnica la estructura celular de las zonas de desplome en varias muestras significativas en cada material. Las muestras elegidas proceden de zonas análogas, tanto en planchas de espuma (A1437 y C1802, 48-OK y 47-No- OK), como en piezas termoconformadas (Pieza-Buena y Pieza-Defectuosa) (figura 8.2.6).

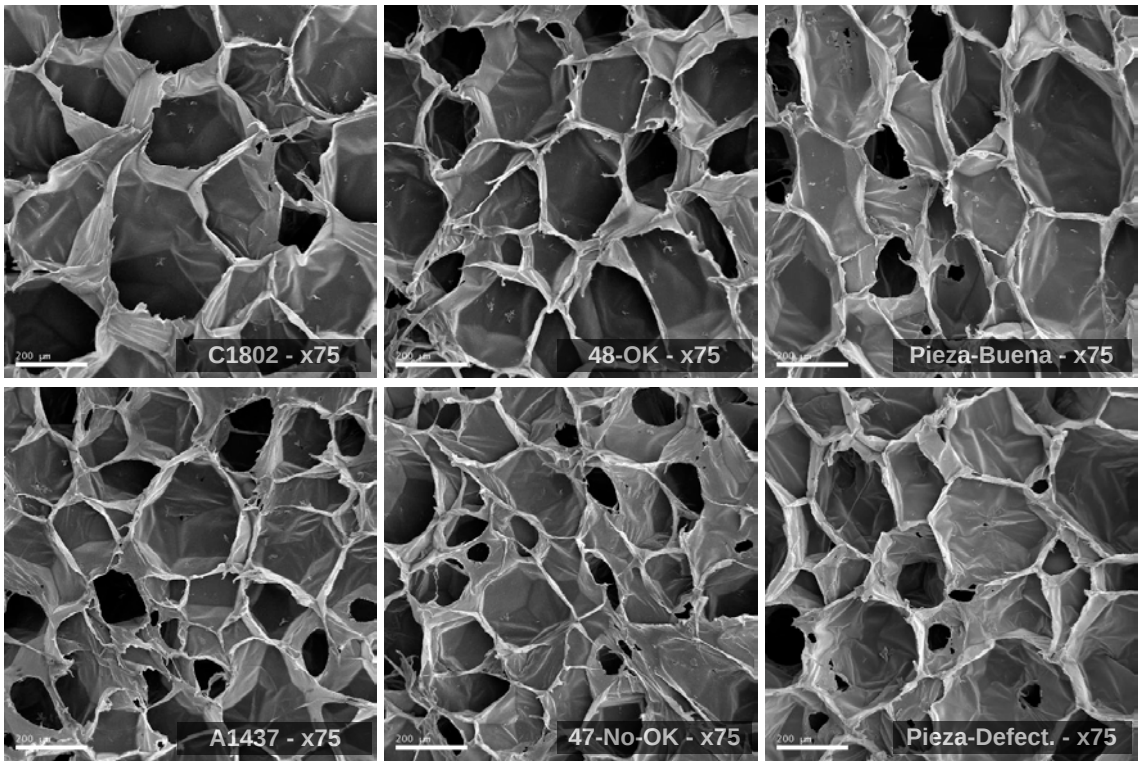


Figura 8.2.6. Visualización de las zonas de desplome y comparación entre lotes

Los aspectos más interesantes que se ha constatado de las micrografías previas son:

i. El número de celdas abiertas o rotas en la muestra A1437 es superior al de la muestra C1802.

ii. El número de celdas abiertas o rotas en la muestra 47-No-OK es superior al de la muestra 48-OK.

iii. El número de celdas abiertas o rotas en la muestra Pieza-Defectuosa es superior al de la muestra Pieza-Buena.

iv. Las piezas termoconformadas se hacen a partir de varias piezas, apreciándose las uniones.

v. Las piezas termoconformadas presentan una piel densa en las superficies externas.

8.2.6. Discusión

Mediante los resultados de TMA, contenido en gel y SEM se puede establecer una asociación de las muestras: el bloque A1437 con la plancha 47-No-Ok y el bloque C1802 con la plancha 48-OK. Esto confirma que las planchas 47-No-Ok provienen de lotes de la línea de fabricación A y las planchas 48-OK provienen de la línea de fabricación C, como previamente se sospechaba. Como se sabe que el precursor del termoconformado Pieza-Defectuosa es la plancha 47-No-Ok y el precursor del termoconformado Pieza-Buena es la plancha 48-OK, podemos afirmar que los bloques de PE 40 ANZ de la línea A termoconforman peor que los fabricados en la línea C.

Las diferencias apreciadas entre los bloques de la línea A (bloque A1437 y plancha 47-No-OK) y de la línea C (bloque C1802 y plancha 48-OK) son las siguientes:

Contenido en gel. El contenido en gel de las muestras de la línea A es menor que en la C. Esto se podría justificar debido a que en la formulación en línea A hay menos concentración de agente reticulante que en la línea C.

Celdas abiertas o rotas. Las muestras de la línea A presentan más celdas abiertas que las muestras de la línea C. Las condiciones de proceso también podría justificar este hecho. En la línea A la temperatura de espumación en fase 2 es más alta que en la línea C. Esto supone mayor presión y más reblandecimiento de la matriz polimérica y consecuentemente más probabilidad de ruptura de las membranas celulares durante la expansión en la segunda fase.

Comportamiento térmico. En la curva de coeficiente de expansión térmica frente a temperatura se aprecia un hombro que empieza a 20ºC y alcanza el mínimo sobre los 60°C en los materiales de la línea C. Sin embargo este hombro no se observa en los materiales de la línea A. Recordemos que en capítulos anteriores se dio una explicación a este hombro, que era debido al desarrugamiento y posterior estiramiento de las pareces celulares. Pero este comportamiento térmico de la espuma se manifiesta cuando no existe influencia de la geometría celular, como ocurre con el coeficiente

volumétrico de expansión térmica (figura 5.3.7) o con el coeficiente lineal cuando las celdas son esféricas debidas a un tratamiento térmico (figura 6.6.6). Esto nos hace pensar, a falta de confirmarlo experimentalmente, que la espuma de la línea C tiene celdas más isótropas que la espuma de la línea A. Otra vez más podríamos explicar las diferencias entre ambos materiales a partir de las condiciones del proceso. En este caso la mayor isotropía celular del material de la línea A podría ser debido al menor tiempo de sobrellenado que hay la línea A, que como se ilustra en la figura 6.4.14, la isotropía celular crece con el tiempo de sobrellenado.

Tras el proceso de termoconformado (Pieza-Buena y Pieza-Defectuosa), el comportamiento en TMA cambia: desaparece el hombro a 60°C del material de la línea C y el pico de caída del coeficiente de expansión térmica próximo al punto de fusión se hace más pronunciado. Esto puede ser debido al cambio de la estructura celular tras el termoconformado que produce celdas muy achatadas, como se puede apreciar en la figura 8.2.5. En el capítulo 5 ya se explicaba la relación que hay entre el comportamiento térmico y la estructura celular.

Sin embargo apenas se producen cambios en el punto de fusión, cristalinidad y temperatura de descomposición, con la excepción en la muestra Pieza-Defectuosa que ha experimentado una disminución de un 3% de cristalinidad y de unos 12°C en la temperatura de descomposición. Estos resultados en estas muestras podrían deberse a un tratamiento térmico extremo durante el termoconformado que desconocemos.

8.2.7. Mecanismos

Para explicar la termoconformabilidad de las espumas proponemos dos mecanismos de colapso, uno la difusión del gas y otro la memoria del polímero, junto a un tercer mecanismo asociado a la capacidad de expansión del polímero. Estos mecanismos se detallan a continuación.

a. Difusión del gas

El primer mecanismo de colapso se debe a la difusión del gas. Analizaremos algunos aspectos relacionados con este mecanismo usando el siguiente modelo sencillo:

- suponemos aplicable la ley de los gases perfectos para el gas constituido en las celdas,
- suponemos que la presión (P_o) a temperatura ambiente (T_o) es la atmosférica; esto es cierto en piezas de espuma con más de tres días después de su corte (ver capítulo 7),
- suponemos conocido el coeficiente de expansión volumétrico en función de la temperatura (ver figura 5.3.7),
- suponemos que no existe difusión del gas.

A partir de estos supuestos se puede determinar la presión del gas en el interior de las celdas en función de la temperatura,

$$P(T) = \frac{P_o V_o}{T_o} \frac{T}{V(T)}$$

tal como se muestra en la figura 8.2.7.

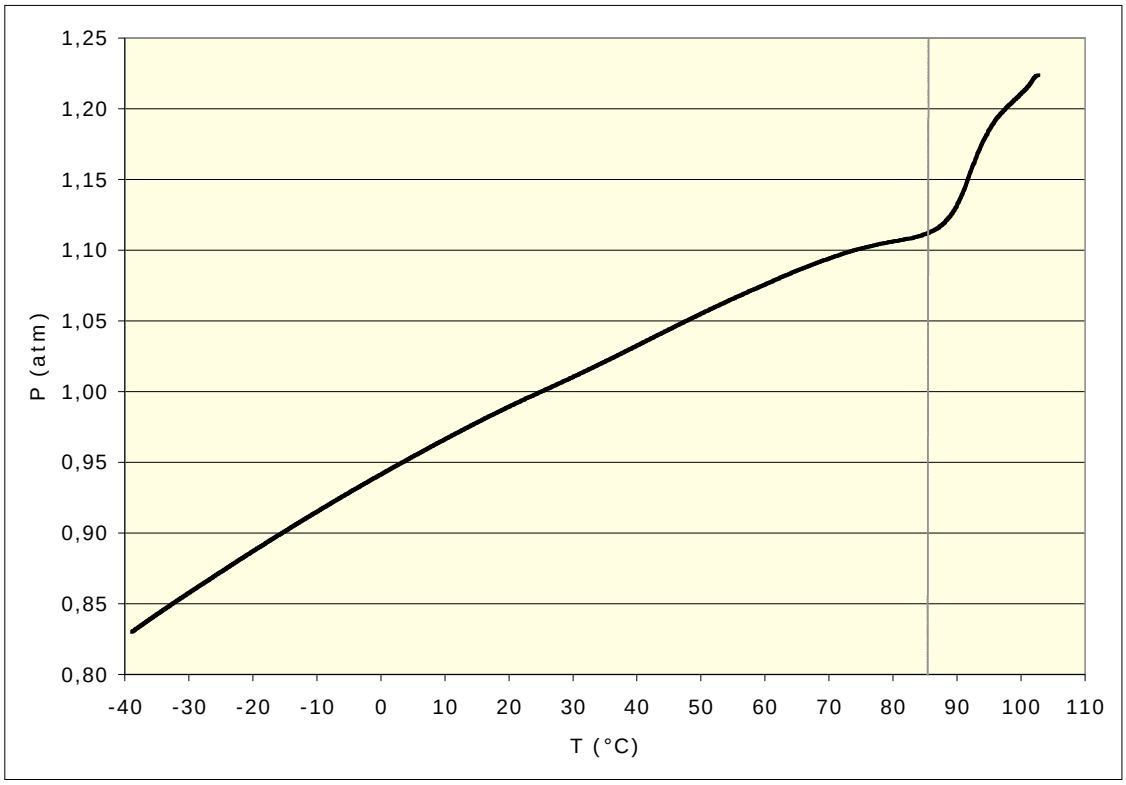


Figura 8.2.7. Presión del gas en el interior de las celdas en función de la temperatura

En la figura anterior se observa que la presión del gas en el interior de las celdas se incrementa de forma lineal durante el calentamiento hasta temperaturas cercanas a la

de fusión del polímero. Entorno a los 85°C hay un cambio brusco del comportamiento de esta presión, que se debe a una contracción del volumen de la espuma producida por la difusión del gas, situación que no se ha tenido en cuenta en el modelo.

La difusión del gas es un mecanismo de colapso que perjudica la termoconformabilidad y que está favorecida por los poros abiertos. Por otro lado, existen parámetros micro-estructurales que reducen la difusión del gas [Mills (2003b)], como son la cristalinidad, el contenido en gel, la densidad y la temperatura de fusión del polímero con respecto a la de termoconformado. Además la presencia de piel en la pieza termoconformada (ver figura 8.2.5) también favorecería que haya una menor difusión de gas hacia el exterior del material.

b. Memoria del polímero

Un segundo mecanismo de colapso tiene origen en la memoria del polímero, que es un residuo de las tensiones biaxiales generadas en las paredes celulares durante el proceso de expansión [Rodríguez-Pérez (2005a)]. Las tensiones biaxiales ya aparecieron en el capítulo 5, donde se discutieron para explicar la anisotropía cristalina cuando se observa la espuma como un todo, debido al efecto geométrico asociado a una anisotropía celular. También sirvieron para explicar el precolapso de la espuma antes de llegar a la temperatura de fusión (figura 5.3.6).

Ahora podemos apreciar otro fenómeno en el que las tensiones biaxiales juegan un papel clave como mecanismo de colapso cuando el material se termoconforma. El polímero está biaxialmente orientado en las paredes celulares; esto hace que cuando se alcanzan temperaturas cercanas a las de fusión del polímero, como sucede durante el termoconformado, se desorienta el polímero y se reducen las dimensiones laterales de las paredes de las celdas. En consecuencia la espuma se colapsa por reducción del tamaño de celda, como se esquematiza en la figura 8.2.8.

Existen lógicamente parámetros micro-estructurales como la cristalinidad, el contenido en gel, la densidad y la temperatura de fusión del polímero con respecto a la de termoconformado que redundan en un menor efecto de memoria del polímero de la espuma.

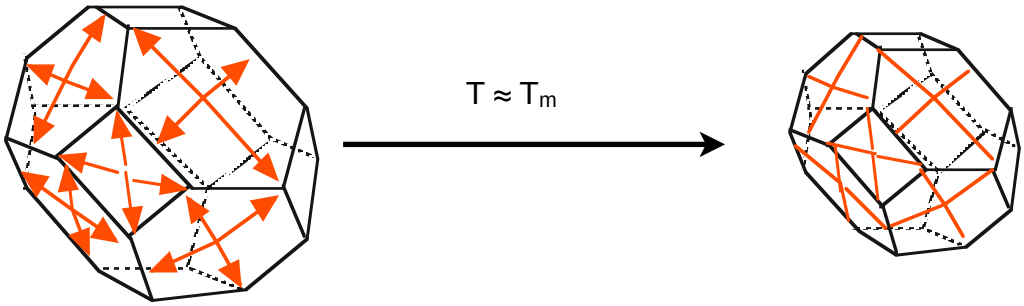


Figura 8.2.8. Mecanismo de colapso por tensiones biaxiales de las paredes celulares

c. Elasticidad del polímero fundido

Un tercer aspecto importante que debe tenerse en cuenta durante el proceso de termoconformado está relacionado con la elasticidad del polímero fundido. Durante el termoconformado, la espuma debe deformarse para adquirir la forma del molde. Esta adaptabilidad al molde es mayor cuanto menor sea la resistencia a la tracción del material y cuanto mayor deformación permita el material antes de su fractura. Es decir, un polímero con mayor elasticidad en el fundido es capaz de deformarse con mayor facilidad y con mayor extensión antes de su fractura, ante las mismas solicitudes mecánicas, y esto favorecería su capacidad de adaptación al molde.

Parámetros micro-estructurales como la cristalinidad, el contenido en gel y la temperatura de fusión del polímero con respecto a la de termoconformado restan elasticidad al polímero fundido [Mills (2003b)] y consecuentemente a la capacidad de expansión del mismo. Por otro lado existen grados de polietileno con una estructura molecular que favorece la elasticidad en el fundido, entre estos materiales destacan los basados en polietileno lineal de baja densidad [Yamaguchi (2001)].

De la discusión previa podemos resumir el efecto que tiene cada uno de los parámetros micro-estructurales sobre la capacidad de termoconformado de la espuma. Un diagrama cualitativo sobre estos efectos se ha incluido en la tabla 8.2.4.

A partir de la tabla se puede explicar la correlación observada anteriormente entre línea de fabricación y capacidad de termoconformado, según la cual la línea C produce espumas con mejor capacidad de termoconformado que la línea A. La capacidad de termoconformado en la línea C está favorecida por la menor porosidad

abierta y por el mayor contenido en gel, aspectos ambos que contribuyen a mejorar la capacidad de termoconformado.

Efecto de los parámetros...	**...sobre la capacidad de termoconformado mediante los siguientes mecanismos...**		
	Difusión del gas	**Memoria del polímero**	**Elasticidad del polímero fundido**
Cristalinidad ↑	↑	↑	↓
Contenido en gel ↑	↑	↑	↓
Porosidad abierta ↓	↑	—	—
Densidad ↑	↑	↑	—
Temperatura fusión ↑	↑	↑	↓
Estructura molecular que favorezca la elasticidad en el fundido	—	—	↑
Presencia de piel en la pieza	↑	—	—

Tabla 8.2.4. Efecto de los parámetros micro-estructurales sobre la capacidad de termoconformado de la espuma mediante los mecanismos de difusión del gas, de memoria del polímero y de elasticidad del polímero fundido. Ejemplo de cómo interpretar la tabla: si la cristalinidad aumenta (↑) (la difusión del gas disminuye), entonces mediante este mecanismo la capacidad de termoconformado aumenta (↑)

Los datos mostrados en la tabla previa permiten “elegir” el diseño a medida para obtener una espuma en la que se optimice la capacidad de termoconformado. Así, una posible línea de mejora sería reducir la porosidad abierta, aumentar la densidad de la espuma, y/o utilizar grados especiales de polietileno con mayor elasticidad en el fundido. También mejoraría la capacidad de termoconformado si el proceso se hace en unas condiciones que favorezca la formación de piel. En la presente investigación nos centraremos, como veremos más adelante (apartado 8.4), en intentar incrementar el contenido en gel, disminuir la permeabilidad de las paredes celulares y en utilizar un polietileno de grado especial que incremente la elasticidad del fundido. También se estudiaron el efecto que esto tiene sobre el resto de parámetros microestructurales y sobre la capacidad de termoconformado, hechos estos que permitirán conocer de forma más cuantitativa los efectos de los parámetros expuestos en la tabla 8.2.4.

8.3. Puesta a punto de un método de medida de la capacidad termoconformado de la espuma

8.3.1. Procedimiento general de ensayo

Se ha puesto a punto un método de ensayo para medir la capacidad de termoconformado de las espumas en horno. Para ello se han utilizado las mismas muestras anteriores: A1437, C1802, 47-No-OK y 48-OK.

Fundamentalmente este método consiste en simular el proceso industrial de termoconformado en unas condiciones que permitan diferenciar el comportamiento de distintos materiales. Con este objeto se diseñó un molde con un volumen V = 58,286 mm^3 (figura 8.3.1). El molde se carga con seis trozos de espuma, tres de la muestra A y otros tres de la C en cada una de las mitades del molde. El motivo de usar este procedimiento es comparar la capacidad de termoconformado entre ambas muestras en un mismo ensayo, asegurando unas condiciones térmicas lo más idénticas posibles en ambos materiales. Previamente a esto, es necesario aplicar una emulsión de silicona sobre la superficie interior del molde que evite que las piezas se peguen al mismo. Conjuntamente se introduce un termopar tipo J en el centro de la pieza de espuma para controlar la temperatura.

Seguidamente se cierra el molde y se introduce en un horno Nabertherm N120/85HA a 140°C de temperatura (*). Luego se deja transcurrir el tiempo necesario para que se alcance la temperatura de 120°C en el termopar del material (figura 8.3.2), que de acuerdo con previas experiencias era la temperatura óptima para el termoconformado.

La temperatura óptima de termoconformado (120°C) es un parámetro crítico de este proceso. Por un lado, temperaturas inferiores no producen el suficiente reblandecimiento para que termoconforme bien y para que se produzca la adhesión entre las distintas partes que componen la pieza final. Por otro, temperaturas superiores pueden dar lugar a la difusión del gas encerrado en las celdas hacia el exterior y en consecuencia al colapso de la estructura celular.

(*) En algunos ensayos la temperatura fue de 300°C

Finalmente se saca el molde de la estufa y se enfría rápidamente mediante una corriente de aire. A partir de este momento se puede abrir el molde y extraer la pieza termoconformada.

En un primer estudio se ensayaron series de probetas para ver respectivamente la influencia del volumen relativo de la pieza termoconformada y del peso de la pieza termoconformada. El objeto es determinar cual es el volumen y el peso crítico que producen un termoconformado correcto.

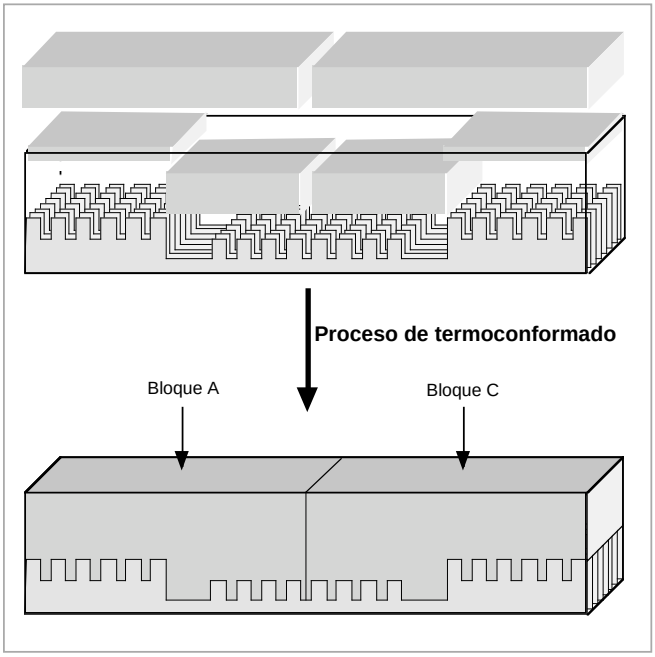


Figura 8.3.1. Esquema de la colocación de los trozos de espuma dentro del molde de termoconformado

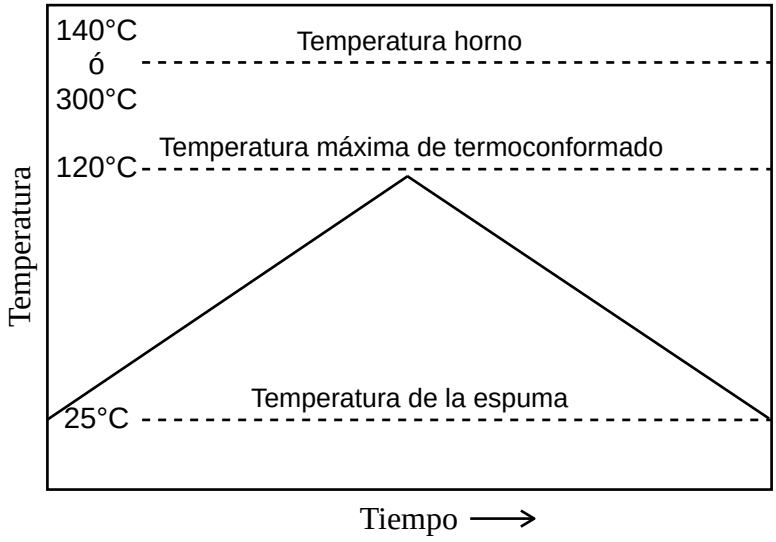


Figura 8.3.2. Programa de temperatura para la obtención de piezas termoconformadas en horno

8.3.2. Resultados experimentales

Con el horno a 140°C se fijó el volumen inicial de la espuma que será introducida en el molde y se realizaron ensayos para las planchas 5, 6 y 7. Los ensayos se efectuaron para tres volúmenes diferentes: 1.76, 1.65 y 1.31 veces el volumen del molde.

Luego se repite el mismo ensayo pero a 300°C de temperatura de horno y para un volumen intermedio (1.65 veces el volumen inicial).

En la tabla 8.3.1 se indica la masa y la relación de volumen inicial y final de las piezas termoconformadas en el horno. El resultado que presentan las probetas tras los ensayos de horno se pueden observar en la figura B7 (ver apéndices).

Muestra-Serie	Masa A (g)	Masa B (g)	Masa A+B (g)	Tª horno (°C)	Tiempo en alcanzar 120° C (min.)	V_i/V_f
AC7-1	1,29	1,14	2,43	140	11,50	1,31
AC6-1	0,92	0,88	1,80		10,00	
AC5-1	0,79	0,74	1,53		10,00	
AC7-2	1,63	1,44	3,07		11,00	1,65
AC6-2	1,14	1,07	2,21		9,37	
AC5-2	1,00	0,96	1,96		10,00	
AC7-3	1,76	1,58	3,34		10,67	1,76
AC6-3	1,33	1,25	2,58		9,50	
AC5-3	1,07	1,07	2,14		9,50	
AC7-4	1,68	1,42	3,10	300 (Ver nota)	2,5+0,5	1,65
AC6-4	1,16	1,05	2,21		1,5+0,5	
AC5-4	1,01	1,00	2,01		2+0,5	

Tabla 8.3.1. Datos de las piezas termoconformadas en el horno. Nota: en el caso de 300°C en horno, se aplica 0.5 minutos más con respecto al tiempo en alcanza los 120°C

i. De la serie 1 de ensayos se ha constatado lo siguiente:

   a. Las tres piezas han colapsado.

   b. La plancha 7 tarda más tiempo en alcanzar los 120°C.

c. El bloque de la línea A es más denso en todas las planchas.

d. En la plancha 7, el bloque A termoconforma mejor que el C.

ii. De la serie 2:

a. Sólo la plancha 5 presenta problemas de colapso, que son menores en la plancha C.

b. La planchas 6 presentan un buen termoconformado.

c. El bloque A es más denso en todas las planchas.

d. En las planchas 6 y 7 casi no se aprecian diferencias entre los bloques A y C.

iii. De la serie 3:

a. Las tres planchas presentan un buen termoconformado, siendo la plancha 6 la que presenta una mayor calidad.

b. El bloque A es más denso en todas las planchas.

c. No se aprecian diferencias entre los bloques A y C.

iv. De la serie 4:

a. Es posible termoconformar con el horno a esta temperatura si se reducen los tiempos de termoconformado.

b. Es muy importante controlar el tiempo de termoconformado y la temperatura que alcanza el material en ese tiempo.

c. Se llena mejor el molde.

d. En la Plancha 7 el bloque C termoconforma mejor que el A.

8.3.3. Discusión

Los resultados mostrados hasta ahora permiten extraer algunas conclusiones parciales de interés:

Para realizar una determinada pieza, hay un volumen mínimo por debajo del cual la espuma colapsa (no se puede llenar el molde con las condiciones experimentales utilizadas).

Éste volumen mínimo es distinto para las planchas de distintas zonas del bloque, ya que también ha de haber una cantidad mínima de masa.

Se ha demostrado que en condiciones extremas, volumen mínimo y masa mínima, el bloque C termoconforma mejor que el bloque A, tal y como ya se sabía por las piezas realizadas por el cliente de la empresa Microcel S.A. y por la discusión establecida en la primera parte de este capítulo.

En el proceso de termoconformado se puede variar la temperatura del horno, reajustando los tiempos de termoconformado. Cuanto mayor sea la temperatura del horno mejor ha de ser el control de los tiempos de termoconformado, aspectos ambos importantes en procesos industriales de fabricación.

8.4. Optimización de la formulación

8.4.1. Materiales

Recordemos que el objetivo inicial de esta investigación era lograr una espuma con mejor comportamiento en el termoconformado que la formulación de referencia PE 40 ANZ de la linea C, espuma de menor densidad de las que dispone Microcel S.A. Las líneas de mejora investigadas son las siguientes (tabla 8.4.1):

- Incrementar el contenido en gel del polímero aumentando la concentración de peróxido de dicumilo y aumentando la temperatura de fabricación. Se esperaba que la modificación de estos dos parámetros de proceso daría lugar a un aumento de la reticulación del polímero. De acuerdo con la discusión establecida en el apartado 8.2.6, esta variación debería influir en los mecanismos de colapso del material mejorando la capacidad de termoconformado.
- Disminuir la permeabilidad al gas de las paredes celulares mediante la presencia de un aditivo anticolapso en la formulación. Se ha elegido estearil estearamida (Nº CAS 13276-08-9) con una dosificación de 2 phr [Dieckmann (2000)]. Aquí se buscó modificar el mecanismo de difusión del gas retardándolo para poder mejorar el termoconformado.

- Aumentar la elasticidad del polímero fundido usando como matriz polimérica de la espuma una mezcla de LDPE y LLDPE [Yamaguchi (2001)].

Los materiales se fabricaron con el mismo grado de expansión nominal de 40 veces. La descripción de las muestras se recogen en la tabla 8.4.1:

Muestra	Descripción
1.8/164	Muestra estándar: agente reticulante 1,8 phr, temperatura en Fase 1 164°C.
1.8/174	Muestra de la que se espera mayor reticulación vía aumento de la temperatura de reacción: agente reticulante 1,8 phr y temperatura en Fase 1 174°C.
2.0/174	Muestra de la que se espera mayor reticulación vía aumento de la concentración de agente reticulante y de la temperatura de reacción: agente reticulante 2,0 phr y temperatura en Fase 1 174°C.
AC	Muestra de la que se espera menor permeabilidad de las paredes celulares mediante la aditivación de 2 phr de estearil estearamida.
LLDPE	Muestra basada en una mezcla de 85% LDPE y 15% LLDPE, de la que se espera una mayor elasticidad en el fundido.

Tabla 8.4.1. Descripción de las muestras fabricadas para mejorar la capacidad de termoconformado

8.4.2. Resultados de la caracterización

a) Fracción de celdas abiertas

Se determinó en primer lugar la fracción de celda abierta de los materiales bajo estudio (tabla 8.4.2) usando la técnica de picnómetro de aire (apartado 4.6).

Muestra	Fracción de celdas abiertas		
	Pancha 1	Plancha 4	Promedio
1.8/164	0,11	0,14	0,125
1.8/174	0,15	0,18	0,165
2.0/174	0,11	0,16	0,135
AC	0,18	0,20	0,190
LLDPE	0,13	0,18	0,155

Tabla 8.4.2. Resultados de los ensayos de fracción de celdas abiertas de las distintas muestras

Los resultados permiten deducir los siguientes efectos:

i. la porosidad abierta en la plancha 4 es mayor que la porosidad abierta en la plancha 1 para todos los materiales,

ii. la muestra AC tiene mayor proporción de celdillas abiertas que el resto de materiales, en los que dicha proporción se mantiene aproximadamente constante.

b). Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la tabla 8.4.3 se recogen los valores de temperatura de fusión y cristalinidad para cada referencia obtenidos a partir de los termogramas de las figuras B.8 a B.12 (ver apéndices). La figura 8.4.1 muestra el termograma de la muestra AC en la que se aprecia un pequeño hombro debido a la fusión del aditivo anti-colapso, que como se puede observar es inferior al punto de fusión del polímero.

Del análisis de estos datos podemos establecer las siguientes conclusiones:

i. El comportamiento es similar en todos todos los materiales basados en LDPE para las distintas condiciones de fabricación (1.8/164, 1.8/174, 2.0/174 y AC).

ii. El material basado en la mezcla de LLDPE y LDPE tiene una mayor temperatura de fusión y una menor cristalinidad.

iii. Como ya se ha dicho, el aditivo anticolapso funde antes que el polímero base usado en las formulaciones.

Muestra	Primer ciclo de calentamiento			Segundo ciclo de calentamiento		
	T_m (°C)	dH/dT_m (J/g)	χ_c (%)	T_m (°C)	dH/dT_m (J/g)	χ_c (%)
1.8/164	108,24	-157,68	47,70	108,40	-127,75	44,60
1.8/174	108,39	-135,46	47,50	108,55	-129,50	45,60
2.0/174	108,06	-139,05	48,56	108,55	-126,43	44,10
AC	108,20	-131,43	48,35	108,21	-122,21	42,00
LLDPE	108,74	-118,16	41,03	109,91	-109,16	37,90

Tabla 8.4.3. Resultados de los ensayos de DSC: valores de temperatura de fusión (T_m), de intercambios de energía dH/dT_m y de cristalinidad (χ_c) para cada referencia en el primer y segundo ciclo de calentamiento

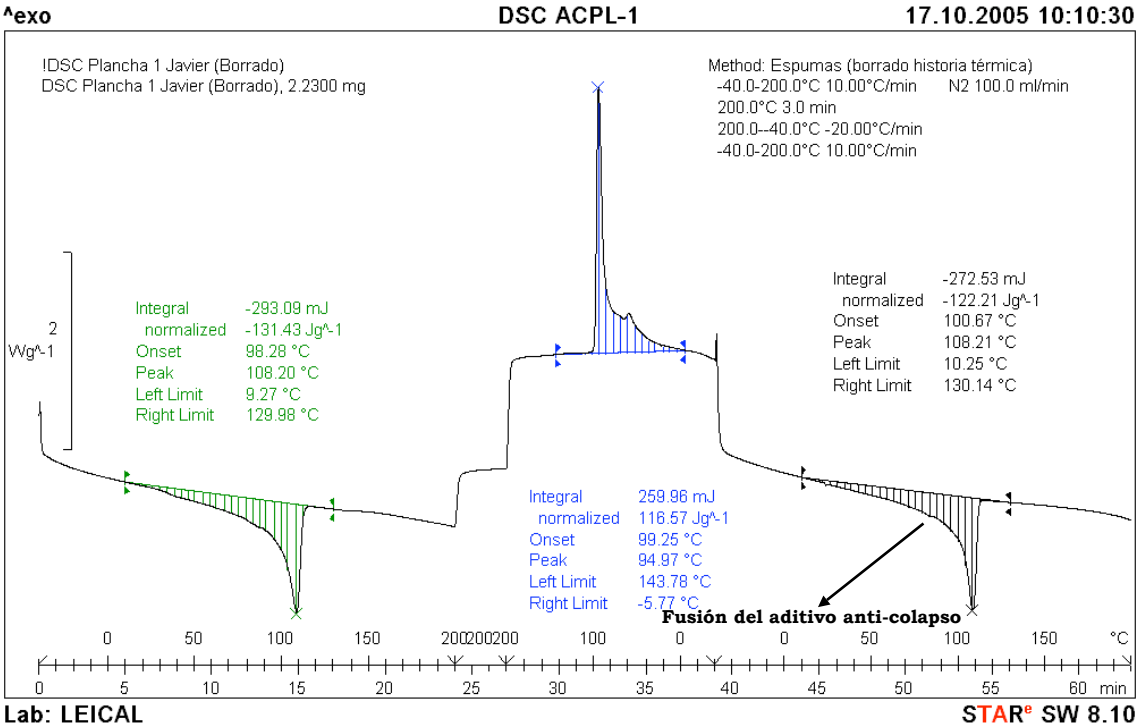


Figura 8.4.1. Termograma de la muestra AC en el que se aprecia un pequeño hombro debido a la fusión del aditivo anti-colapso antes de la T_m del polímero

c) Contenido en gel

Se determinaron además los contenidos en gel de los diferentes materiales analizados. Los resultados se muestran en la tabla 8.4.4.

Muestra	Contenido en gel (%)
1.8/164	49,90
1.8/174	50,30
2.0/174	50,10
AC	53,00
LLDPE P1	44,20
LLDPE P4	46,60

Tabla 8.4.4. Resultados de los ensayos de determinación del contenido en gel de las muestras

A la vista de la tabla, concluimos lo siguiente:

i. Los contenidos en gel no han variado significativamente en los materiales basados en LDPE en las distintas condiciones de fabricación (1.8/164, 1.8/174, 2.0/174 y AC).

ii. En cambio en las muestras que contienen LLDPE el contenido en gel es ligeramente menos que la de los otros materiales.

d) Análisis termomecánico (TMA)

Se realizaron medidas de la expansión térmica de las muestras mediante análisis termomecánico. Los resultados para los materiales representativos se muestra en la figura 8.4.2.

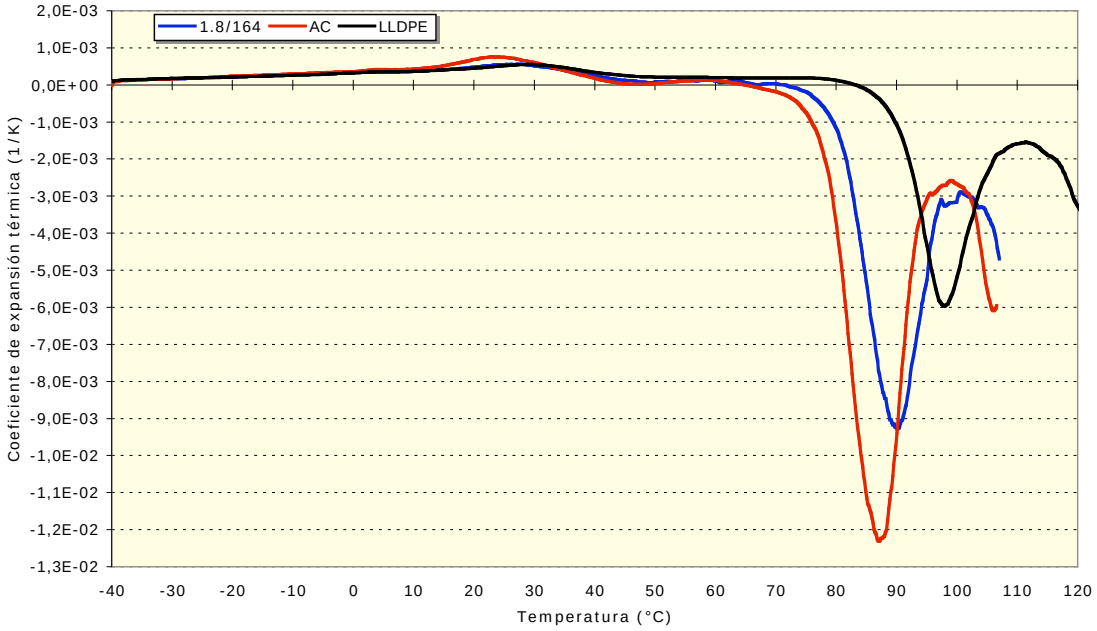


Figura 8.4.2. Valores del coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura para las planchas 4 de las muestras 1.8/164, AC y LLDPE

De la figura se puede establecer que el material LLDPE tiene una mayor temperatura de reblandecimiento que los otros dos productos; la diferencia es de aproximadamente 10°C.

8.4.3. Pruebas de termoconformado en horno

Los ensayos se realizaron fijando la temperatura en el horno a 140°C durante un tiempo de termoconformado necesario hasta que el material alcanzase la temperatura de 120°C y se utilizaron relaciones de volúmenes ΔV = 1,3. Un ejemplo de resultado de las piezas termoconformadas se pueden observar en la figura 8.4.3.

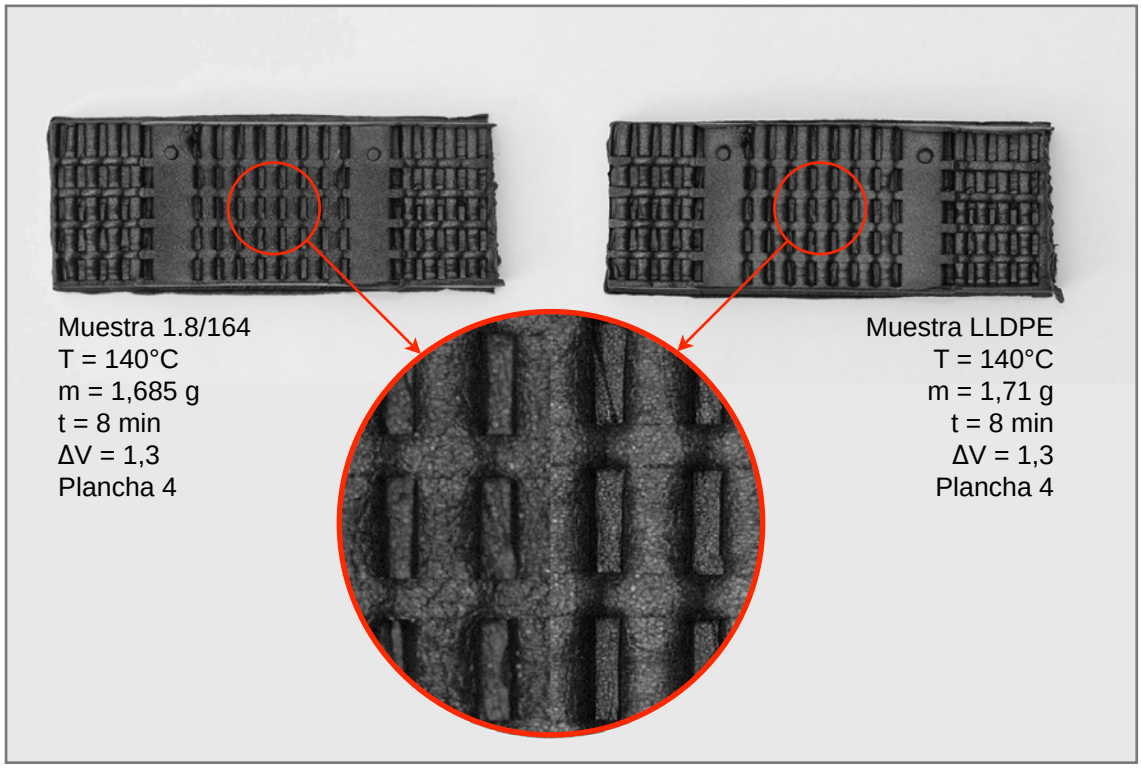


Figura 8.4.3. Comparativa de piezas termoconformadas en horno de las muestras 1.8/164 y LLDPE

A la vista de las piezas termoconformadas de las distintas muestras, se puede establecer lo siguiente:

i. No se observó efecto de los siguientes parámetros bajo estudio:

   a. Temperatura y concentración de peróxido. De hecho, los tres materiales tenían el mismo contenido en gel.

   b. Uso de un aditivo anti-colapso.

ii. En cambio las muestras LLDPE presentaban mejor comportamiento en el termoconformado y se puede fabricar piezas adecuadas utilizando menos volumen de material de partida. Es decir, con este material se logra mejorar la capacidad de termoconformado de la espuma.

8.4.4. Discusión

La utilización de un aditivo anticolapso no ha permitido mejorar la capacidad de termoconformado. La razón podría estar en su bajo punto de fusión, que es de 90°C y que está por debajo de la temperatura de termoconformado. En esas condiciones, el efecto sobre la permeabilidad de este aditivo sería nulo, no afectando al mecanismo de difusión del gas. Además, el uso de este aditivo ha producido espumas con mayor fracción de celdas abiertas, parámetro que perjudica la termoconformabilidad de la espuma.

Tampoco se ha mejorado la capacidad de termoconformado aumentando la temperatura de Fase 1 y la concentración de agente reticulante. De hecho ni siquiera se ha incrementado el contenido en gel. Posiblemente esto sea porque se ha llegado a un punto de saturación del grado de reticulación del polímero en las condiciones estándares de fabricación de la linea C. Así pues, en otras investigaciones se ha establecido una relación entre el contenido en gel en función de la concentración de reticulante, donde se alcanza un máximo sin llegar al 100% de contenido en gel con una tendencia asintótica [Sempere (2002)].

La utilización de LLDPE en la formulación permite mejorar la capacidad de la espuma para ser termoconformada. Esto es consecuencia del incremento de la temperatura de fusión y del aumento de la elasticidad del polímero fundido.

8.5. Conclusiones

Como resultados fundamentales de este capítulo se destacan los siguientes:

i. Se han establecido los mecanismos fundamentales que condicionan el colapso de las espumas. Estos mecanismos son claves para modificar la capacidad de termoconformado del material

ii. Se ha puesto a punto una metodología para termoconformar las espumas bajo estudio. Se ha analizado el efecto de parámetros como el exceso de volumen, exceso de masa, temperatura y tiempo de termoconformado

iii. Se ha desarrollado un procedimiento para mejorar la capacidad de termoconformado de los materiales bajo estudio basado en usar mezclas de LDPE/LLDPE como polímero base.

Capítulo 9.

Conclusiones

Índice

9.1. Desde un punto de vista científico

9.1.1. Estructura celular y su evolución

9.1.2. Mecanismos físicos que regulan la expansión térmica

9.1.3. Evolución de la presión celular

9.1.4. Mecanismos que operan durante el proceso de termoconformado

9.2. Desde un punto de vista técnico

9.2.1. Optimización de la estructura celular

9.2.2. Optimización de las tensiones internas (proceso de rebanado)

9.2.3. Optimización para el proceso de termoconformado

La investigación presentada en esta memoria ha permitido obtener las siguientes conclusiones generales.

9.1. Desde un punto de vista científico

Se ha ampliado el conocimiento sobre la relación procesado/estructura/ propiedades de bloques de espuma de poliolefina de celda cerrada, fabricados mediante moldeo por compresión.

Los cuatro aspectos en los que se han aportado conocimientos novedosos son: 1) Estructura celular y su evolución, 2) Mecanismos físicos que regulan la expansión térmica, 3) Evolución de la presión celular, 4) Mecanismos que operan durante el proceso de termoconformado.

9.1.1. Estructura celular y su evolución

- Los materiales estudiados presentan una elevada heterogeneidad a lo largo del espesor del bloque para una serie de propiedades.
- Se han determinado las causas de las heterogeneidades de las siguiente propiedades:
  - La de la densidad. El “efecto pared” que impide el crecimiento de la espuma en zonas próximas a las paredes del molde durante la espumación en fase 2.
  - La del tamaño de celda. Está causada por la inhomogeneidad de la densidad y otros factores, tales como la presión y la viscosidad del material durante la espumación en fase 1. Este último parámetro está correlacionado con el grado de reticulación y la temperatura.
  - La anisotropía observada por difracción de rayos X. Se debe a un efecto geométrico de la celdas.
- Se han establecido los mecanismos que determinan la evolución de la estructura celular y las causas de su heterogeneidad y anisotropía. Estos mecanismos se pueden resumir de la siguiente manera:

- Se producen celdas alargadas en la dirección vertical del bloque al abrirse el molde de fase 1.
- Esta anisotropía se mantiene durante la expansión en fase 2 hasta que el bloque toca las paredes del molde, que es cuando comienza el efecto pared que comprime las celdas más cercanas a las paredes del molde.
- Mientras tanto, las celdas del centro del bloque siguen expandiendo y a la vez disminuyendo su anisotropía.
- Esto significa que la heterogeneidad de la densidad crece, la anisotropía de las celdas más cercanas al exterior del bloque crece también y la heterogeneidad celular del centro del bloque decrece con el tiempo de fase 2.
- Durante el ciclo de enfriamiento disminuye la anisotropía de las celdas periféricas del bloque, mientras que las del centro del bloque mantienen su geometría celular.
- Cuando se extrae el bloque del molde de fase 2, las celdas del centro del bloque tienden a recuperar la esfericidad cuanto mayor sea la temperatura de esa zona del bloque, es decir, cuanto menor sea el tiempo de enfriamiento.
- El resultado final son bloques con celdas alargadas y achatadas en la dirección Z en el centro y en periferia del bloque, respectivamente.
- Esta heterogeneidad y anisotropía celular se puede modificar mediante los parámetros de fase 2.

9.1.2. Mecanismos físicos que regulan la expansión térmica

- Se han establecido los siguientes mecanismos físicos que regulan la expansión térmica:
  - La expansión térmica está condicionada por la dilatación del gas y la resistencia que oponen las paredes celulares a dicha expansión.
  - Hasta los 25°C, esta resistencia es menor que las que predicen los modelos teóricos debido a que las paredes no son planas y en consecuencia la expansión se produce por un desarrugamiento de las mismas.

- A 25°C las paredes de las celdas acaban de desarrugarse, causando un brusco aumento de la resistencia de la estructura celular a la expansión.
- Entre los 25 y 80°C, la expansión térmica se debe al estiramiento de las paredes celulares, estando en un buen acuerdo los resultados teóricos y experimentales del coeficiente volumétrico de expansión térmica.
- En este intervalo de temperatura se producen cambios de la geometría celular, haciendo que el coeficiente lineal sea muy sensible a dicha geometría celular.
- A 80°C se produce una brusca contracción debida a que la microestructura celular, que está biaxialmente orientada, trata de recuperar su estado isótropo y por tanto se contrae en las direcciones de orientación biaxial, reduciendo el tamaño de las celdas.
- Finalmente, a partir de los 100°C empieza el colapso térmico de la espuma porque las paredes celulares no son capaces de retener el gas interno.

9.1.3. Evolución de la presión celular

- Se ha desarrollado un método para analizar la evolución temporal de la presión del gas en el interior de las celdas mediante el modelo isotermo de Gent & Thomas, demostrándose que:
  - El modelo isotermo es adecuado para determinar la presión celular, el coeficiente de Poisson y el esfuerzo de colapso de espumas de celda cerrada.
  - La presión celular de estos bloques es subatmosférica y heterogénea.
  - El coeficiente de Poisson en las distintas planchas del bloque ni es nulo ni constante.
  - La presión celular experimenta un incremento muy lento con el tiempo cuando se trata de bloques enteros. Tras el rebanado del mismo, la presión atmosférica se alcanza en un corto periodo de tiempo.
  - El esfuerzo de colapso depende de la densidad y de la presión celular.

- Estos resultados tienen especial importancia porque a día de hoy no existe un acuerdo científico sobre la idoneidad del modelo utilizado, ya que hasta ahora no se había dado ninguna explicación a los resultados que mostraban presiones distintas a la atmosférica, ni analizado la evolución temporal de la presión celular.
- Se han establecido los siguientes mecanismos físicos que regula la distribución de la presión en el interior del bloque durante su proceso de fabricación:
  - El enfriamiento del bloque no es homogéneo y produce un gradiente de temperatura. Este gradiente de temperatura crea un gradiente de presión.
  - Este gradiente de presión produce fenómenos de difusión de los gases del centro hacia la periferia del bloque.
- Se han establecido las causas de las tensiones internas a partir de la estabilidad dimensional de la siguiente manera:
  - Al ser la presión celular subatmosférica, los bloques varían volumétricamente cuando son rebanados hasta alcanzar la presión atmosférica.
  - Al ser también la presión celular heterogénea, la variación dimensional es diferente dependiendo de la zona del bloque.
  - Esta variación dimensional es anisótropa debido a la relajación de la anisotropía celular.
  - La variación dimensional, heterogénea y anisótropa, es la causa de las tensiones internas.

9.1.4. Mecanismos que operan durante el proceso de termoconformado

- Se han establecido los mecanismos fundamentales que condicionan el colapso de las espumas durante el proceso de termoconformado. Estos mecanismos son clave para modificar la capacidad de termoconformado del material. Los mecanismos son la difusión del gas, la memoria del polímero y la elasticidad del polímero fundido.
- Se ha puesto a punto una metodología para termoconformar las espumas bajo estudio y poder analizar la influencia de varios parámetros de proceso que condicionan la termoconformabilidad de las mismas.

9.2. Desde un punto de vista técnico

Se han desarrollado nuevos materiales, “materiales optimizados”, que tienen un mejor comportamiento que la de los productos que actualmente se fabrican, en los siguientes aspectos: 1) Optimización de la estructura celular, 2) Optimización de las tensiones internas (proceso de rebanado), 3) Optimización para el proceso de termoconformado.

9.2.1. Optimización de la estructura celular

- Se han definido los siguientes parámetros de proceso que permiten fabricar espumas con estructura celular óptima y en consecuencia, con mejor comportamiento térmico:
  - Las variables tiempo de espumación y tiempo de enfriamiento. Se ha visto que influyen directamente sobre el mecanismo que controla la geometría celular (ver apartado 9.1.1).
  - La concentración de óxido de zinc en la formulación. Afecta a la velocidad de expansión en fase 2, es decir, el aumento de este aditivo produce el mismo efecto que el aumento del tiempo de fase 2.
  - Las condiciones de almacenamiento. Actúan selectivamente sobre la historia térmica del material, siendo favorable un tratamiento térmico en la zona externa del bloque que hace disminuir la anisotropía celular.
  - Realización de una fase 3. Supone un tratamiento térmico en la zona externa del bloque que ha permitido conseguir la mayor homogeneidad en el comportamiento térmico y en la densidad, no conseguida con ningún otro parámetro.

9.2.2. Optimización de las tensiones internas (proceso de rebanado)

- Se ha logrado fabricar espumas con tensiones internas nulas, modificando en gran medida la distribución de la presión en el interior del material mediante las condiciones de enfriamiento de los bloques. El enfriamiento lento y controlado es una forma de lograr este efecto.
- También se ha logrado reducir las tensiones internas, aunque sin llegar a ser nulas, actuando sobre otras variables del proceso, como:
  - Tiempo y temperatura de fase 2. Las tensiones internas disminuyen aumentando los valores de esas dos variables.
  - Tiempo de enfriamiento. La tensiones internas decrecen con el tiempo de enfriamiento.
  - Condiciones ambientales. Las tensiones internas decrecen con la temperatura ambiente.

9.2.3. Optimización para el proceso de termoconformado

- Se han desarrollado nuevos materiales con mejor comportamiento en el termoconformado mediante la mezcla de LDPE + LLDPE.

Bibliografía

[Akzo (1990)]

Akzo; “Decomposition Products Of Crosslinking Agents, Perkadox BC”; 2XL. 8.0.2.E/05-90.

[Almanza (1999)]

Almanza O., Rodríguez Pérez M.A., Saja de J.A.; “The thermal conductivity of polyethylene foams manufactured by a nitrogen solution process”; Cellular Polymers, 18:385, 1999.

[Almanza (2000)]

Almanza, O.; “Caracterización y Modelización se las Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas con Base Polietileno”; Tesis Doctoral, 2000.

[Almanza (2001)]

Almanza, O., Rodríguez Pérez, M.A., de Saja, J.A.; “The Microestructure of Polyethylene Foams Produced by a Nitrogen Solution Process”; Polymer 42: 7117-7126, 2001.

[Almanza (2004)]

Almanza, O., Masso Moreu, Y., Mills, N.J., Rodríguez Pérez, M.A.; “Thermal Expansion Coefficient and Bulk Modulus of Polyethylene Closed-Cell Foams”; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 42:3741-3749, 2004.

[ASTM D2765 (1990)]

ASTM D2765, “Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics”, 1990.

[ASTM D2856 (1994)]

ASTM D2856, “ Standard Test Method for Open-Cell Content of Rigid Cellular Plastics by the Air Pycnometer”, 1994.

[ASTM D3576 (1994)]

ASTM D3576, “Standard Test Method for Cell Size of Rigid Cellular Plastics”, 1994.

[Benning (1967)]

Benning, C.J.; “Modified PE Foam Systems—Part I”; Journal of Cellular Plastics; Vol. 3, nº 2, pp. 62-72, 1967.

[Campbell (1991)]

Campbell, D. and White, J. R.; "Polymer Characterisation: Physical Techniques"; Reprinted., Chapman and Hall, U.K.,p. 341, 1991

[Cardoso (1998)]

Cardoso, E.C.L., Lugão, A.B., Andrade e Silva, L.G.; “Crosslinked Polyethylene Foams, via EB Radiation”; Pergamon Press, Radiat. Phys. Chem. Vol. 52, Nos 1-6. pp. 197-200, 1998.

[Clutton (1991a)]

Clutton, E.Q., Rice, G.N.; “In proceeding of the Cellular Polymers Conference”; Rapra Technology, Shawbury, 1991, 99-107.

[Clutton (1991b)]

Clutton, E.Q., Rice, G.N.; “Structure-Property Relationships in Thermoplastic Foams”; Cellular Polymers Conference, 99-107, Rapra Technology, Shawbury, 1991.

[Cunningham (1994)]

Cunningham, A., Hilyard, N.C.; Chapter 1 in “ Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour”; Hilyard, N.C. and Cunningham, A. Eds.; Chapman and Hall: London, 1994.

[Dieckmann (2000)]

Dieckmann, D., Holtz, B.; “Ageing Modifiers for Extruded LDPE Foam”; Journal of Vinyl and Additive Technology 6, No. 1, March 2000, p. 34-8.

[Dongjin (2003)]

Dongjin Semichem Co., Ltd; “Unicell Foaming Agents”; Printed 22 Febrery 2003.

[Eaves (1998)]

Eaves D.E. (1998) Cell. Polym. 7:297.

[Eaves (2004)]

Eaves D. (eds.); “Handbook of Polymer Foams”; Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2004.

[Garaedts (2006)]

EP 1 647 384 A1 European patent application, Garaedts, P., Roegies, P., Matsumura, M.; “Combined Compression and Shearing Process for the Production of a Crushed Polyolefin Foam and Product Obtaines thereby”; Alveo AG, Luzern, 2006.

[Gent (1963)]

Gent, A.N., Thomas, A.G., Rubber Chemical Tecnologie, 36:197, 1963.

[Gibson (1997)]

Gibson, L.J., Ashby, M.F.; “Cellular Solids: Structure and Properties”; Pergamon Press, Oxford, England, 1997.

[Gibson (1998)]

Gibson, L.J. Ahsby, M.F.; “Cellular Solids: Structure and Properties”; (2nd edn) Pergamon Press: Oxford, 1998.

[Glicksman (1994)]

Glicksman, L.R.; Chapter 5 in “Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour”; Hilyard, N.C. and Cunningham, A., Eds.; Chapman and Hall: London, 1994.

[González-Peña (2006)]

González Peña, J.I.; “Efecto de Tratamientos Térmicos en Bloques de Espuma de Polietileno de Baja Densidad Fabricados mediante Moldeo por Compresión”; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Septiembre 2006.

[Hebron]

Hebron S.A.; “Blowing Agents, Unifoam® AZ (Azodicarbonamide type) for Foamed Plastic and Rubber”.

[Hoogendoorn (1994)]

Hoogendoorn, C.J.; Chapter 6 in “Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour”; Hilyard, N.C. and Cunningham, A., Eds.; Chapman and Hall: London, 1994.

[Itoo (1982)]

Itoo, H., Kasanami, T., Miura, S.; “Method of Producing Open-Celled Foamed Articles of Crosslinked Polyolefins”; U.S. Patent 4,435,346, Sanwa Kako Co., Ltd., Kyoko, Japan, 1982.

[Khemani (1997)]

Khemani, K.C.; Chapter 1 in “Polymeric Foams: Science and Technology”; Khemani, K.C., Eds.; ACS Symposium Series: USA, 1997.

[Masso (2004)]

Masso Moreu, Y., Mills, N.J.; Polym Test 2004, 23, 313–322.

[Mettler (1995)]

Mettler; “Operating Instructions, Density Determination Kit for AT/AG and PG/PR Balances”, 1995.

[Mettler (1997)]

Mettler Toledo; “Thermoplastics: Collected Applications. Thermal Analysis”, 1997.

[Mills (1994)]

Mills, N.J.; in “Low density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour”; Hilyard, N.C. and Cunningham, A., Eds.; Chapman and Hall: London, 1994; Chapter 9.

[Mills (1997)]

Mills, N.J., Gilchrist, A.; “Creep and Recovery od Polyolefin Foams. Deformation Mechanism”; Journal of Cellular Plastics, Vol .33, Nº 3, pp. 264 - 292, 1997.

[Mills (2001a)]

Mills, N.J.; Rodriguez-Perez, M.A. Cellular Polymers, 2001, 20, 79-100.

[Mills (2001b)]

Mills, N.J., Rodríguez Pérez, M.A.; "Modelling the Gas-Loss Creep Mechanism in EVA Running Shoes"; Cellular Polymers, Vol. 20, Nº 2, 2001.

[Mills (2003a)]

Mills, N.J.; "Rapra Review Peports 2003", Vol. 11, Nº 11.

[Mills (2003b)]

Mills, N.J.; "Polyolefin Foams"; Rapra Review Reports, Volune 14, Number 11 (Report 167), 2003.

[Park (1991)]

Park, C.P; Chapter 9 in "Handbook of Polymeric Foam Technology: Polyolefin Foams"; Klempner, D. and Frisch, K.C, Eds.; Carl Hanser Verlag, Munich, 1991.

[Plásticos Universales 36a]

Plásticos Universales Nº 36; "Línea de termoformadoras para envases"; Diciembre 1995-Enero 1996.

[Plásticos Universales 36b]

Plásticos Universales Nº 36; "Termoformado rápido de grandes piezas"; Diciembre 1995-Enero 1996.

[Plásticos Universales 36c]

Plásticos universales Nº 36; "Termoformado: Procedimiento, maquinaria y materiales"; Diciembre 1995-Enero 1996.

[Plásticos Universales 38]

Plásticos Universales Nº 38; " El uso del termoconformado se extiende en el sector del automóvil"; Abril-Mayo 1996.

[Plásticos Universales 47]

Plásticos universales Nº 47; "Línea de termoconformado de film"; Octubre-Noviembre 1997.

[Plásticos Universales 75]

Plásticos Universales Nº 75; "El termoconformado ayuda a decorar en la construcción"; Abril 2002.

[Puri (1988a)]

Puri R.R. and Collington K.T. (1988) Cell. Polym. 7:57.

[Puri (1988b)]

Puri, R.R., Collington K.T.; “The Production of Cellular Crosslinked Polyolefins – Part 2 – The Injection Moulding and Press Moulding Techiniques”; Cellular Polymers, 7:219, 1988.

[Rodríguez-Pérez (1998)]

Rodríguez Pérez, M.A., Alonso, O., Duijsens, A., de Saja, J.A.; “Thermal Expansion of Crosslinked Closed-Cell Polyethylene Foams”; 36:2587-2596, 1998.

[Rodríguez-Pérez (2005a)]

Rodríguez Pérez, M.A., Campo Arnaiz, R.A., Aroca, R.F., de Saja, J.A.; “Chacterización of the Matrix Polymer Morphology of Polyolefins Foams by Raman Spectroscopy”; Polymer, 46:12093, 2005.

[Rodríguez-Pérez (2005b)]

Rodríguez Pérez, M.A.; “Advances in Polymer Science”; 2005, 184, 87-126.

[Rodríguez-Pérez (2008)]

Rodríguez Pérez, M.A., Almanza, O., Ruiz Herrero, J .L., de Saja, J.A.; “The effect of processing on the structure and properties of crosslinked closed cell polyethylene foams”; Cellular Polymers, in press, 2008.

[Rowland (1987)]

Rowland, D.G.; “Paper Presend at the 131st meeting of the Rubber Div. of Am. Chem. Society”; Montreal, PQ, May 26-29, 1987; ACS: Washington, DC.

[Ruiz-Herrero (2004)]

Ruiz Herrero, J.L.; “Impacto y Fluencia en Espumas con Base Polietileno“; Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid, Octubre 2004.

[Ruiz-Herrero (2005a)]

Ruiz Herrero, J.L., Rodriguez Perez, M.A., de Saja, J.A.; “Prediction of Cushion Curves for closed cell Polyethylene-Based Foams. Part I Modelling”; Cellular Polymers, 24, 329-346, 2005.

[Ruiz-Herrero (2005b)]

Ruiz Herrero, J.L., Rodriguez Perez, M.A., de Saja, J.A.; “Prediction of Cushion Curves for closed cell Polyethylene-Based Foams. Part II Experimental”; Cellular Polymers, 24, 329-346, 2005.

[Rusch (1970)]

Rusch, K.C.; “Load-Compression Behavior of Brittle Foams”; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 14, pp. 1263 - 1276, 1970.

[Ryan (1994)]

Ryan, J.A., Geoffrey, W.B., Mant, R., Derbyshire, G.E.; "A Direct Method to Determinate the Degree of Crystallinity and Lamellar Thickness of Polymers: Application to Polyethylene"; Polymer, 35:4537, 1994.

[Sagane (1981)]

Sagane, N., Harayama, H.; Plastic Foam. Radiation Crosslinked Polyethylene Foam"; Pergamon Press, Radiat. Phys. Chem., Vol. 18, No. 1-2, pp. 99-108, 1981.

[Saja (2005)]

de Saja, J.A., Rodríguez Pérez, M.A., Rodríguez Méndez, M.L.; Pag. 192 en "Materiales: Estructura, Propiedades y Aplicaciones"; Thomson Paraninfo, 2005.

[Schering]

Schering Industrial Chemicals; "Hoja Técnica, GENITRON® AC, Agente de Expansionado Químico de uso General"; G/GS/1a.

[Sempere (2002)]

Sempere Alemany, F.J.; "Estudio de los Procesos de Reticulado, Espumado y Descomposición Térmica de Formulaciones Industriales de Copolímeros de EVA y PE: Métodos Cinéticos"; Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2002.

[Shibata (2001)]

Shibata, T., Miyano, Y., Fujimara, K.; "Method of Making Polyethylene Resinous Open Cell Cellular Bodies"; U.S. Patent 6,517,764, Sanwa Kako Co., Ltd., Kyoko, Japan, 2001.

[Simonikova (1982)]

Simonikova, J., Simonik, J., Cellular Polymers, 1:117, 1982.

[Skochdopole (1965)]

Skochdopole, R.E., Rubens, L.C., Journal Cellular Plastics, Vol. 1, pag. 91, 1965.

[Thomson (1887)]

Thomson, W., Phil. Mag, 24 (1887) 503, reproduced in The Kelvin Problem, edited by D, Weaire, (Taylor and Francis, London, 1996).

[Wunderlich (1976)]

Wunderlich, B.; "Macromolecular Physics"; Vol. 2, Academia Press, New York, 1976.

[Yamaguchi (2001)]

Yamaguchi, M., Suzuki, K.; "Rheological Properties and Foam Processability for Blends of Linear and Crosslinked Polyethylenes", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 39, 2159–2167, 2001.

[Young (1991)]

Young, R. J. and Lovell, P. A.; “Introduction to Polymers”; 2nd ed., Chapman & Hall, 1991.

Apéndice A.

Datos del capítulo 6

Código de Muestra	Tiempo espumación F 2 (min)	Plancha 1		Plancha 4		Plancha 1-4	
		Densidad (kg/m^3)	Desviación estándar	Densidad (kg/m^3)	Desviación estándar	Promedio (kg/m^3)	Diferencia (%)
131	65	35,00	0,67	23,24	0,29	29,12	50,6%
132	85	34,81	0,29	22,55	0,23	28,68	54,4%
133	50	34,01	0,49	23,48	0,48	28,75	44,8%

Tabla A.1. Resultados experimentales para la densidad, su desviación estándar y cálculo de los valores promedios y diferencias de las densidades de las planchas 1 y 4 de las muestras de códigos 131, 132 y 133

Código de Muestra	Tiempo enfriamiento F 2 (min)	Plancha 1		Plancha 4		Plancha 1-4	
		Densidad (kg/m^3)	Desviación estándar	Densidad (kg/m^3)	Desviación estándar	Promedio (kg/m^3)	% Diferencia
231	45	36,88	0,12	22,68	0,12	29,78	62,6%
232	65	36,06	0,24	22,96	0,19	29,51	57,1%
233	35	35,55	0,32	22,10	0,19	28,83	60,9%

Tabla A.2. Resultados experimentales para la densidad, su desviación estándar y cálculo de los valores promedios y diferencias de las densidades de las planchas 1 y 4 de las muestras de códigos 231, 232 y 233

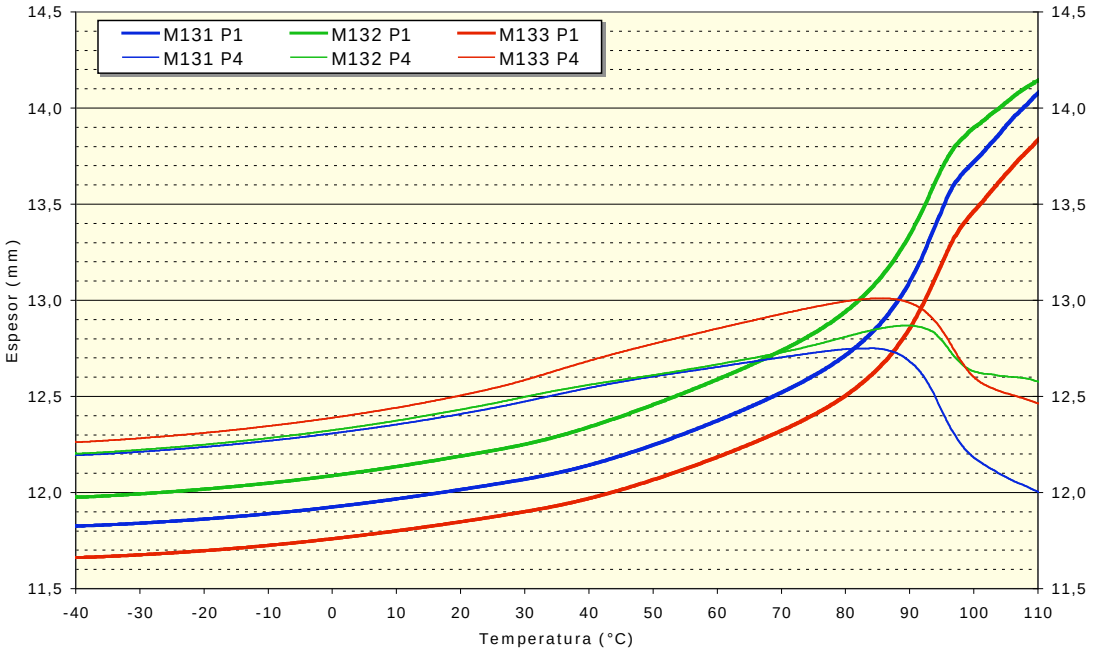


Figura A.1. Espesor de las planchas 1 y 4 en función de la temperatura de las muestras codificadas como 131, 132 y 133

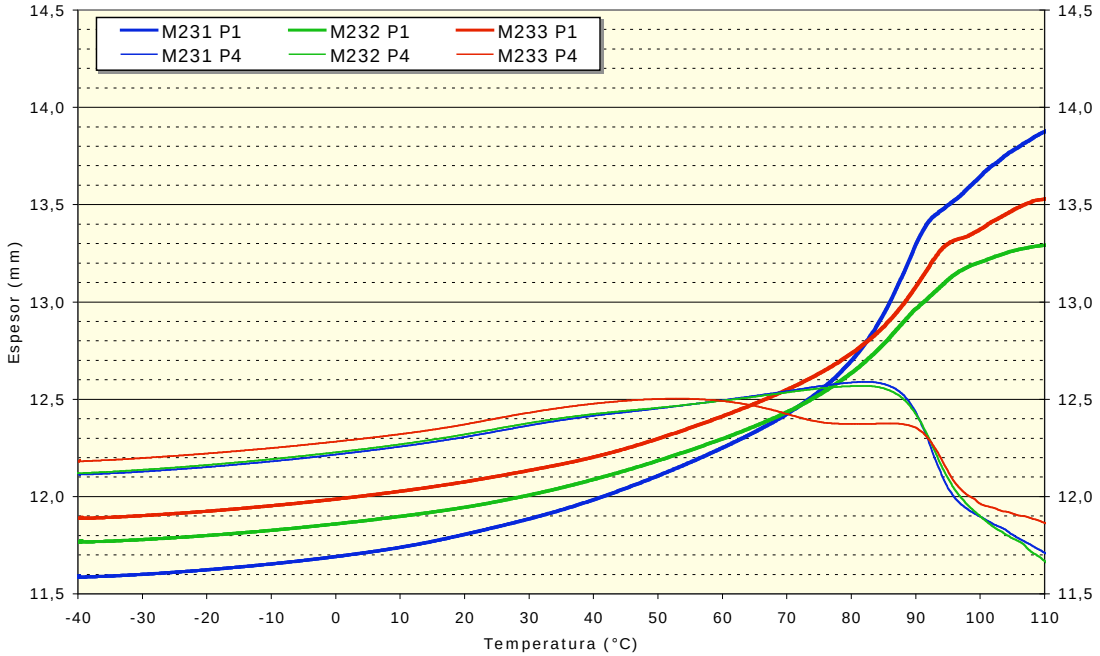


Figura A.2. Espesor de las planchas 1 y 4 en función de la temperatura de las muestras codificadas como 231, 232 y 233

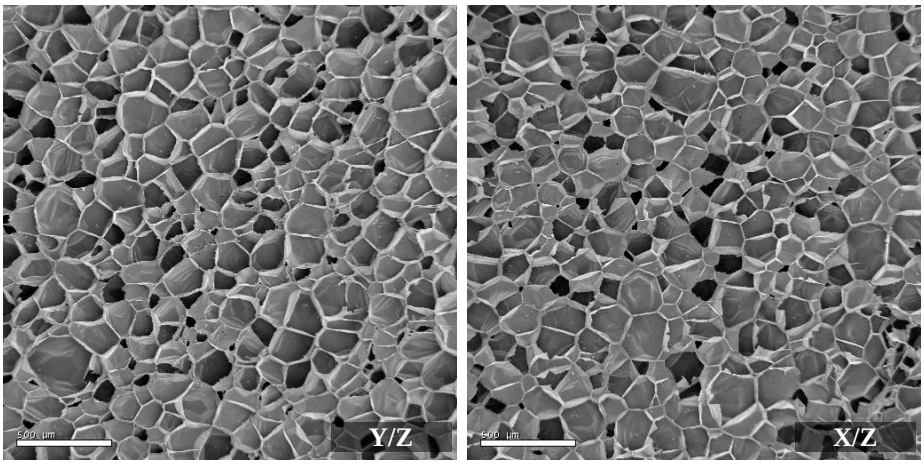


Figura A.3. Micrografías de la muestra P1 131

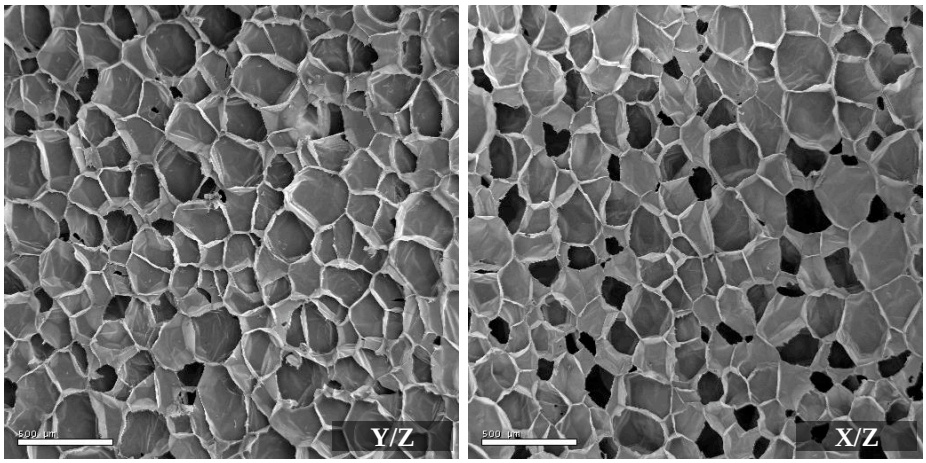


Figura A.4. Micrografías de la muestra P4 131

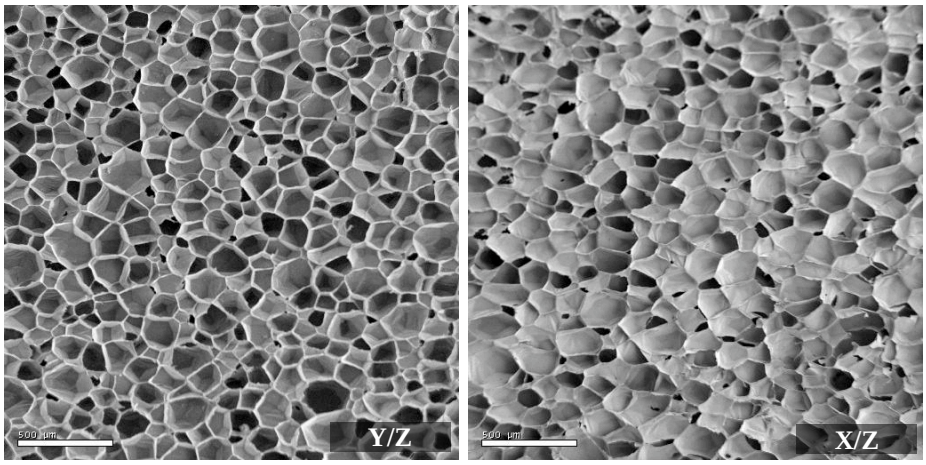


Figura A.5. Micrografías de la muestra P1 132

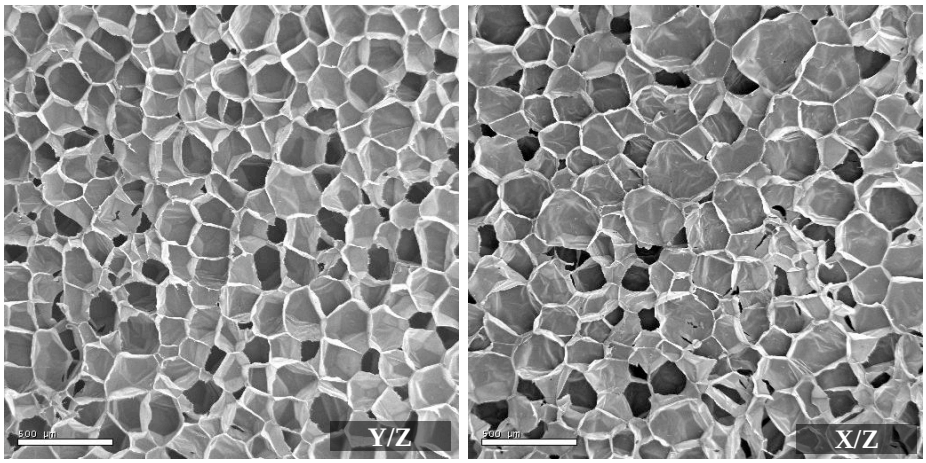


Figura A.6. Micrografías de la muestra P4 132

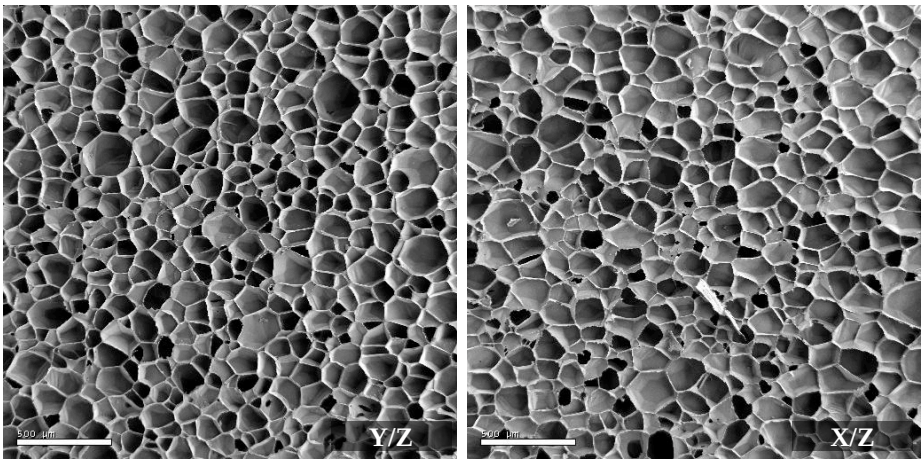


Figura A.7. Micrografías de la muestra P1 133

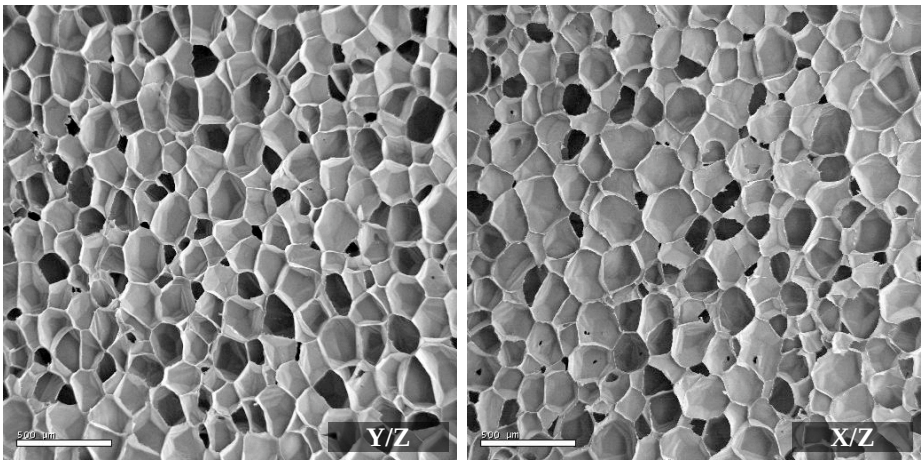


Figura A.8. Micrografías de la muestra P4 133

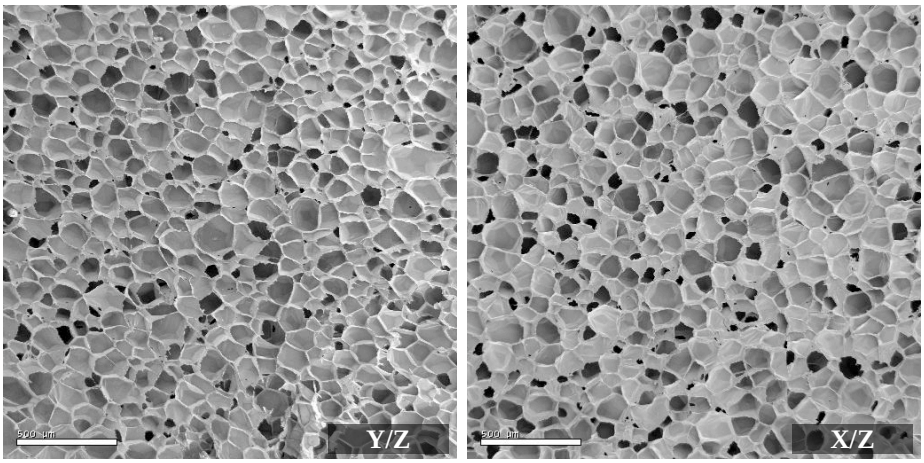


Figura A.9. Micrografías de la muestra P1 231

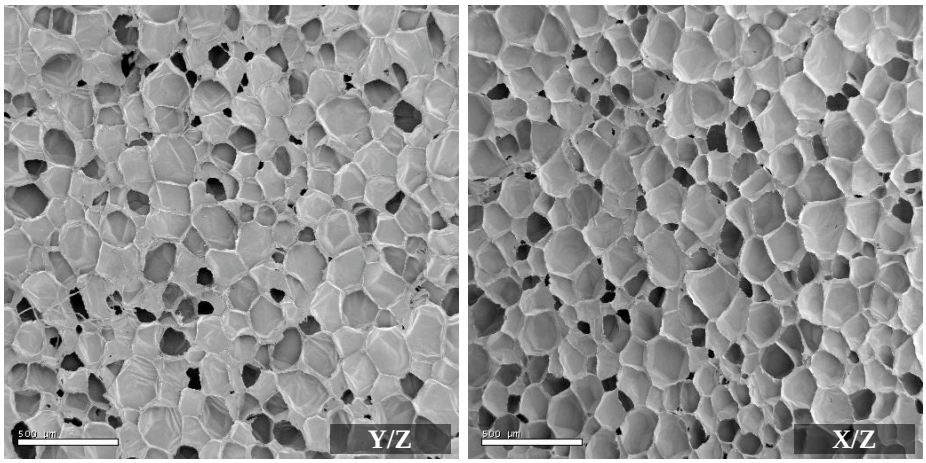


Figura A.10. Micrografías de la muestra P4 231

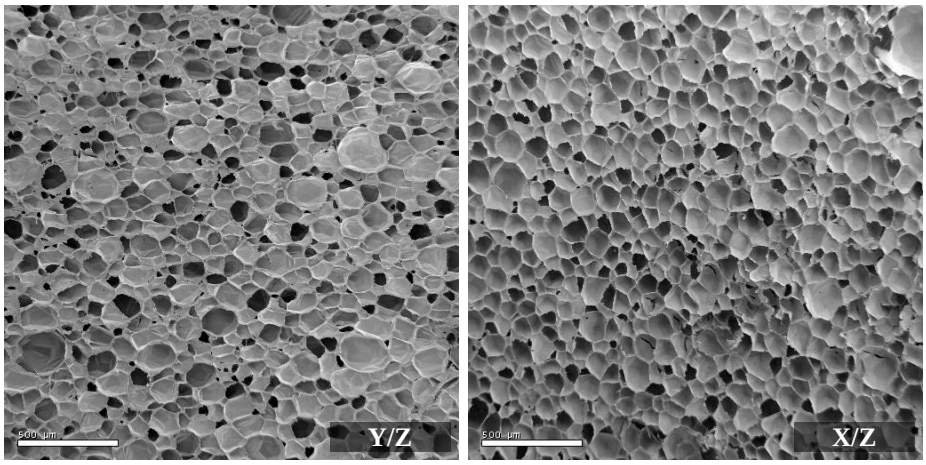


Figura A.11. Micrografías de la muestra P1 232

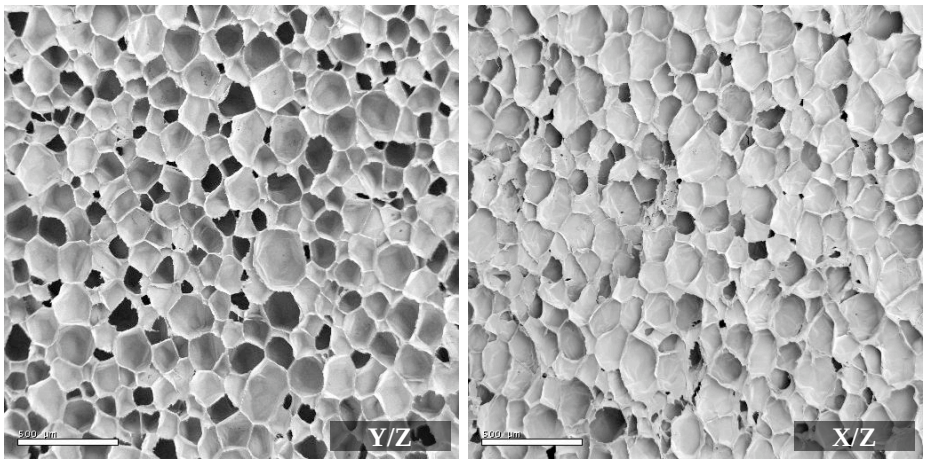


Figura A.12. Micrografías de la muestra P4 232

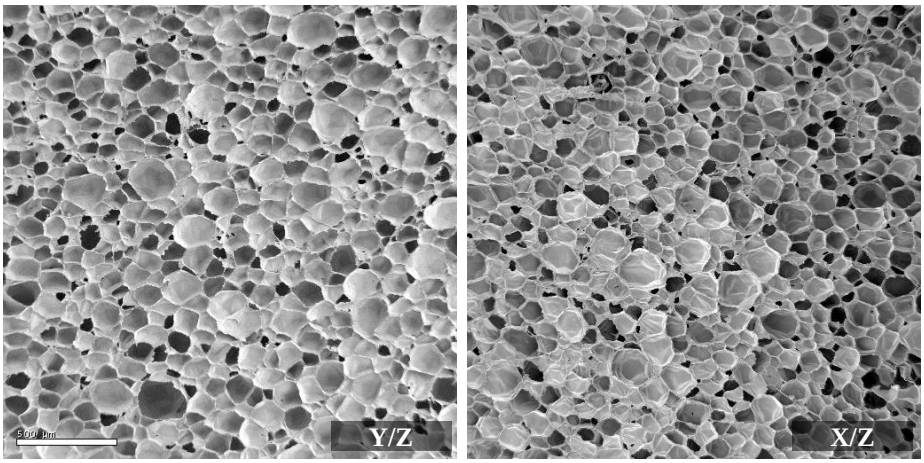


Figura A.13. Micrografías de la muestra P1 233

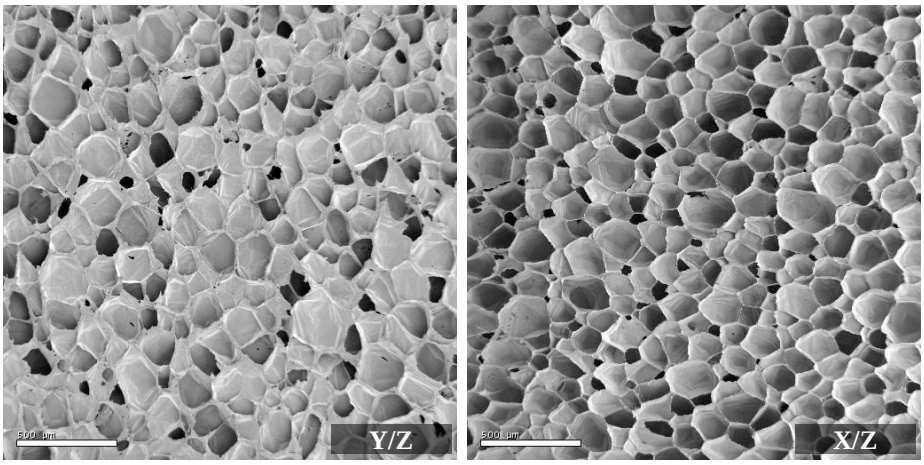


Figura A.14. Micrografías de la muestra P4 233

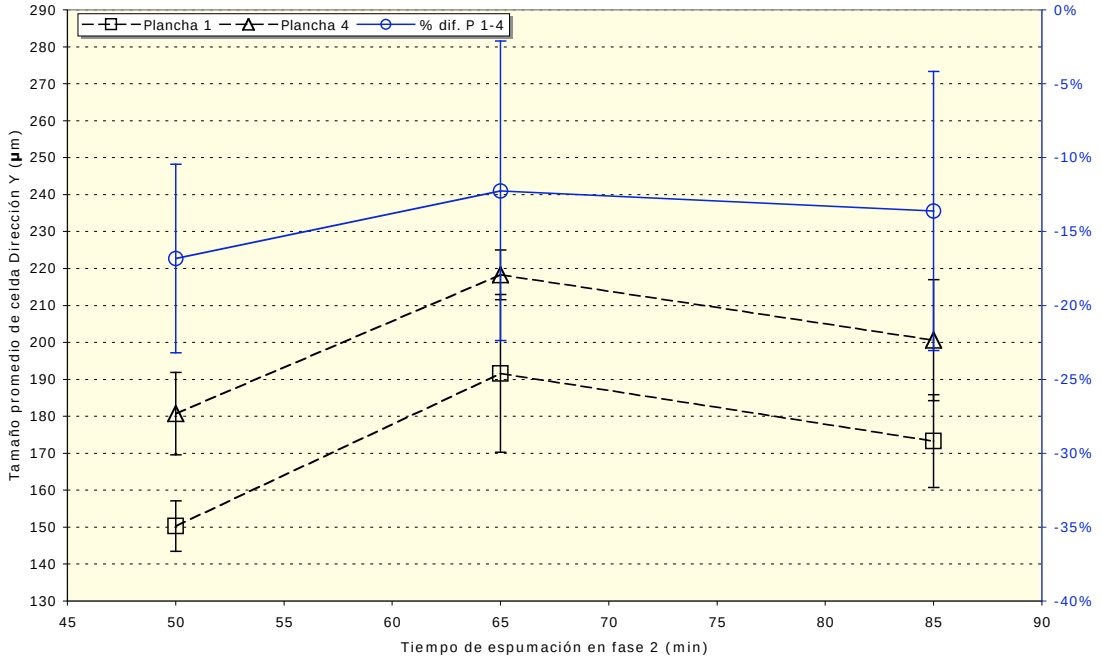


Figura A.15. Tamaño promedio de celda en la dirección Y de la plancha 1 y de la planchas 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de espumado en fase 2

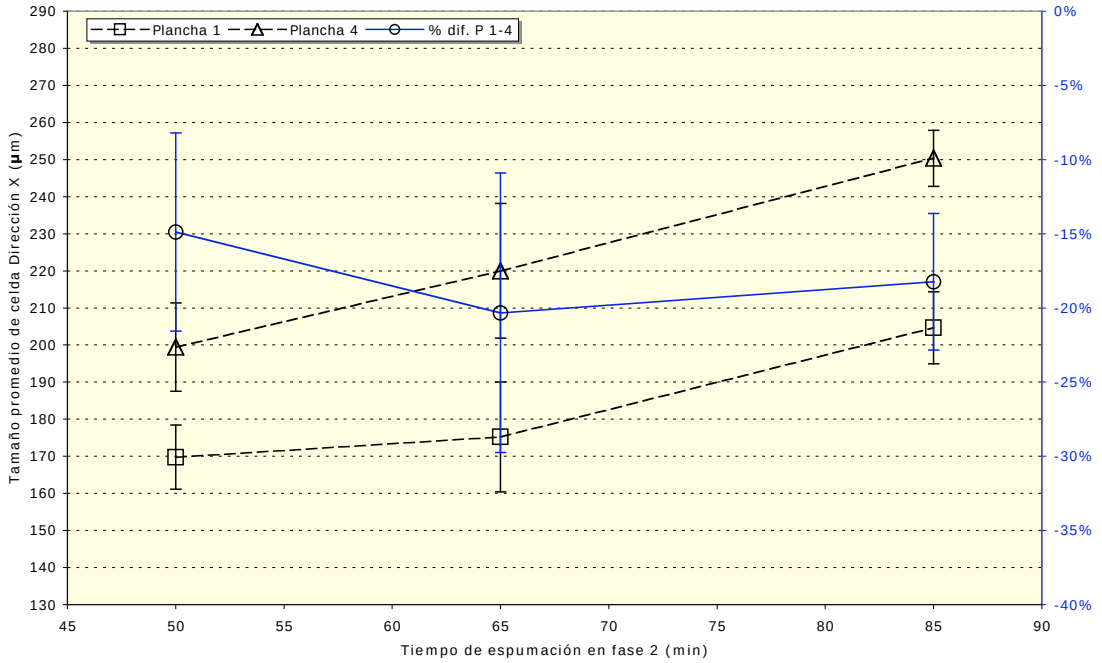


Figura A.16. Tamaño promedio de celda en la dirección X de la plancha 1 y de la planchas 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de espumado en fase 2

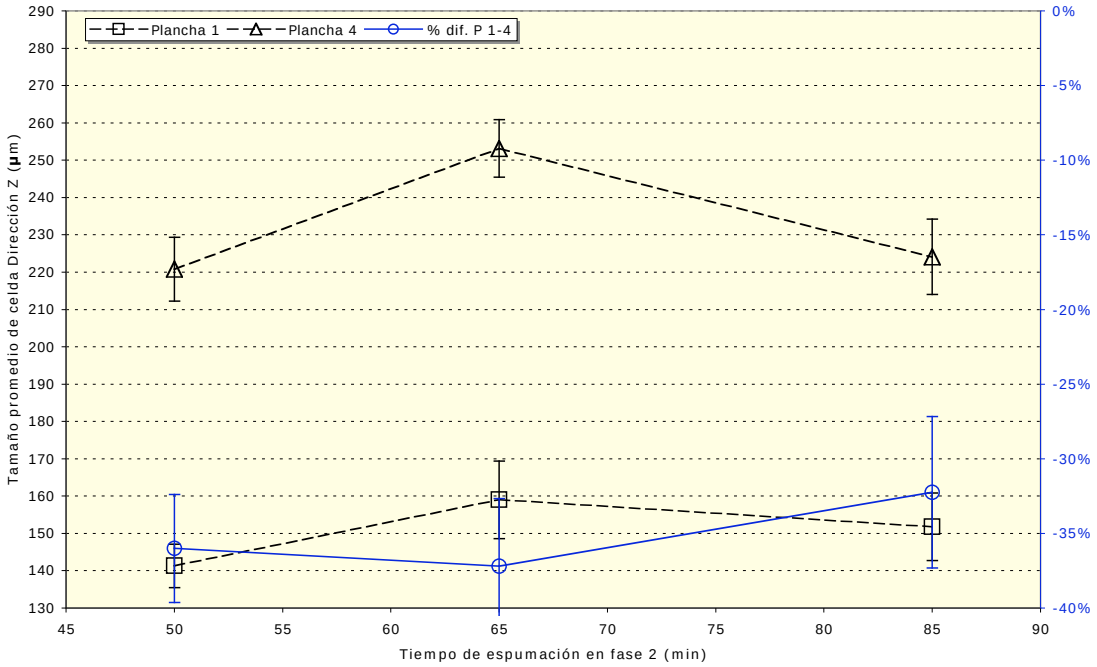


Figura A.17. Tamaño promedio de celda en la dirección Z de la plancha 1 y de la planchas 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de espumado en fase 2

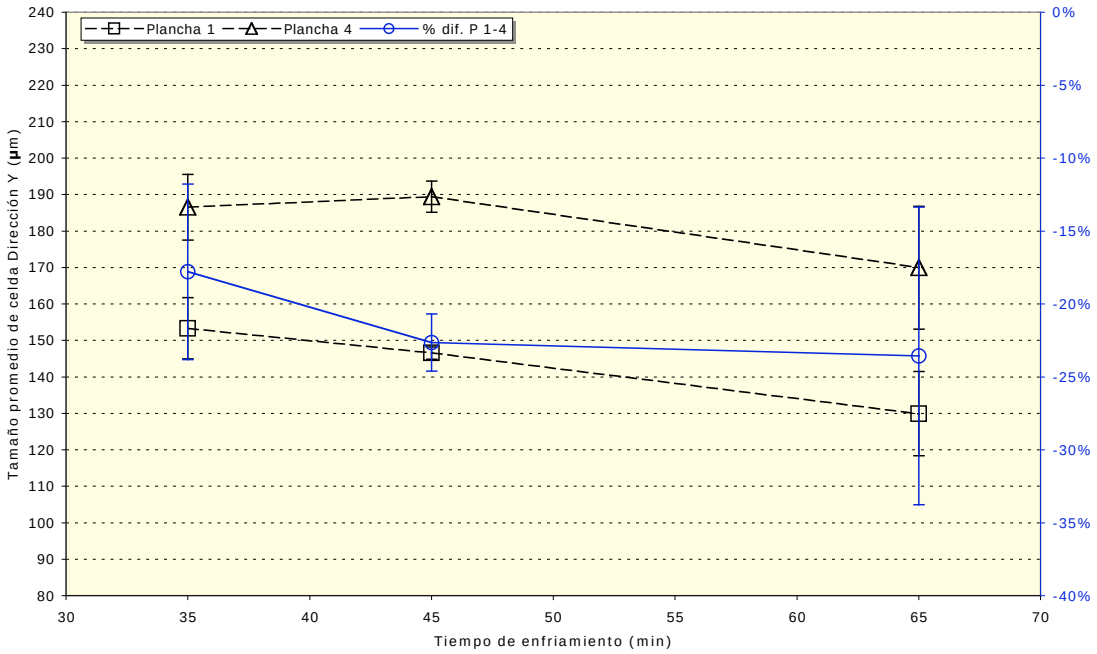


Figura A.18. Tamaño promedio de celda en la dirección Y de la plancha 1 y de la planchas 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

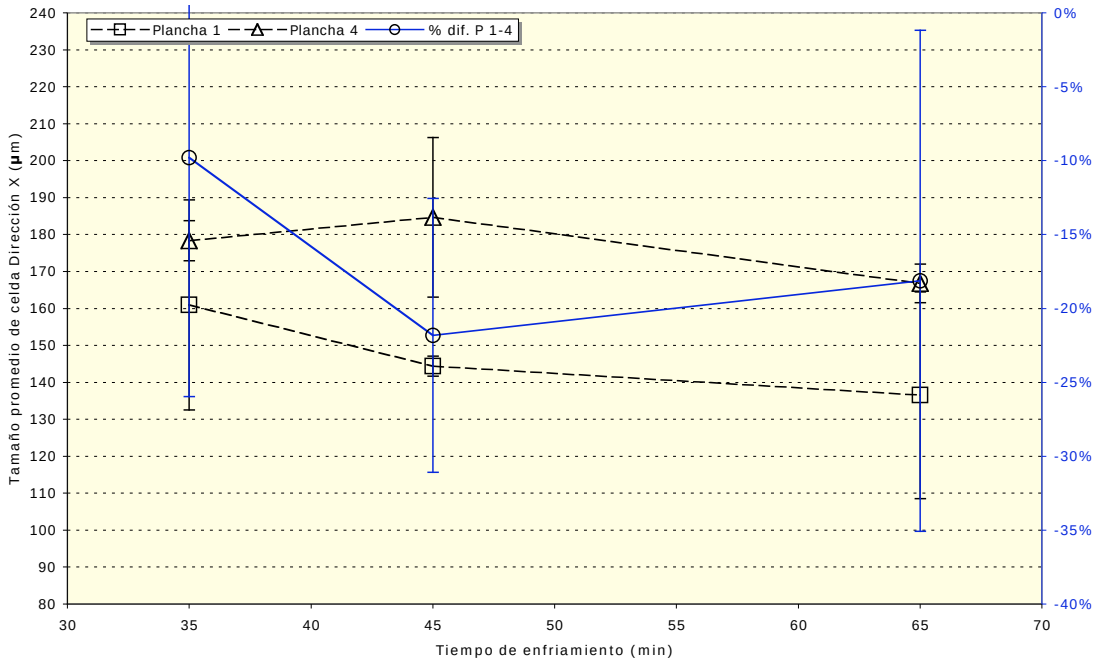


Figura A.19. Tamaño promedio de celda en la dirección X de la plancha 1 y de la planchas 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

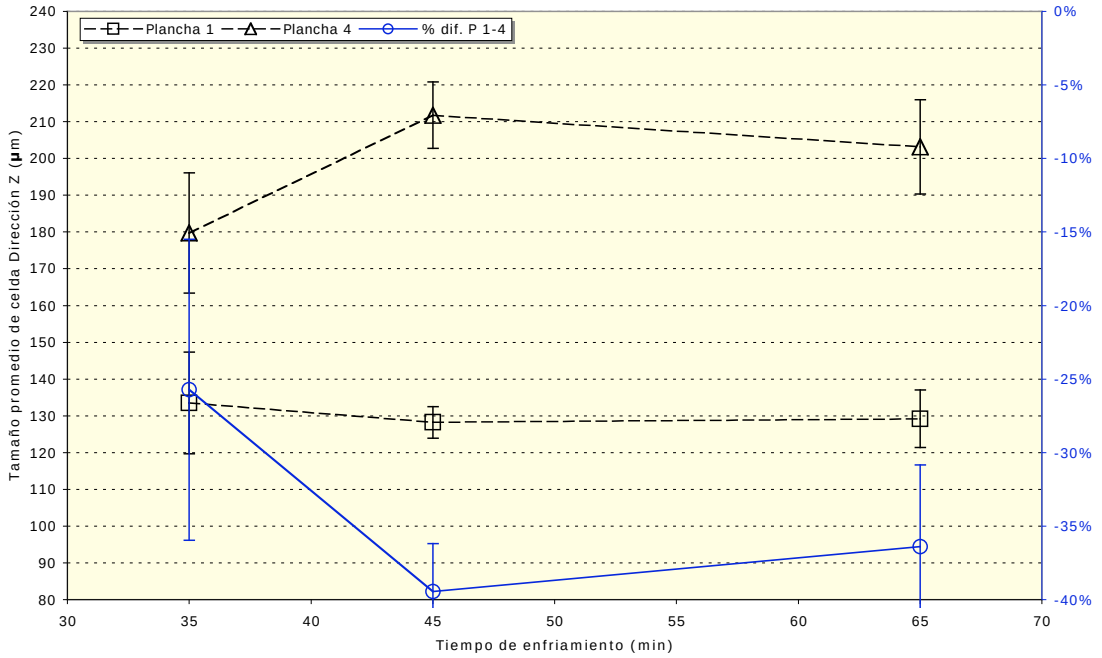


Figura A.20. Tamaño promedio de celda en la dirección Z de la plancha 1 y de la planchas 4 y % diferencia entre planchas 1 y 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

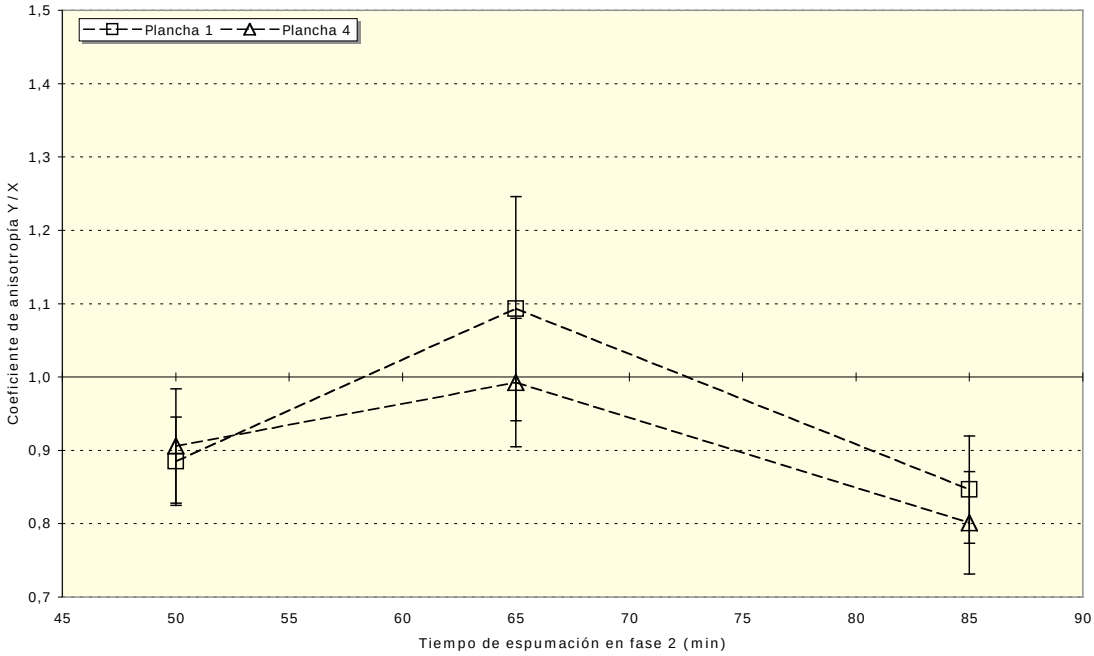


Figura A.21. Coeficiente de anisotropía Y/X de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de espumado en fase 2

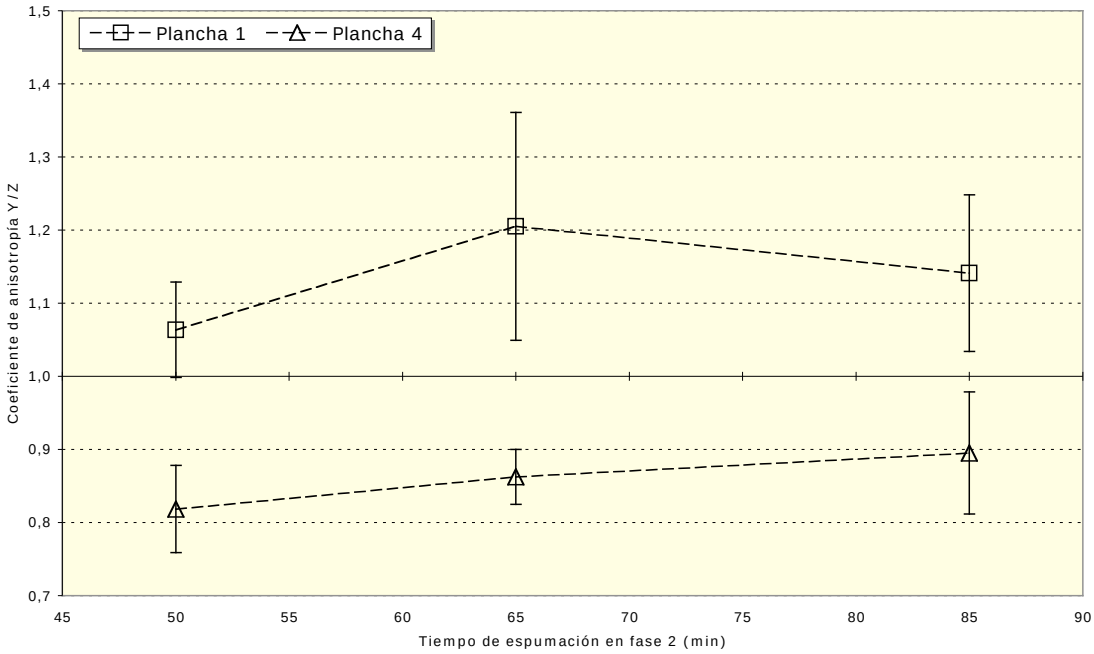


Figura A.22. Coeficiente de anisotropía Y/Z de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de espumado en fase 2

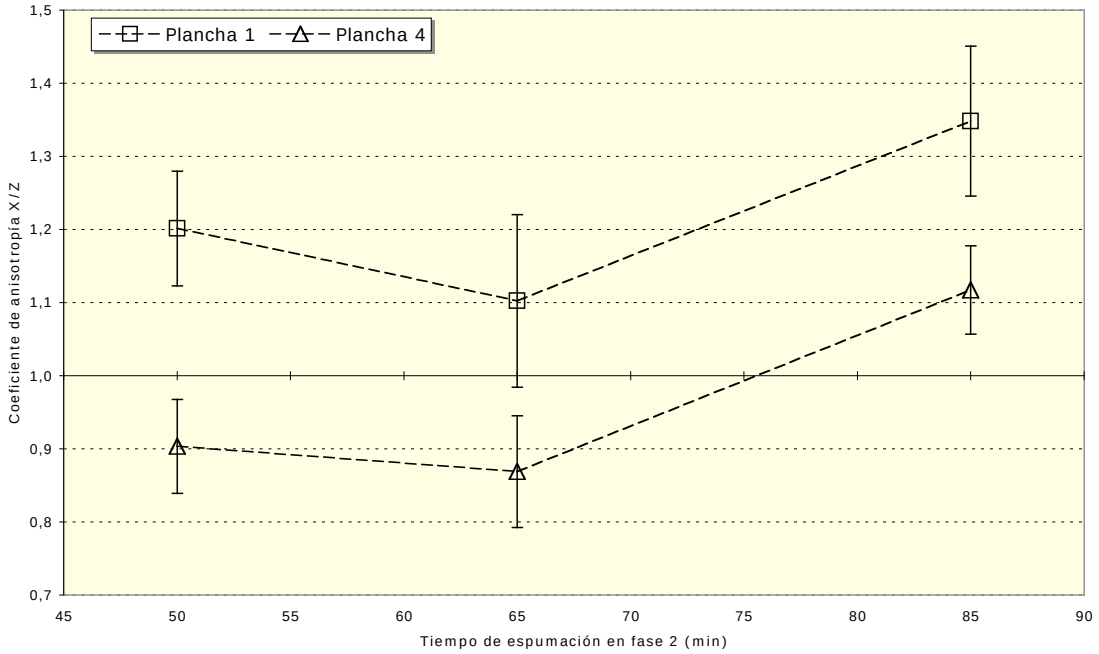


Figura A.23. Coeficiente de anisotropía X/Z de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de espumado en fase 2

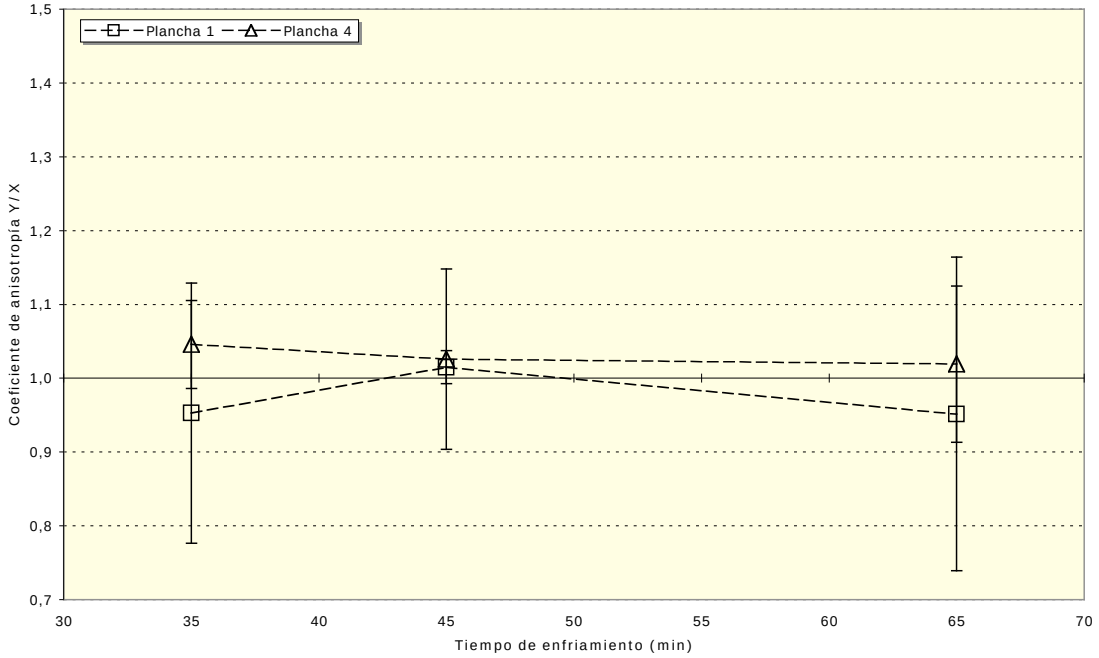


Figura A.24. Coeficiente de anisotropía Y/X de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

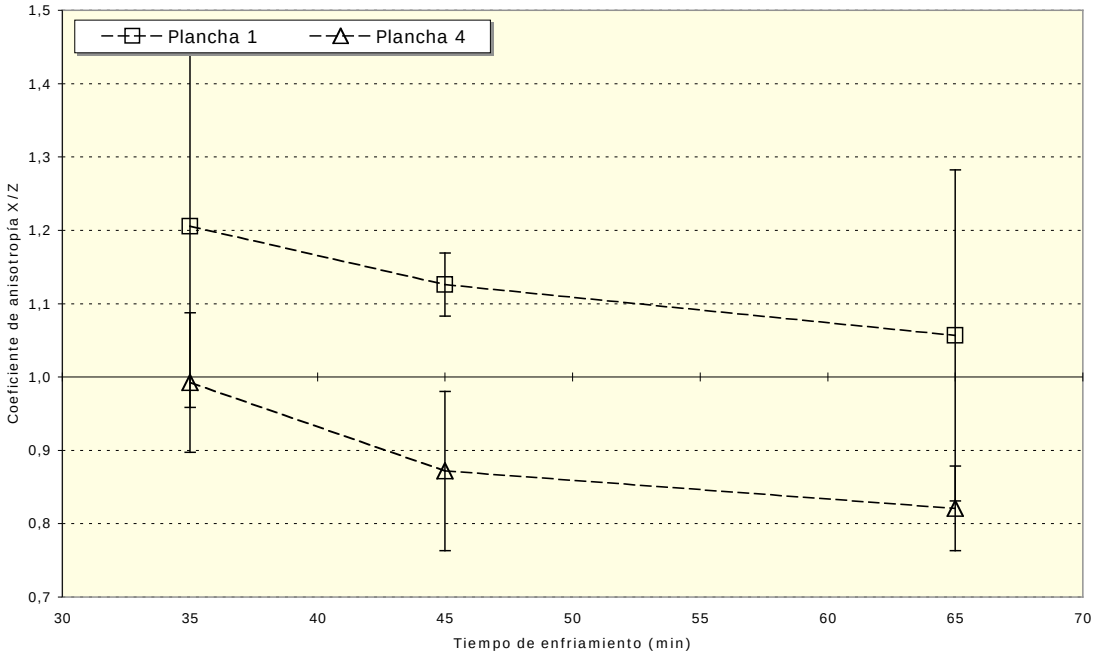


Figura A.25. Coeficiente de anisotropía X/Z de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

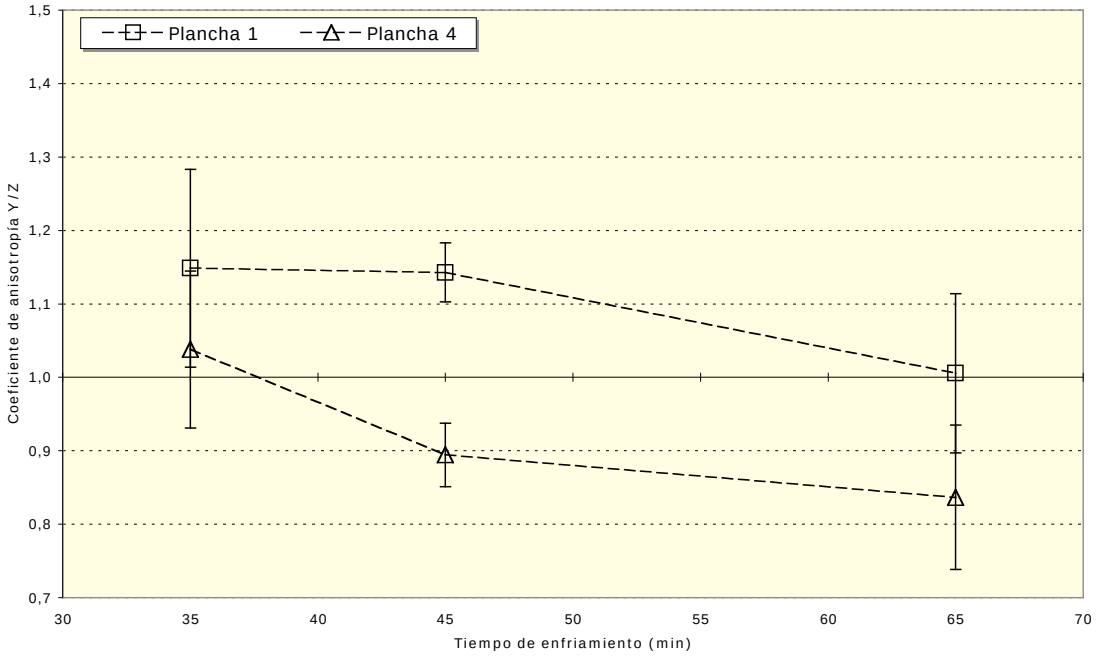


Figura A.26. Coeficiente de anisotropía Y/Z de la plancha 1 y de la planchas 4 en función del tiempo de enfriamiento en fase 2

Código Muestra	ZnO	Tiempo (min)			Plancha 1		Plancha 4		Plancha 1-4	
	(phr)	Espumación	Llenando (±5 min)	Sobrellenado	Densidad (kg/m^3)	Desv. estándar	Densidad (kg/m^3)	Desv. estándar	Densidad promedio (kg/m^3)	% Dif.
331	0,062	85	70	15	32,78	0,06	23,17	0,16	27,98	41,5%
332	0,074	85	56	29	33,60	0,63	23,27	0,29	28,44	44,4%
333	0,05	85	68	17	31,52	0,32	23,90	0,29	27,71	31,9%

Tabla A.3. Resultados experimentales para la densidad y su desviación estándar y cálculo de los valores promedios y diferencias de las densidades de las planchas 1 y 4 de las muestras de códigos 331, 332 y 333

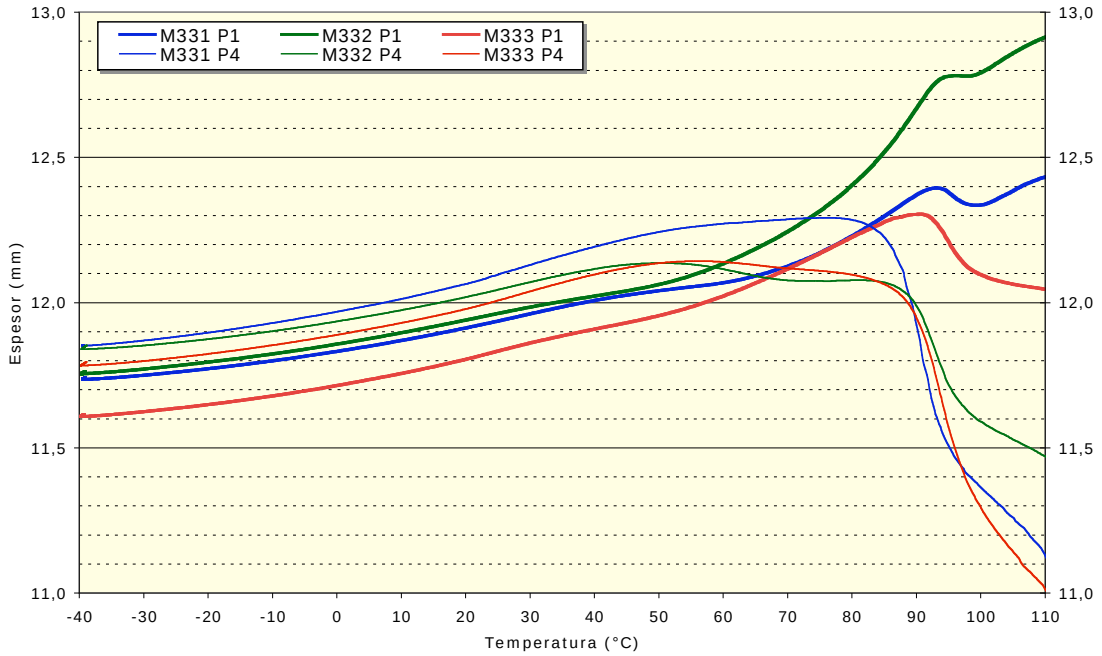


Figura A.27. Espesor de las planchas en función de la temperatura

Código Muestra	Tiempos				Plancha 1		Plancha 4		Plancha 1-4	
	pre-apilado (min)	apilado (h)	curado 65°C (h)	post-curado TA (h)	Densidad (kg/m^3)	Desv. estándar	Densidad (kg/m^3)	Desv. estándar	Promedio (kg/m^3)	% Dif.
E	90	60	-	-	35,97	0,17	23,14	0,28	29,56	55,4%
SP	0	60	-	-	37,98	0,13	25,18	0,26	31,58	50,8%
CC	0	4	48	60	35,78	0,08	23,18	0,31	29,48	54,4%
PCC	90	4	48	60	37,68	0,06	24,85	0,09	31,27	51,6%

Tabla A.4. Resultados experimentales para la densidad y su desviación estándar y cálculo de los valores promedios y diferencias de las densidades de las planchas 1 y 4 de las muestras de códigos E, SP, CC, PCC

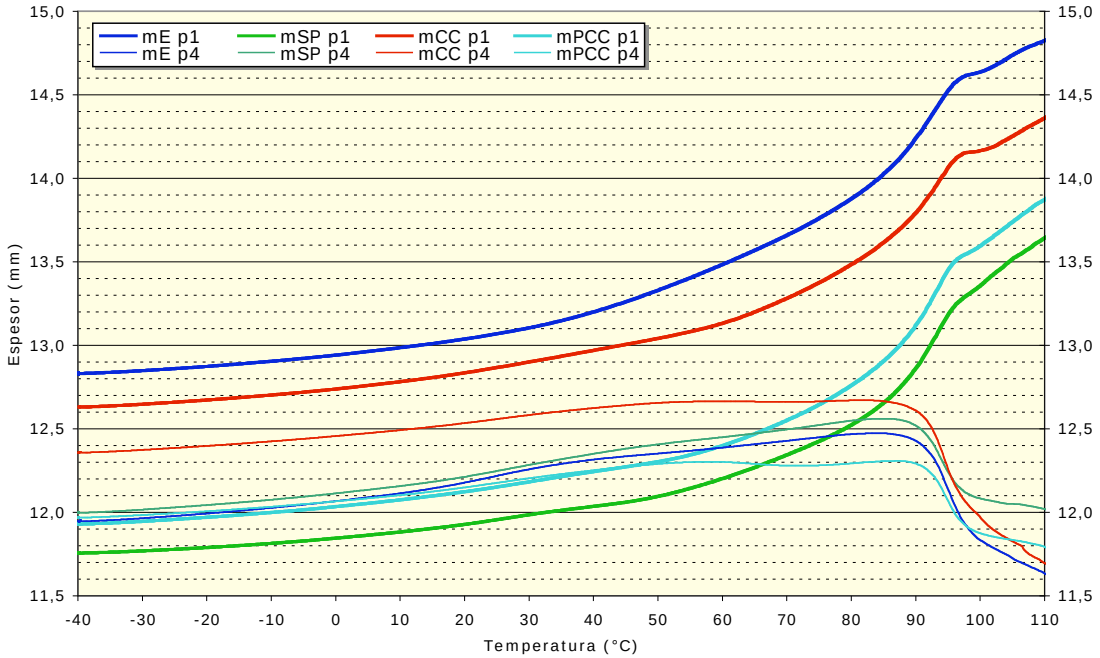


Figura A.28. Espesor de las planchas en función de la temperatura

Código Muestra	Fase 3		Plancha 1		Plancha 4		Plancha 1-4	
	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Densidad (kg/m^3)	Desv. estándar	Densidad (kg/m^3)	Desv. estándar	Promedio (kg/m^3)	% Dif.
F3-0	-	-	38,30	0,40	24,14	0,08	31,22	58,7%
F3-85	20	85	36,96	2,17	24,14	0,17	30,55	53,1%
F3-100	20	100	32,31	0,17	23,87	0,01	28,09	35,4%

Tabla A.5. Resultados experimentales para la densidad y su desviación estándar y cálculo de los valores promedios y diferencias de las densidades de las planchas 1 y 4 de las muestras de códigos F3-0, F3-85 y F3-100

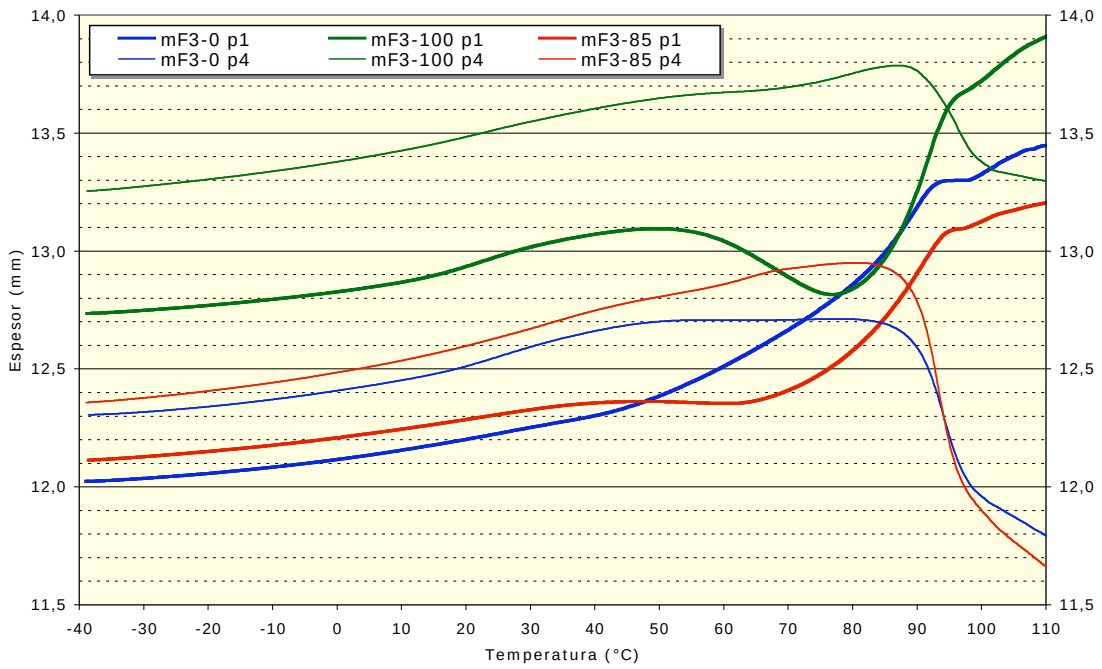


Figura A.29. Espesor de las planchas en función de la temperatura

Apéndice B.

Datos del capítulo 8

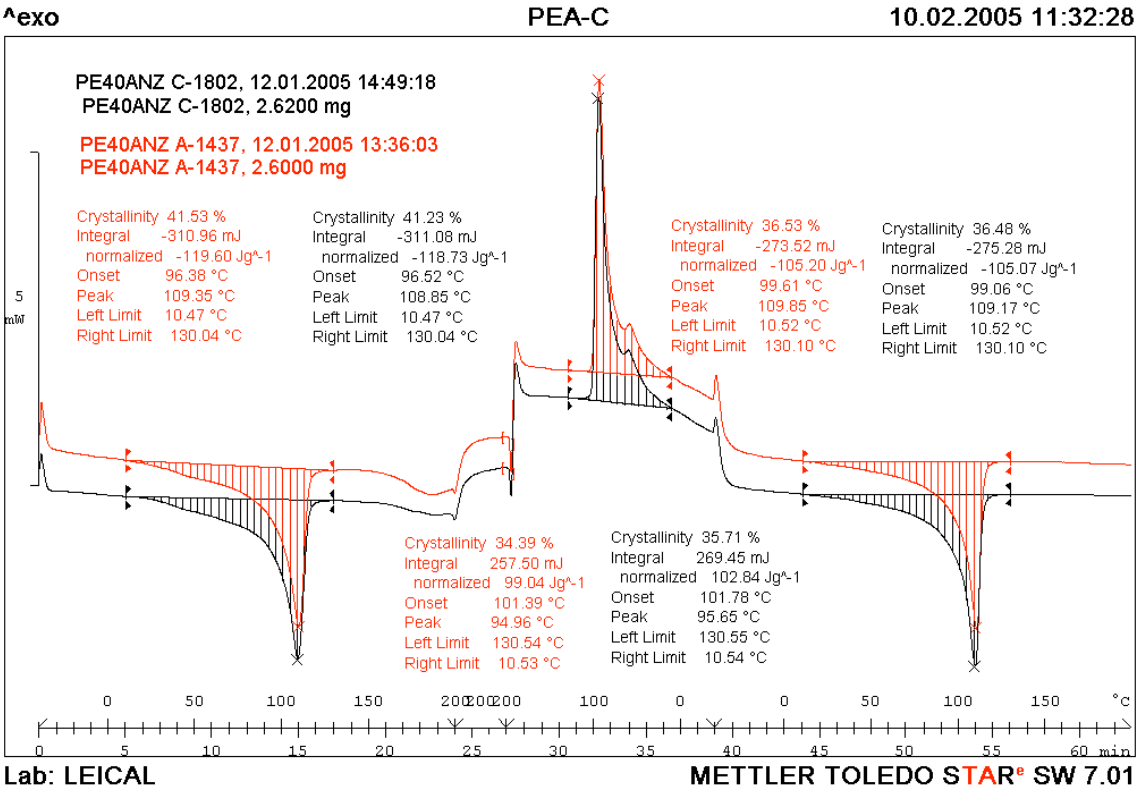


Figura B.1. Termogramas de las muestras A1437 y C1802 en dos ciclos de calentamiento entre -40° C y 200°C para medir el punto de fusión y la cristalinidad

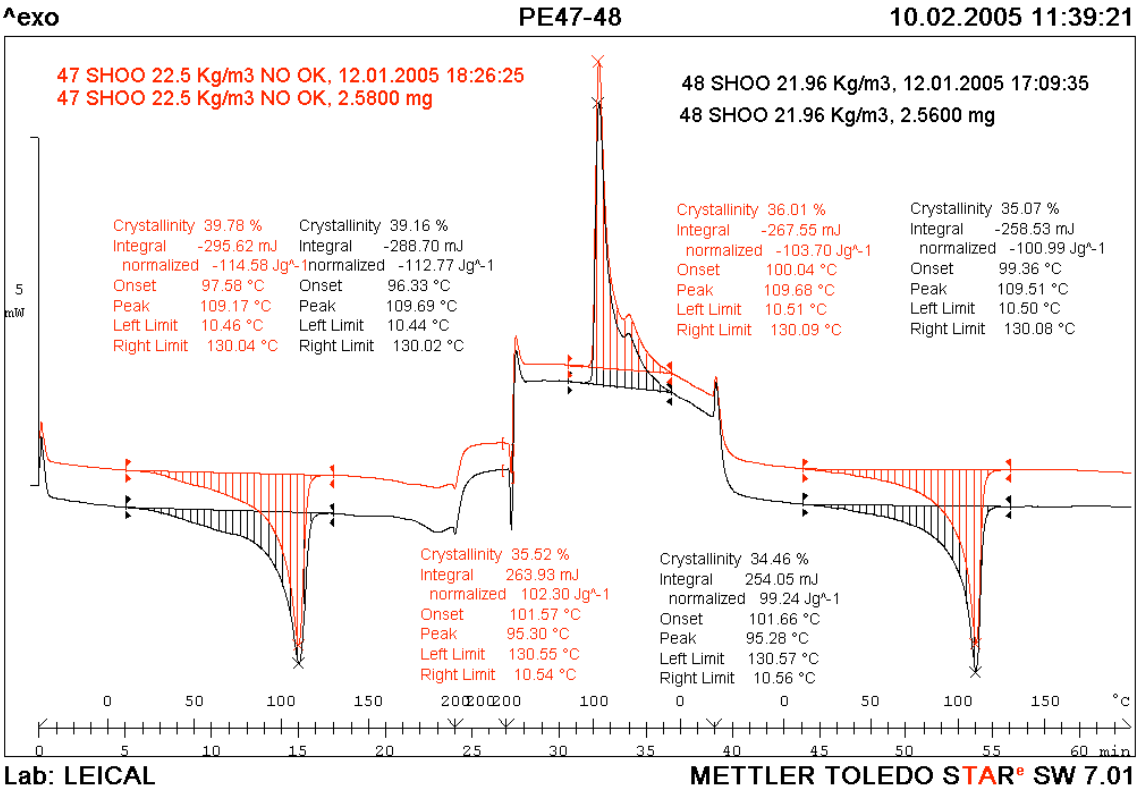


Figura B.2. Termogramas de las muestras 47-No-OK y 48-OK en dos ciclos de calentamiento entre -40°C y 200°C para medir el punto de fusión y la cristalinidad

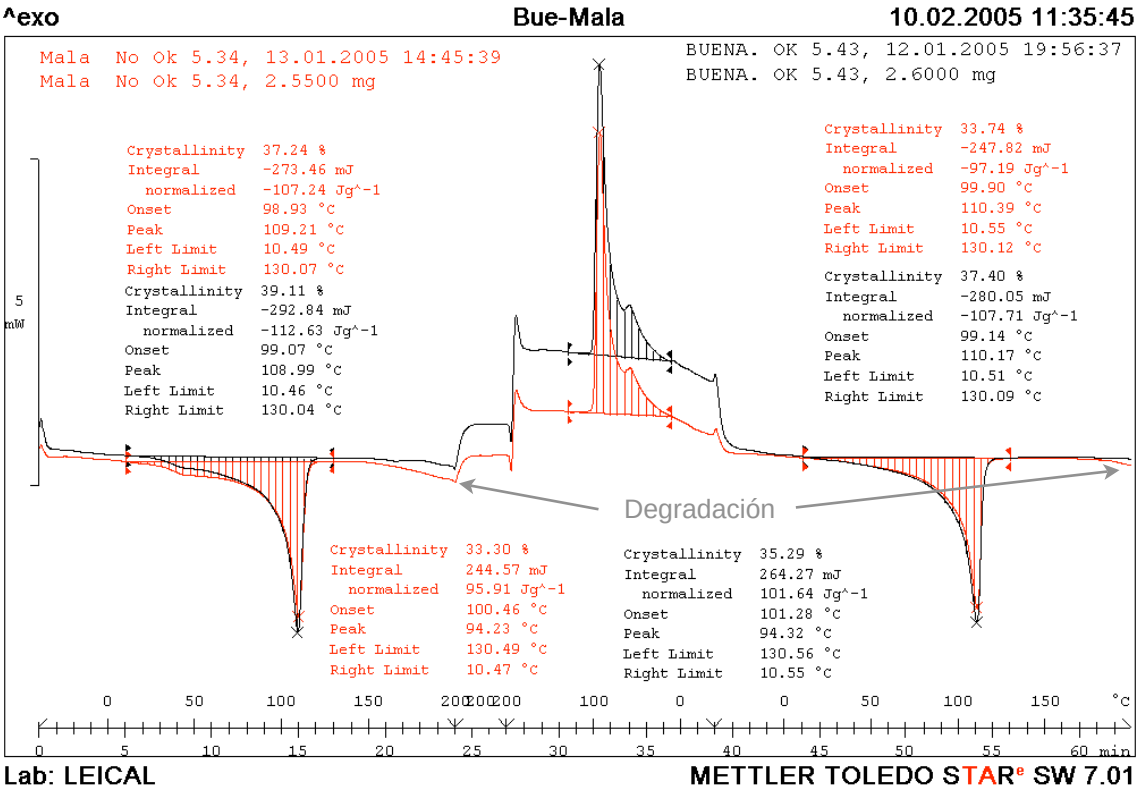


Figura B.3. Termogramas de las muestras Pieza-Defectuosa y Pieza-Buena en dos ciclos de calentamiento entre -40°C y 200°C para medir el punto de fusión y la cristalinidad

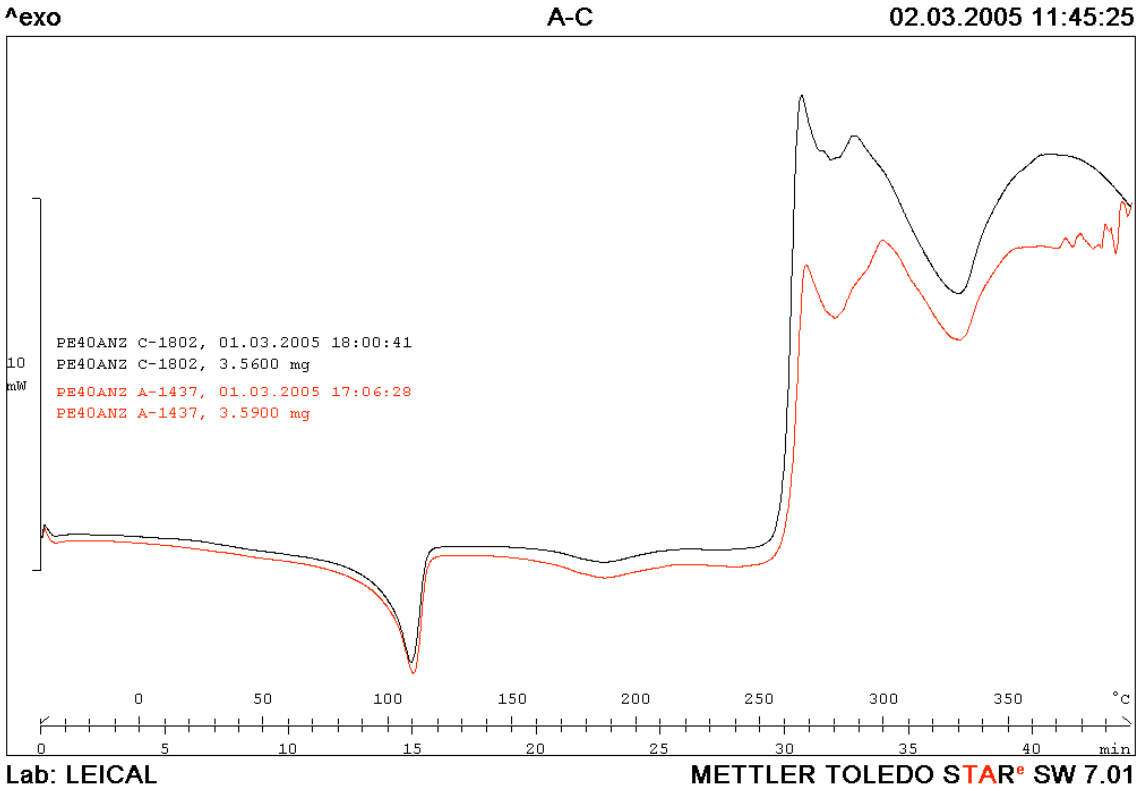


Figura B.4. Termogramas de las muestras A1437 y C1082 en un ciclo de calentamiento entre -40°C y 400°C para medir la temperatura de descomposición

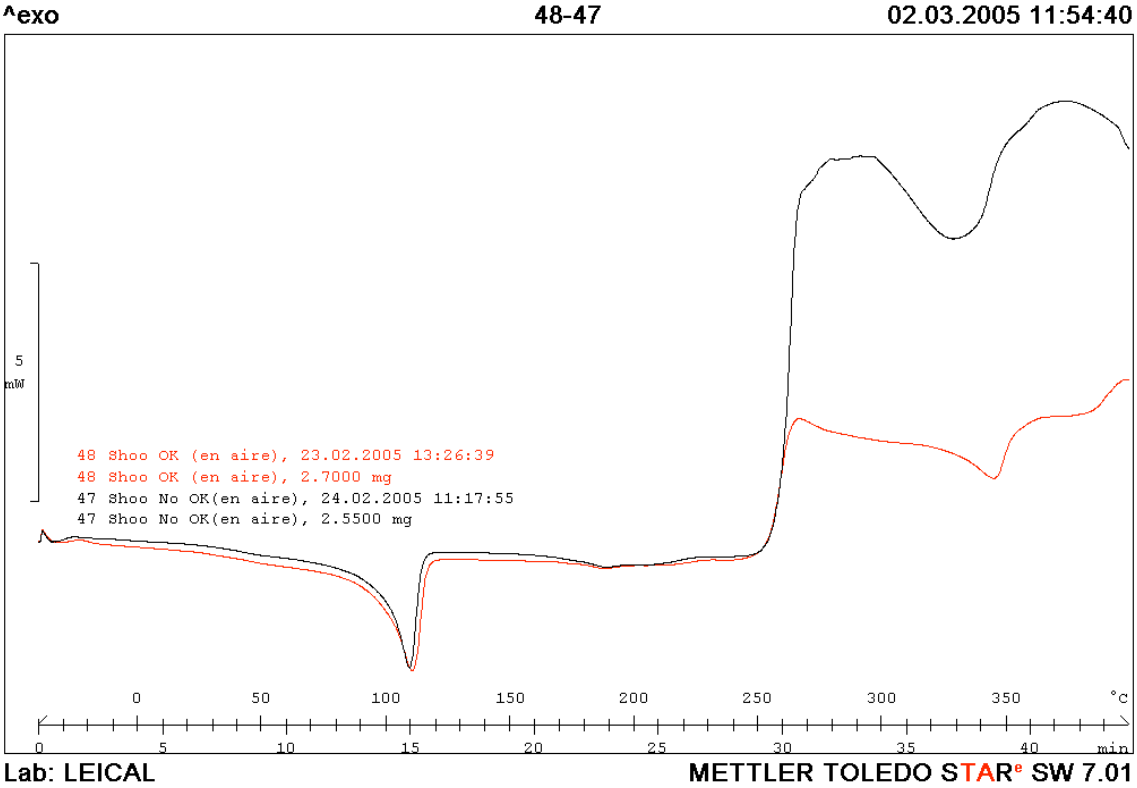


Figura B.5. Termogramas de las muestras 47-No-OK y 48-OK en un ciclo de calentamiento entre -40°C y 400°C para medir la temperatura de descomposición

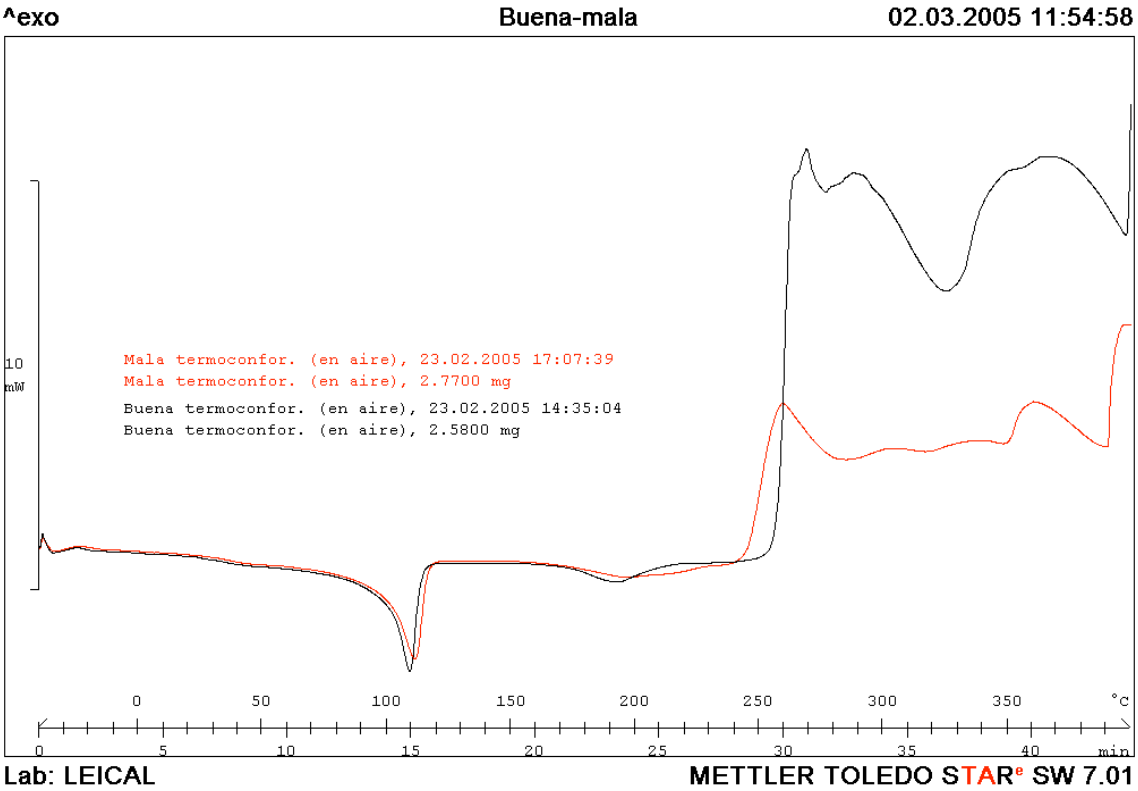


Figura B.6. Termogramas de las muestras Pieza-Defectuosa y Pieza-Buena en un ciclo de calentamiento entre -40°C y 400°C para medir la temperatura de descomposición

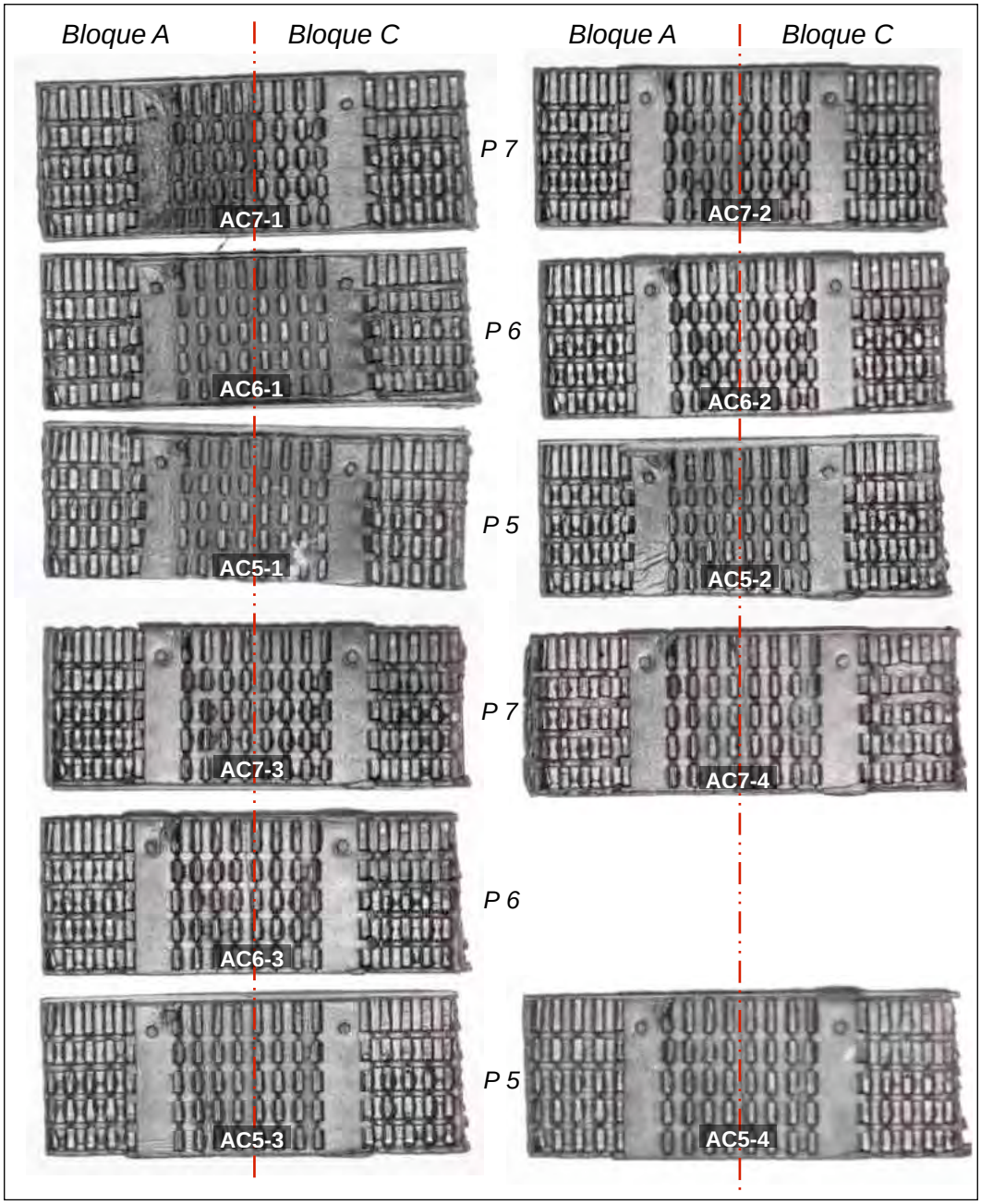


Figura B7. Piezas termoconformadas en horno

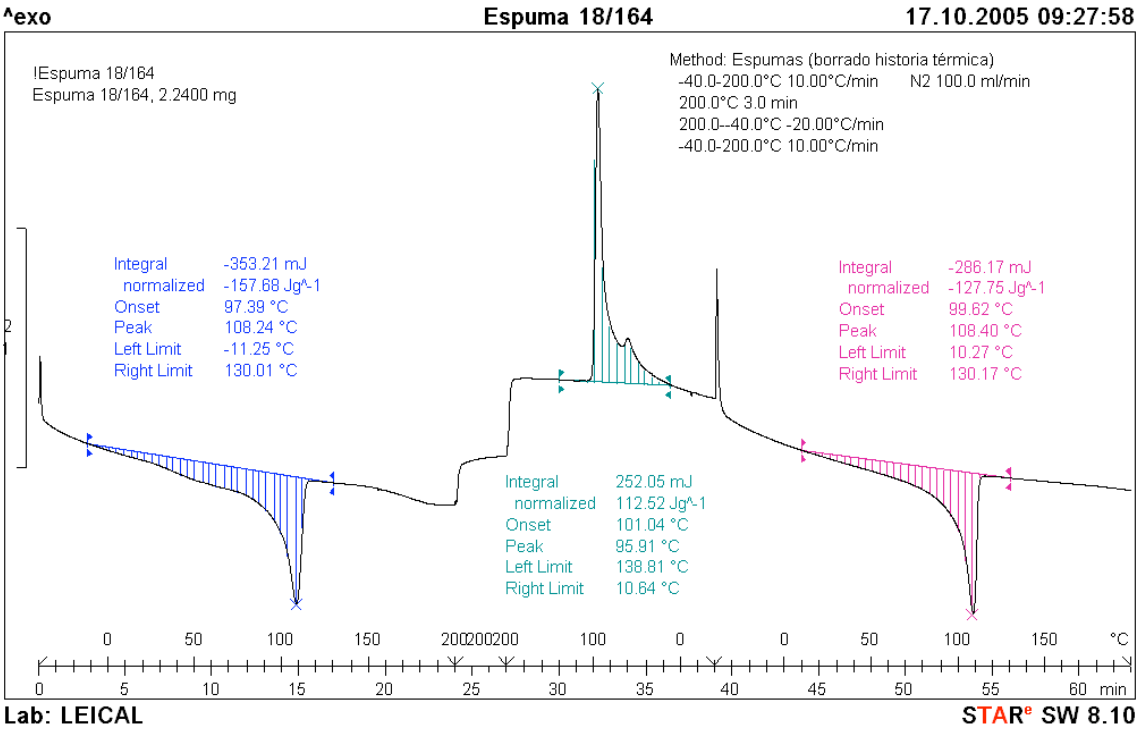


Figura B.8. Termogramas de la muestra 1.8/164 en dos ciclos de calentamiento entre -40°C y 200°C para medir el punto de fusión y la cristalinidad

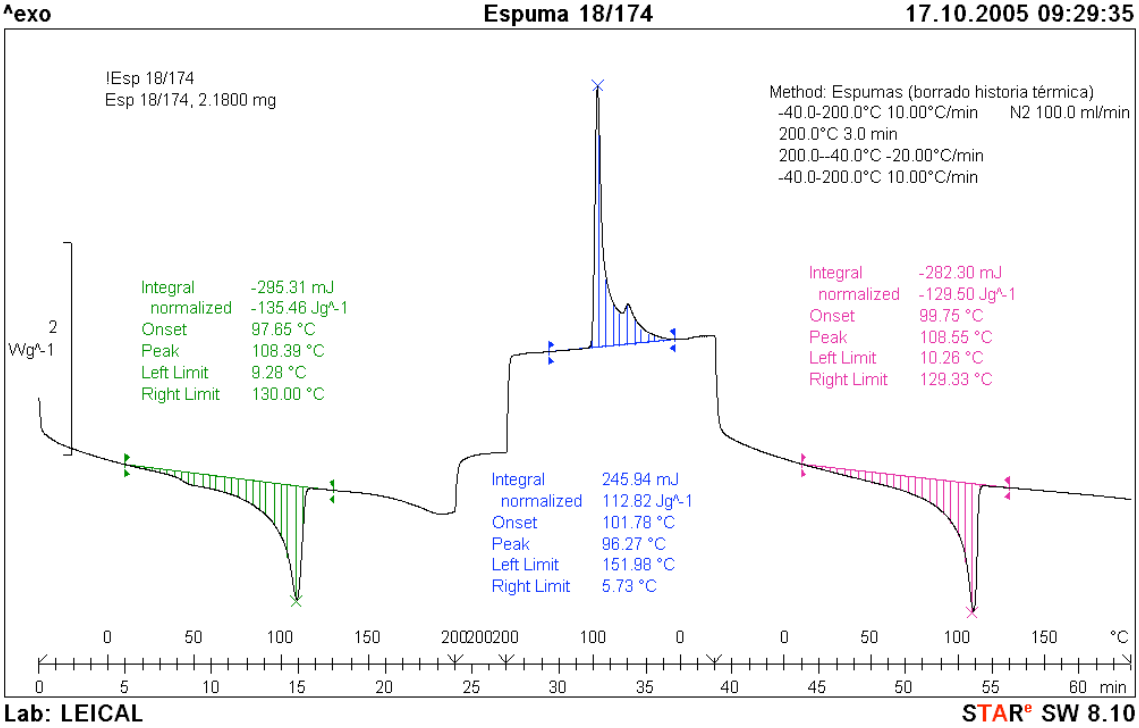


Figura B.9. Termogramas de la muestra 1.8/174 en dos ciclos de calentamiento entre -40°C y 200°C para medir el punto de fusión y la cristalinidad

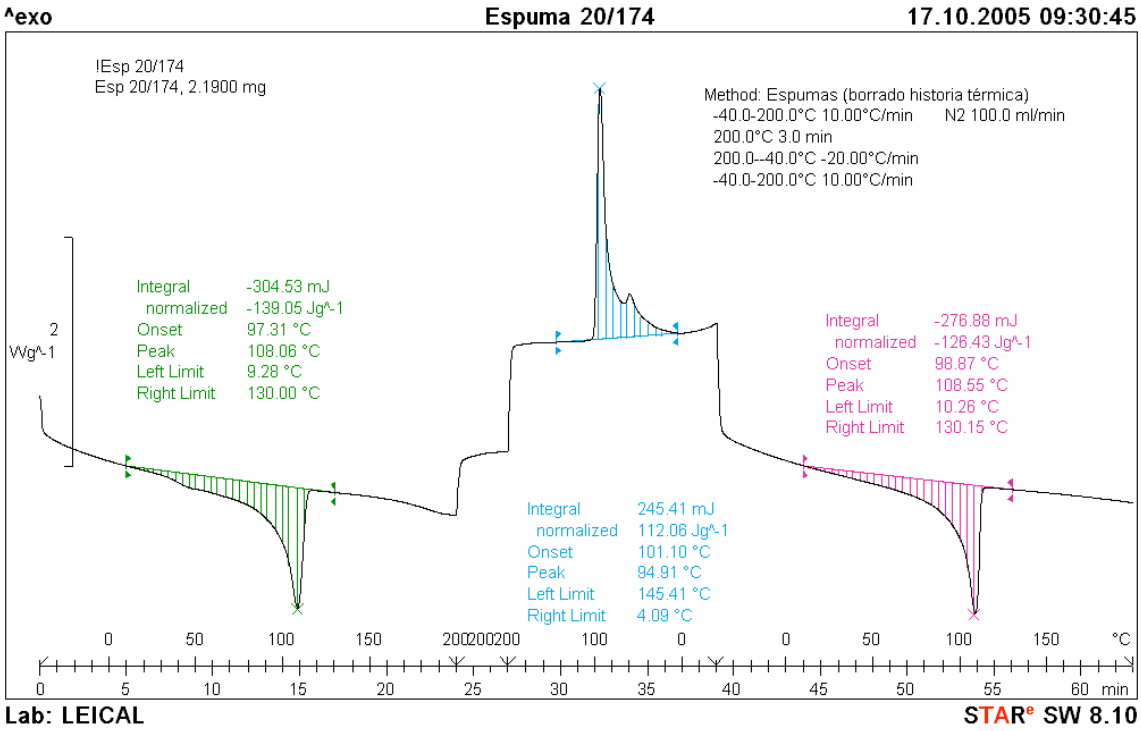


Figura B.10. Termogramas de la muestra 2.0/174 en dos ciclos de calentamiento entre -40°C y 200° C para medir el punto de fusión y la cristalinidad

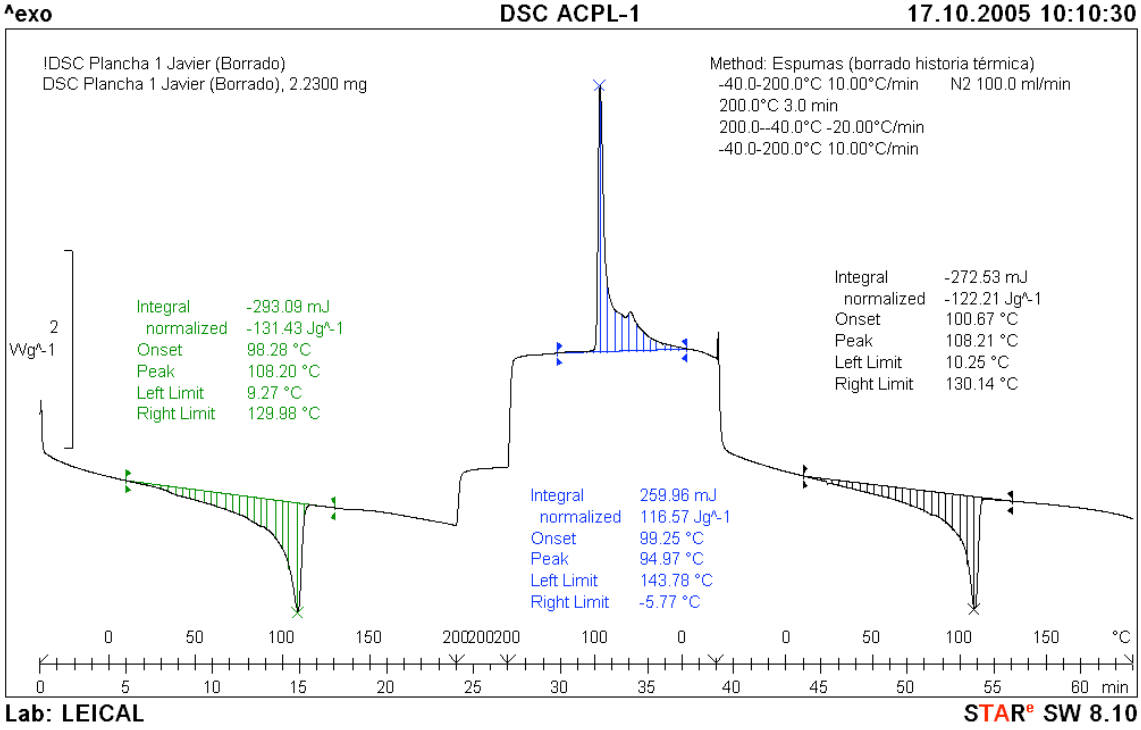


Figura B.11. Termogramas de la muestra AC en dos ciclos de calentamiento entre -40°C y 200°C para medir el punto de fusión y la cristalinidad

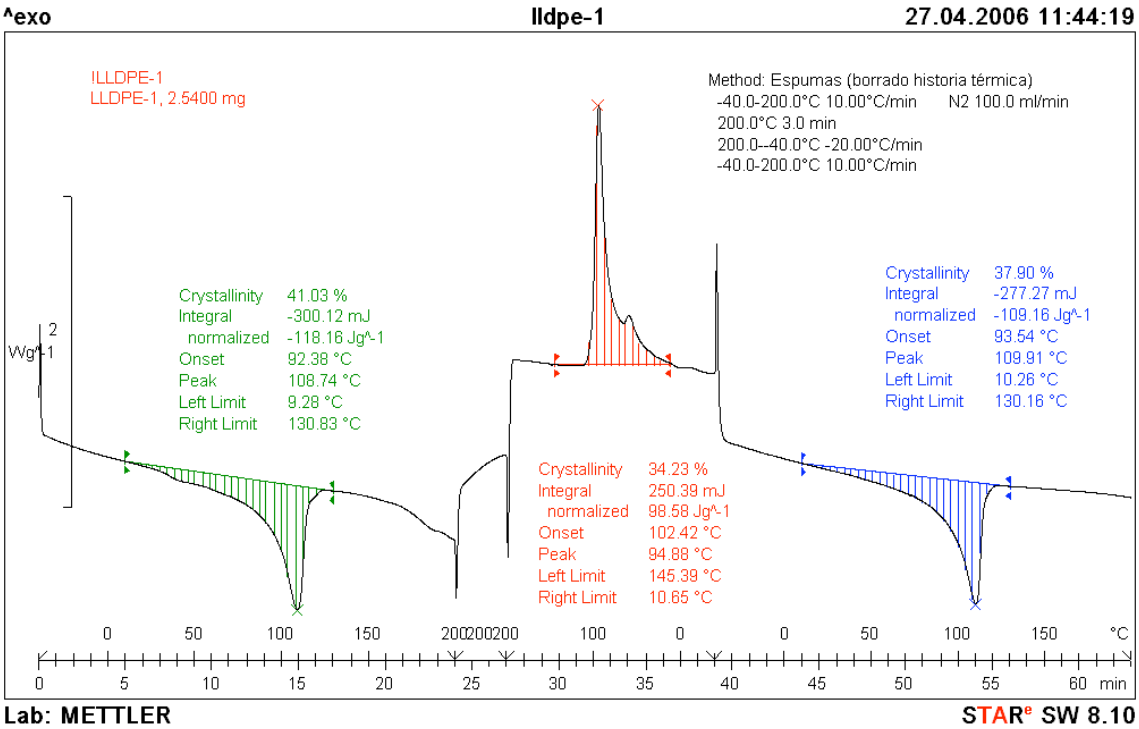


Figura B.12. Termogramas de la muestra LLDPE en dos ciclos de calentamiento entre -40°C y 200° C para medir el punto de fusión y la cristalinidad